

ELEKTROLITNA KOAGULACIJA SREBRNIH HALOGENIDA I WO. OSTWALD-OVA TEORIJA KOEFICIJENATA AKTIVITETA

B. Težak, E. Matijević i K. Schulz

Na temelju eksperimentalnih rezultata koagulacije srebrnog klorida, bromida i jodida in statu nascendi analizirano je značenje koeficijenata aktiviteta dominantnog jona za koagulaciju. Ispitani su sistemi srebrni nitrat — klorovodična ili bromovodična kiselina ili smjesa kalijeva jodida i dušične kiseline uz dodatak kalijeva, barijeva, ili lantanova nitrata. Kod toga bila je u pojedinim serijama koncentracija srebrnog nitrata konstantna ($1 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ ili $5 \cdot 10^{-4}$ n), dok se koncentracija halogenih jona postepeno mijenjala između ekvivalentne koncentracije srebrnog jona pa sve do $1 \cdot 10^{-2}$ n. Koagulacija je mjerena tindalometrijski pomoću Zeiss-ovog tindalometra u kombinaciji s Pulfrich-ovim fotometrom. Kritične koncentracije (vrijednosti koagulacije za pojedine protujone) su dobivene ekstrapolacijom desetminutne taložne krivulje na nul-mutnoću. Iz tako dobivenih vrijednosti koagulacije izračunati su koeficijenti aktiviteta te je njihovo značenje diskutirano sa stanovišta kritičnih konfiguracija stabilizacionih i koagulacionih jona u statističkoj raspodjeli graničