

## METORIKA KOAGULACIONIH PROCESA. II. KOAGULACIONI UTJECAJ STRIHNINOVOG NITRATA NA SOLOVE SREBRNOG KLORIDA, BROMIDA I JODIDA IN STATU NASCENDI

J. Herak i B. Težak

Određena je koagulaciona vrijednost strihninovog nitrata za solove srebrnog klorida, bromida i jodida *in statu nascendi*. Koncentracije solova odgovarale su sadržaju od  $2 \times 10^{-4}$  m srebrnog halogenida. Određivanja koagulacije bila su izvršena pomoću tindalometrijskih opažanja u vremenu od 1 minute do nekoliko sati. Grafičkom analizom kinetike koagulacije utvrđena je pomoću kritičnih vremena za koagulaciju kritična koagulaciona koncentracija strihninovog nitrata. Ta koagulaciona vrijednost iznosi za sistem srebrnog klorida  $4 \times 10^{-5}$ , za sistem srebrnog bromida  $1,8 \times 10^{-5}$  i za sistem srebrnog jodida  $3 \times 10^{-5}$  strihninovog nitrata. Obzirom na nisku koncentraciju strihninovog nitrata možemo adsorpciju zanemariti, pa se može uzeti, da je to prava koagulaciona vrijednost.

Koagulaciona vrijednost raznih organskih jona može biti od vrlo velikog interesa za istraživanje koagulacionog mehanizma uopće, kao i za ispitivanje stanja organskih jona u otopini. Poznata je vrlo lijepa serija utjecaja homolognih aminskih soli na koagulaciju arsenovog trisulfida, kao i ispitivanja Freundlichove škole<sup>1)</sup> o primjeni Traube-ovog pravila kod koagulacije i promjene zeta-potencijala na solu željeznog oksida (Goethit-sol). Ti rezultati pokazuju da se koagulaciona vrijednost smanjuje povećanjem organskog koagulacionog jona. Za naše pokušaje, da odredimo arhitekturu metoričkog sloja<sup>2)</sup>, bit će prema tome sistematsko ispitivanje promjene koagulacione vrijednosti sa strukturom organskih jona od vrlo velikog značenja. Takvu seriju počinjamo sa strihninovim jonom, jer je on karakterističan ne samo zbog svoje veličine, već i po tome, što je jedan od rijetkih jednovalentnih jona, koji je sposoban da promijeni naboj sola. Ta sposobnost promjene naboja, kao i vrlo mala koagulaciona vrijednost, koja se spominje u literaturi kao primjer za raznoliko djelovanje raznih jona iste valencije, potaknuli su nas da detaljnije ispitamo djelovanje tog jona na naše solove srebrnih halogenida *in statu nascendi*.

S tim u vezi bit će interesantno spomenuti, da koagulaciona vrijednost baš strihninovog nitrata nije nikako bila u skladu s koagulacionim djelovanjem drugih organskih velikih jona, koje

<sup>1)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, 4. izd., IV Bd., Leipzig 1932, str. 126 i dalje.

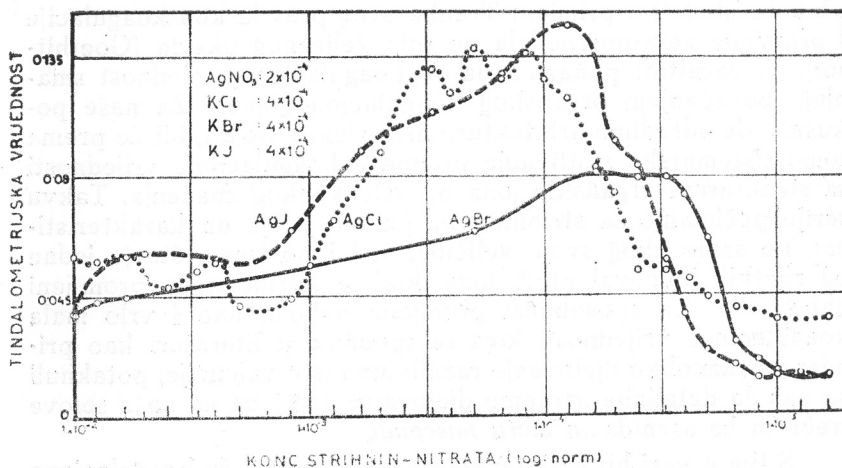
<sup>2)</sup> B. Težak, Z. physikal. Chem., A 190, 257 (1942); A. 191, 270 (1942); A 192, 101 (1943).

Wo. Ostwald uzima za osnovicu svoje diskusije o relaciji između veličine jona i koagulacione vrijednosti<sup>3)</sup>.

Već prema utvrđenoj metodici našeg rada mi smo također ispitali utjecaj i promjene koncentracije stabilizacionog jona ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ) u mediju koagulacije.

#### EKSPERIMENTALNI DIO

*Općenito.* Za proučavanje utjecaja strihninovog jona na koagulaciju srebrnih halogenida, primijenili smo tindalometrijsku metodu<sup>4)</sup>. Za tu smo svrhu najprije pripremili otopine određenih koncentracija, kako reakcionih komponenata ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  i  $\text{KJ}$ ), tako i strihninovog nitrata, pa od tih otopina otpipetirali u jedan niz epruveta (I) određeni broj ml  $\text{AgNO}_3$  i strihninovog nitrata, te po potrebi destilirane vode tako, da je u svakoj epruveti bilo po 5 ml otopine; u drugi niz (II) pipetirali smo određeni broj ml  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ , odnosno  $\text{KJ}$ -otopine i po potrebi destilirane vode, tako da je i u ovom nizu bilo u svakoj epruveti po 5 ml otopine. Broj ml pojedinih otopina izračunali smo s obzirom na koncentraciju, kakvu smo željeli polučiti za pojedine komponente nakon miješanja sadržaja jedne epruvete prvog niza sa sadržajem jedne epruvete drugog niza.

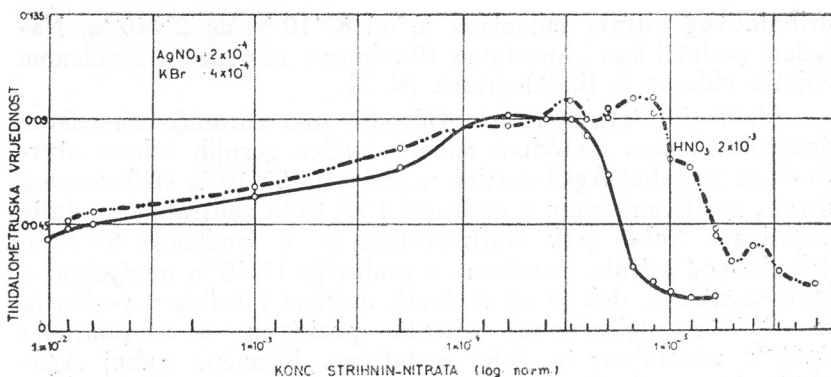


Sl. 1. 10-minutni koncentracijski tindalogrami Ag-halogenida *in statu nascendi* uz razne koncentracije strihninovog nitrata.

Fig. 1. Concentration-tyndallograms of the  $\text{AgCl}$ -,  $\text{AgBr}$ - and  $\text{AgJ}$ -systems in presence of strychnine nitrate, 10 minutes after mixing of reacting components.

<sup>3)</sup> Wo. Ostwald, Kolloid-Z., 85, 34 (1938).

<sup>4)</sup> B. Težak, Z. physikal. Chemie, A 175, 219 (1935).



Sl. 2. Utjecaj HNO<sub>3</sub> na koagulaciju AgBr-sistema sa strihninovim nitratom.  
Fig. 2. Effect of HNO<sub>3</sub> on concentration-tyndalogram of the AgBr-systems in presence of strychnine nitrate.

Miješali smo tako, da smo prelili sadržaj epruvete (II) uz stijenku u epruvetu (I), zatim iz epruvete (I) u epruvetu (II), pa smo to prelijevanje ponovili još pet puta. Miješanje je trajalo oko 20 sekundi.

Pripremljene nizove epruveta držali smo prije i poslije miješanja, kao i za vrijeme mjerenja u termostatu kod 20°C.

Nakon miješanja mjerili smo apsolutna замуćenja Zeissovim tindalometrom u kombinaciji s Pulfrichovim fotometrom u modrom, zelenom i crvenom svijetlu i to u određenim vremenskim razmacima.

**10-minutni koncentracijski tindalogrami.** Pripremili smo niz takvih sistema, kod kojih je od epruvete do epruvete mijenjana koncentracija strihninovog nitrata od  $1 \times 10^{-2}n$  do  $6 \times 10^{-6}n$ , dok je koncentracija reakcionih komponenata bila konstantna (AgNO<sub>3</sub> :  $2 \times 10^{-4}n$ , KCl  $4 \times 10^{-4}n$ , KBr :  $4 \times 10^{-4}n$ , KJ :  $4 \times 10^{-4}n$ ) i nakon miješanja smo mjerili apsolutna 10-minutna замуćenja. Dobivena замуćenja u zelenom svijetlu kao i pripadne koncentracije strihninovog nitrata vide se iz tindalograma (sl. 1), gdje su na apscisu nanesene molarne koncentracije strihninovog nitrata u logaritamskom mjerilu, a na ordinatu замуćenja.

**Utjecaj koncentracije H-jona.** Da bismo utvrdili utjecaj strihninovog jona na koagulaciju srebrnih halogenida uz promijenjenu koncentraciju H-jona, mjerili smo 10-minutna замуćenja sistema AgNO<sub>3</sub> — KBr — strihninov nitrat uz dodatak dušične kiseline. Pri tom je bila konstantna, kako koncentracija reakcionih komponenata (AgNO<sub>3</sub> :  $2 \times 10^{-4}n$ , KBr :  $4 \times 10^{-4}n$ ), tako i koncentracija dušične kiseline (HNO<sub>3</sub> :  $2 \times 10^{-3}n$ ), a koncentracija

strijninovog nitrata mijenjana je od  $8 \times 10^{-3}n$  do  $2 \times 10^{-6}n$ . Navedeni podatci kao i apsolutna 10-minutna zamućenja u zelenom svijetlu vide se iz tindalograma (sl. 2).

*Elektroforetska opažanja.* Odredili smo ultramikroskopskom elektroforetskom metodom naboje čestica gornjih solova utvrdivši, da je naboj AgCl-čestica u području  $5 \times 10^{-3}n$  strijninovog nitrata pozitivan, zatim u području  $1,2 \times 10^{-3}n$  neutralan, pa dalje negativan. Naboj pak AgBr-čestica je u području  $6 \times 10^{-3}n$  strijninovog nitrata pozitivan, u području  $1 \times 10^{-3}n$  neutralan, a dalje negativan, dok je uz dodatak dušične kiseline u području do  $1 \times 10^{-3}n$  strijninovog nitrata pozitivan, a u području  $2 \times 10^{-4}n$  neutralan, te dalje negativan. Konačno naboj AgJ-čestica je u području  $1 \times 10^{-3}n$  strijninovog nitrata pozitivan, a u području  $6 \times 10^{-4}n$  neutralan i dalje negativan.

*Vremenski tindalogrami.* U cilju utvrđivanja utjecaja strijninovih jona na brzinu koagulacije solova srebrnih halogenida mjerili smo apsolutna zamućenja u vremenskim razmacima, koji se vide iz slike 3, 4 i 5, gdje su na apscisu nanešene minute u logaritamskom mjerilu, a na ordinatu pripadna apsolutna zamućenja. Što se tiče koncentracija, one su bile kako slijedi:

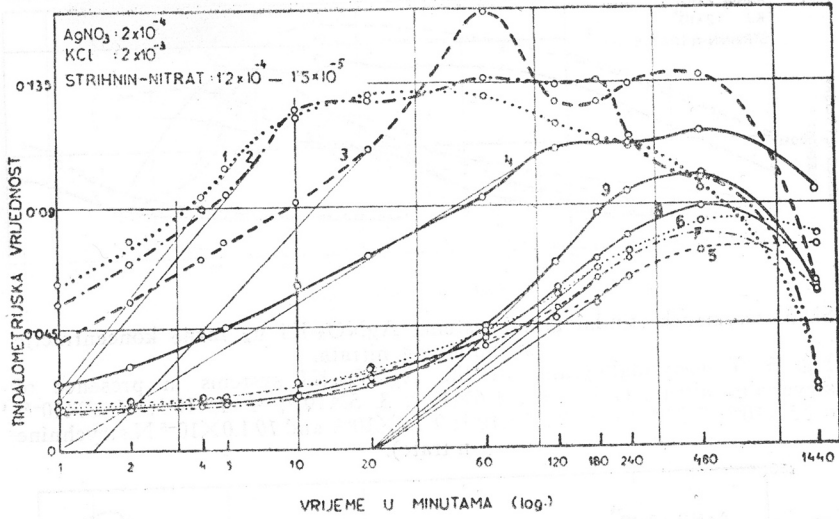
Sistem srebrni klorid (AgNO<sub>3</sub> — KCl — strijninov nitrat). Koncentracija reakcionih komponenata bila je konstantna (AgNO<sub>3</sub> :  $2 \times 10^{-4}n$ , KCl :  $2 \times 10^{-3}n$ ), a koncentracija strijninovog nitrata: (1)  $1,2 \times 10^{-4}n$ , (2)  $1 \times 10^{-4}n$ , (3)  $8 \times 10^{-5}n$ , (4)  $6 \times 10^{-5}n$ , (5)  $4 \times 10^{-5}n$ , (6)  $3 \times 10^{-5}n$ , (7)  $2,5 \times 10^{-5}n$ , (8)  $2 \times 10^{-5}n$  i (9)  $1,5 \times 10^{-5}n$  (sl. 3).

Sistem srebrni bromid (AgNO<sub>3</sub> — KBr — strijninov nitrat). Koncentracija AgNO<sub>3</sub> :  $2 \times 10^{-4}n$ , KBr :  $2 \times 10^{-3}n$ , a strijninovog nitrata: (1)  $8 \times 10^{-5}n$ , (2)  $6 \times 10^{-5}n$ , (3)  $5 \times 10^{-5}n$ , (4)  $4 \times 10^{-5}n$ , (5)  $3 \times 10^{-5}n$ , (6)  $2,5 \times 10^{-5}n$ , (7)  $2 \times 10^{-5}n$ , (8)  $1,5 \times 10^{-5}n$ , (9)  $1,2 \times 10^{-5}n$  i (10)  $1 \times 10^{-5}n$  (sl. 4).

Sistem srebrni jodid (AgNO<sub>3</sub> — KJ — strijninov nitrat). Koncentracija AgNO<sub>3</sub> :  $2 \times 10^{-4}n$ , KJ :  $2 \times 10^{-3}n$ , a strijninovog nitrata: (1)  $8 \times 10^{-5}n$ , (2)  $6 \times 10^{-5}n$ , (3)  $5 \times 10^{-5}n$ , (4)  $4 \times 10^{-5}n$ , (5)  $3 \times 10^{-5}n$ , (6)  $2,5 \times 10^{-5}n$ , (7)  $2 \times 10^{-5}n$ , (8)  $1,5 \times 10^{-5}n$ , (9)  $1,2 \times 10^{-5}n$  i (10)  $1 \times 10^{-5}n$  (sl. 5).

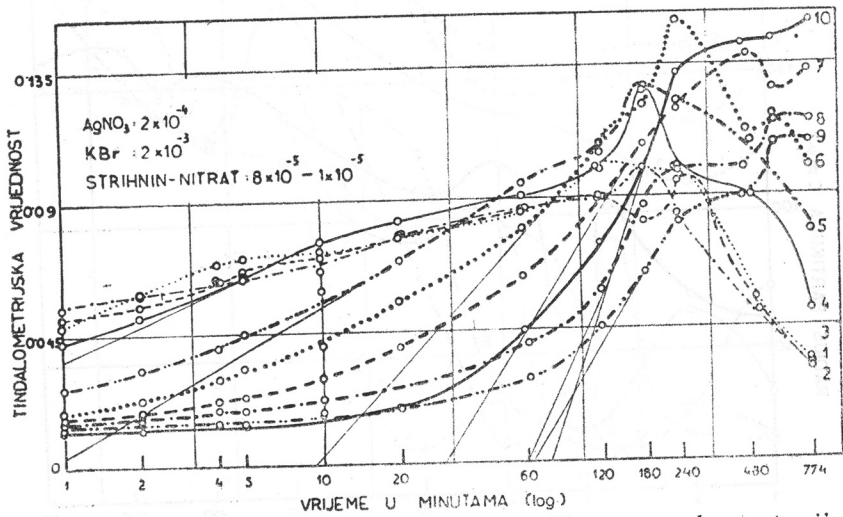
Apsolutna zamućenja gornjih sistema mjerena su u modrom, zelenom i crvenom spektralnom području u cilju dobivanja kako vremenskih tindalograma (sl. 3, 4 i 5), tako i disperzoidograma<sup>5)</sup>, od kojih iznosimo samo disperzoidograme sistema AgNO<sub>3</sub> — KCl — strijninov nitrat. Te disperzoidograme prikazuje nam

<sup>5)</sup> B. Težak, Z. physikal. Chemie, A 175, 219 (1935); Kolloid-Z., 74, 16 (1936).



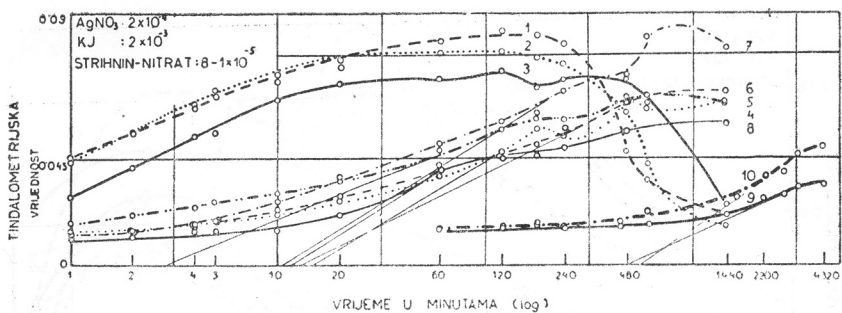
Sl. 3. Vremenski tindalogrami sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KCl}$  uz razne koncentracije strihninovog nitrata.

Fig. 3. Time-tyndallograms of the  $\text{AgNO}_3\text{-KCl}$  systems in presence of strychnine nitrate (1  $1.2 \times 10^{-4}$ ; 2  $1.0 \times 10^{-4}$ ; 3  $8 \times 10^{-5}$ ; 4  $6 \times 10^{-5}$ ; 5  $4 \times 10^{-5}$ ; 6  $3 \times 10^{-5}$ ; 7  $2.7 \times 10^{-5}$ ; 8  $2.0 \times 10^{-5}$ ; 9  $1.5 \times 10^{-5}$  and 10  $1.0 \times 10^{-5}$  N strychnine nitrate).



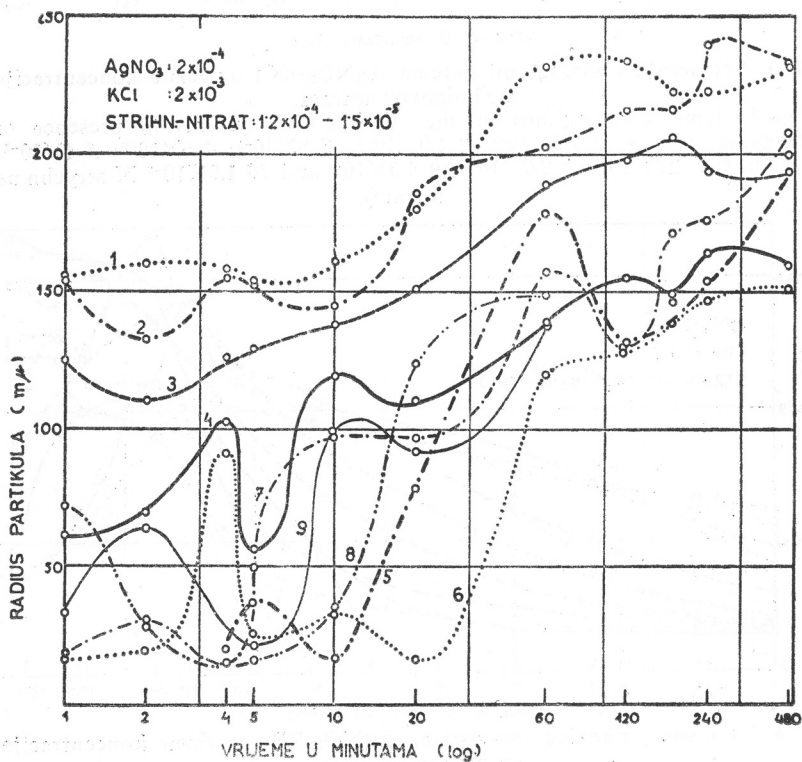
Sl. 4. Vremenski tindalogrami sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$  uz razne koncentracije strihninovog nitrata.

Fig. 4. Time-tyndallograms of the  $\text{AgNO}_3\text{-KBr}$  system in presence of strychnine nitrate (1  $8 \times 10^{-5}$ ; 2  $6 \times 10^{-5}$ ; 3  $5 \times 10^{-5}$ ; 4  $4 \times 10^{-5}$ ; 5  $3 \times 10^{-5}$ ; 6  $2.5 \times 10^{-5}$ ; 7  $2.0 \times 10^{-5}$ ; 8  $1.5 \times 10^{-5}$ ; 9  $1.2 \times 10^{-5}$  and 10  $1.0 \times 10^{-5}$  N strychnine nitrate).



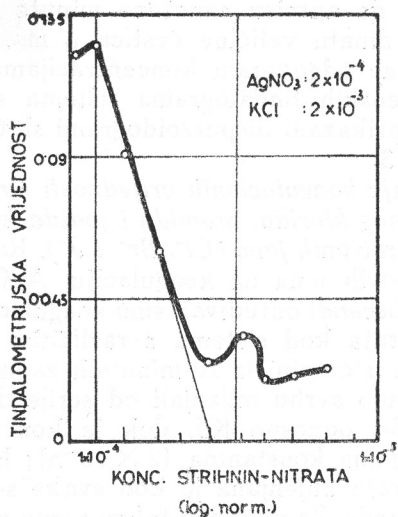
Sl. 5. Vremenski tindalogrami sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KJ}$  uz razne koncentracije strychninovog nitrata.

Fig. 5. Time-tyndallograms of the  $\text{AgNO}_3\text{-KJ}$  systems in presence of strychnine nitrate ( $1\ 8 \times 10^{-5}$ ;  $2\ 6 \times 10^{-5}$ ;  $3\ 5 \times 10^{-5}$ ;  $4\ 4 \times 10^{-5}$ ;  $5\ 3 \times 10^{-5}$ ;  $6\ 2.5 \times 10^{-5}$ ;  $7\ 2.0 \times 10^{-5}$ ;  $8\ 1.5 \times 10^{-5}$ ;  $9\ 1.2 \times 10^{-5}$  and  $10\ 1.0 \times 10^{-5}$  N strychnine nitrate).



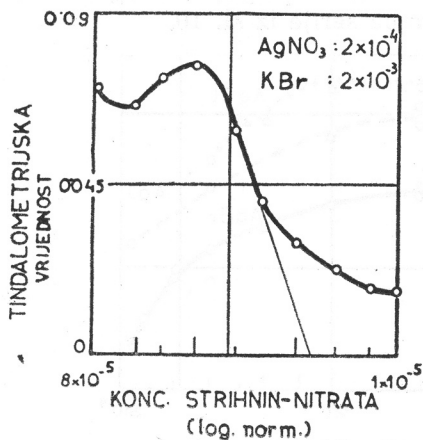
Sl. 6. Vremenski disperzoidogrami sistema  $\text{AgNO}_3\text{-KCl}$  uz razne koncentracije strychninovog nitrata (isti sistemi kao na sl.3).

Fig. 6. Time-dispersoidograms of the  $\text{AgNO}_3\text{-KCl}$  systems in presence of strychnine nitrate (the same systems as in fig. 3).



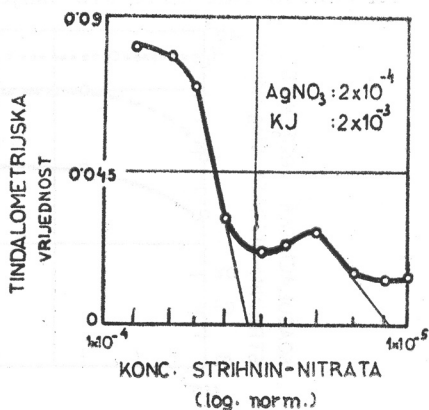
Sl. 7. Koncentracijski tindalogram  $\text{AgNO}_3$ -KCl sistema uz strihninov nitrat 10 minuta nakon miješanja reakcionih komponenata.

Fig. 7. Concentration-tyndallogram of  $\text{AgNO}_3$ -KCl-strychnine nitrate systems 10 minutes after mixing of reacting components.



Sl. 8. Koncentracijski tindalogram  $\text{AgNO}_3$ -KBr sistema uz strihninov nitrat 10 minuta nakon miješanja reakcionih komponenata.

Fig. 8. Concentration-tyndallogram of  $\text{AgNO}_3$ -KBr-strychnine nitrate systems 10 minutes after mixing of reacting components.

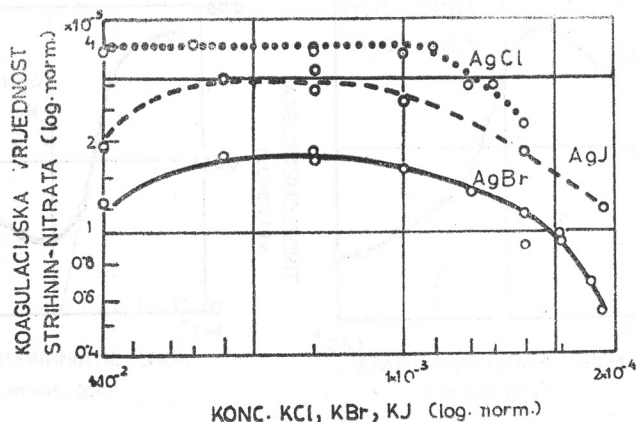


Sl. 9. Koncentracijski tindalogram  $\text{AgNO}_3$ -KJ sistema uz strihninov nitrat 10 minuta nakon miješanja reakcionih komponenata.

Fig. 9. Concentration-tyndallogram of  $\text{AgNO}_3$ -KJ-strychnine nitrate systems 10 minutes after mixing of reacting components.

slika 6, gdje su na apscisu nanešene minute u logaritamskom mjerilu, a na ordinatu veličine čestica u  $\mu$ . Što se pak tiče koncentracija, one odgovaraju koncentracijama, koje su navedene kod vremenskih tindalograma sistema srebrnog klorida, te prema tome prikazani disperzoidogrami sl. 6 odgovaraju tindalogramima sl. 3.

*Uspoređivanje koagulacionih vrijednosti strihninovog nitrata za sisteme srebrnog klorida, bromida i jodida kod različitih koncentracija stabilizacionih jona ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $J^-$ ).* Radi uspoređivanja utjecaja strihninovih jona na koagulaciju  $AgCl$ ,  $AgBr$  i  $AgJ$ -solova *in statu nascendi* određivali smo koagulacione vrijednosti<sup>9)</sup> strihninovog nitrata kod sistema s različitim koncentracijama halogenskih jona u otopini iz 10-minutnih zamućenja u zelenom svijetlu. Za tu smo svrhu mijenjali od serije do serije koncentraciju  $KCl$ ,  $KBr$ , odnosno  $KJ$ , dok je koncentracija  $AgNO_3$  bila u svim serijama konstantna ( $2 \times 10^{-4}n$ ); koncentracija pak strihninovog nitrata mijenjana je kod svake serije u kritičnom području koagulacije. Za po jednu takvu seriju sistema  $AgNO_3 - KCl -$  strihninov nitrat,  $AgNO_3 - KBr -$  strihninov nitrat i  $AgNO_3 - KJ -$  strihninov nitrat vide se podaci i dobiveni rezultati iz sl. 7, 8 i 9, gdje su na apscisu nanešene koncentracije strihninovog nitrata, a na ordinatu pripadna apsolutna zamućenja. Koncentracije pak  $KCl$ ,  $KBr$  i  $KJ$ , te pripadne koagulacione vrijednosti vide se za sve izmjerene serije iz sl. 10.



Sl. 10. Koagulacione vrijednosti strihninovog nitrata za  $AgCl$ -,  $AgBr$ - i  $AgJ$ -sisteme *in statu nascendi* u ovisnosti o koncentraciji stabilizacionog jona.

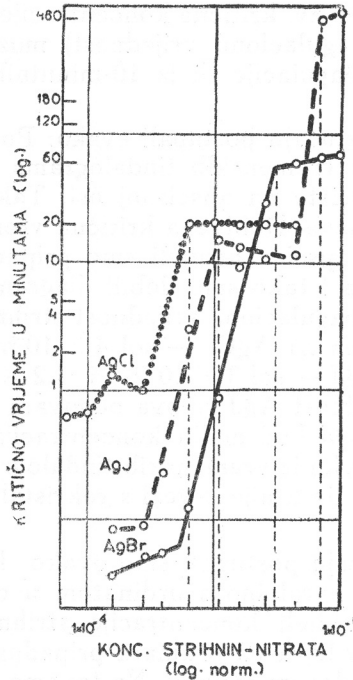
Fig. 10. Coagulation values of strychnine nitrate as related to the concentration of stabilizing ion  $Ag$ -halogenides *in statu nascendi*.

<sup>9)</sup> B. Težak, E. Matijević i K. Schulz Arhiv kem. 20, 1 (1949).



## DISKUSIJA

Iz podataka, koje smo naveli u poglavljima »10-minutni koncentracioni tindalogrami« i »Utjecaj koncentracije H-jona« očito je, da bi solovi Ag-halogenida morali biti negativno nabijeni, pošto su eksperimentalni uvjeti bili tako udešeni, da je KCl, KBr, odnosno KJ bio u suvišku u odnosu prema  $\text{AgNO}_3$ . Međutim prema rezultatima navedenim u poglavljju »Elektroforetska opažanja« vidimo, da je naboj solova Ag-halogenida na-



Sl. 11. Promjene kritičnih vremena koagulacije s koncentracijom strihninovitog nitrata za sisteme Ag-halogenida *in statu nascendi*.

Fig. 11. Variations of critical coagulation time (taken from time-tyndallograms of Figs. 3, 4 and 5) with concentration of strychnine nitrate.

ših sistema u određenom području koncentracije strihninovitog nitrata pozitivan. Znači, da je došlo do promjene naboja (Umladung<sup>7)</sup>), a ta je promjena posljedica adsorpcije pozitivnog strihninovitog jona na primarno negativnim česticama Ag-halogenida. Zbog promjene naboja solova Ag-halogenida spriječena je brza koagulacija, što se jasno vidi iz slike 1 i 2, gdje su relativna za-

<sup>7)</sup> H. R. Kruyt u. S. A. Troelstra, Kolloid-Beih., 54, 262 (1943).

mućenja u području promijenjenog naboja solova znatno manja, nego u daljnjem dijelu koncentracionog maksimuma<sup>8)</sup>.

Povećanje koncentracije H-jona ne uzrokuje u biti promjenu karaktera koncentracionog maksimuma, nego ga samo pomakne prema manjim koncentracijama strihninovog nitrata.

Brzina i karakter taloženja vidi se kako iz vremenskih tindalograma (sl. 3, 4 i 5), tako i iz vremenskih disperzoidograma (sl. 6). U oba je slučaja jasno izražen skok obzirom na brzinu taloženja (gornja i donja grupa krivulja).

Ekstrapolaciju t. zv. kritične koncentracije strihninovog jona za koagulaciju (koagulacionu vrijednost) možemo izvesti analizom kinetike koagulacije ili iz 10-minutnih koncentracionih tindalograma.

U prvom smo slučaju postupali ovako: Povukli smo na najstrmiji dio krivulja vremenskih tindalograma tangente i na taj način dobili presjecište na apscisnoj osi. Takva presjecišta su t. zv. kritična vremena. Dobivena kritična vremena nanijeli smo na ordinatu, a na apscisu nanijeli smo pripadne koncentracije strihninovog nitrata i tako smo dobili diagram (sl. 11), u kome je jasno izražena koagulaciona vrijednost strihninovog jona, koja je u našim prilikama za AgCl — sol  $4 \times 10^{-5}n$ , za AgBr — sol  $1,8 \times 10^{-5}n$ , a za AgJ — sol  $3 \times 10^{-5}n$  i  $1,2 \times 10^{-5}n$ . Posljednja koagulaciona vrijednost AgJ solova odgovara vrlo sporom procesu stvaranja taloga kod malih koncentracija strihninovog nitrata, što se lijepo vidi iz vremenskih tindalograma sl. 5 (krivulje 9 i 10), i pitanje je, da li nije u vezi s rekristalizacijom ili nekim sličnim procesom.

U drugom slučaju postupali smo ovako: Presjekli smo krivulje (sl. 3, 4 i 5) paralelno s ordinatom u desetoj minuti, pa smo na apscisu nanijeli koncentracije strihninovog nitrata u logaritamskom mjerilu, a na ordinatu pripadna apsolutna zamućenja dobivena u zelenom svijetlu. Na taj smo način dobili t. zv. koncentracione tindalograme (sl. 7, 8 i 9), u kojima smo povukli tangente na najstrmiji dio krivulja, pa smo time dobili u presjecištu s apscisnom osi kritičnu koncentraciju<sup>9)</sup> strihninovog nitrata za koagulaciju.

Pošto se dobivene vrijednosti na oba opisana načina podudaraju, mogli smo primijeniti kod daljnjih istraživanja bilo koji od njih. Mi smo se poslužili drugim načinom i to u cilju uspoređivanja utjecaja strihninovog jona na koagulaciju AgCl, AgBr i AgJ-solova, pa smo tako i dobili diagram prikazan na sl. 10.

<sup>8)</sup> B. Težak, Arhiv kem., 19, 19 (1947).

<sup>9)</sup> B. Težak, Z. physikal. Chemie., A 191, 270 (1942).

U tom su diagramu na apscisu nanešene koncentracije KCl, KBr i KJ, a na ordinatu pripadne koagulacione vrijednosti. Iz njega se vidi, da se strihninov jon ponaša kao jednovalentni jon<sup>10</sup>), pošto se povećanjem koncentracije stabilizacionog jona (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> i J<sup>-</sup>) povećava i koagulaciona vrijednost strihninovog jona do stanovite granice, kad se ta vrijednost skoro ne mijenja promjenom koncentracije stabilizacionog jona u otopini.

Redosljed promjena kod raznih srebrnih halogenida ne podudara se s rezultatima, koji su dobiveni pod običnim prilikama za jednostavne protujone (na pr. K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> i dr.)<sup>10</sup>). Zbog čega nastaje ta razlika ne može se za sada ništa kazati, nego samo napomenuti, da je to različito ponašanje vjerojatno u vezi s djelovanjem vrlo velikog i posebno građenog strihninovog jona, kao protujona, s različno raspoređenim adsorbiranim stabilizacionim jonima na površinama srebrnog klorida, bromida i jodida.

Što se tiče koagulacione vrijednosti strihninovog nitrata, koja je, kako se vidi iz dijagrama (sl. 10) mnogo niža od koagulacione vrijednosti jednostavnih jednovalentnih jona, može se reći, da je ona vjerojatno u vezi s posebnim oblikom i vlastitom rotacijom strihninovog jona s jedne strane, a adsorpcijskim i asocijacionim momentima s druge strane. Da strihninov jon, premda jednovalentni koagulacioni jon, pokazuje približno jednaku koagulacionu vrijednost kao dvovalentni pozitivni jon, pokazuju i podaci iz kemijsko-koloidne literature<sup>11</sup>). No zašto je koagulaciono djelovanje strihninovog jona skoro veće od djelovanja običnih trovalentnih jona, što slijedi iz naših rezultata, to se za sada ne može objasniti. To će biti moguće tek nakon sistematskog istraživanja koagulacionog djelovanja drugih organskih spojeva.

Što se tiče koagulacione vrijednosti strihninovog jona uopće, držimo, da su naše vrijednosti prave. Kako smo mi naime radili, za razliku od drugih autora, s vrlo malim koncentracijama sola, adsorpcijski se efekti mogu zanemariti, pa se iz takvih mjerenja može dobiti neka apsolutna koagulaciona vrijednost. Grafička analiza kinetike koagulacije daje nam kod toga sasvim realnu podlogu za spomenuti zaključak. Sama pak koagulaciona vrijednost upućivala bi na to, da se ovdje radi o jonu sa promjerom od oko 24 Å, dok je veličina strihninovog jona vjerojatno dosta manja. Tu bi razliku mogli pripisati ili adsorbilitetu ili utjecaju

<sup>10</sup>) B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, Arhiv kem., 20, 1 (1948).

<sup>11</sup>) H. Freundlich, Z. physikal. Chem., 79, 407 (1912); W. Ostwald, Kolloid-Z., 26, 69 (1920).

vlastite rotacije i vlastite difuzije, te prema tome udjelu tro-  
mosti kod Brownovog gibanja jona u odnosu na elektro-  
statski potencijal, kojega predstavljaju stabilizacioni joni raspo-  
ređeni na površini čestica sola. No o tome je još prerano stva-  
rati neke određene zaključke.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT  
PRIRODOSLOVNI FAKULTET  
ZAGREB

Primljeno 4. veljače 1950.

## ABSTRACT

### Methorics of the Coagulating Processes. II. The Coagulating Influence of Strychnine Nitrate on Sols of Silver Chloride, Bromide and Iodide *in statu nascendi*

by

J. Herak and B. Težak

In order to investigate the influence exerted by the strychnine ion on the coagulation of silver halides the turbidities of the formed sols were measured by means of a Zeiss Tyndallometer in combination with a Pulfrich Photometer.

From the turbidities after 10 minutes measured in the green light and the correspondent concentrations of strychnine nitrate, 10-minutes concentration tyndallograms of the system  $\text{AgNO}_3$  — potassium halide — strychnine nitrate, and  $\text{AgNO}_3$  — potassium bromide —  $\text{HNO}_3$  — strychnine nitrate were obtained (Fig. 1 and 2), which show that an increase of the concentration of the H-ion does not cause a change in the character of the concentration maximum, but only shifts it towards lower concentrations of the strychnine nitrate.

By means of cataphoresis a change in the negative electric charge of the silver halides in the systems mentioned above has been established for concentrations of about  $1 \cdot 10^{-3}$  N strychnine nitrate, thus preventing a rapid coagulation, as can be seen in Fig. 1 and 2. This change is caused by the adsorption of the strychnine ion on the particles of the silver halides.

The velocity and the character of the precipitation in the system  $\text{AgNO}_3$  — potassium halide — strychnine nitrate is shown in the time tyndallograms (Figs. 3—5) and time dispersoidograms (Fig. 6).

In order to make a comparison between the influence of the strychnine ion on the coagulation of the silver halide sols *in statu nascendi* possible, it was necessary to determine the coagulating value of the strychnine ion. It has been shown that those values can be obtained through an analysis either of the kinetics of the coagulation (Figs. 3—5 and 11) or of the 10-minutes concentration tyndallograms (Figs. 7—9). By using the second method the diagram shown in Fig. 10 has been obtained. From it can be seen that the strychnine ion behaves as a monovalent ion, but that its coagulating value surpasses the values for simple trivalent ions. At the same time it has been noticed that the sequence of changes for the dif-

ferent silver halides does not agree with the results obtained while using simple counter-ions (as for instance potassium-ion, sodium ion and other similar ions).

The observed discrepancies are probably due to the size, particular shape and its own rotation of the strychnine ion, as well as to adsorption and association moments. But any definite conclusions in this respect could be drawn only after the coagulating effects of other organic compounds have been studied.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE ZAGREB (CROATIA)

[Received, February 4, 1950]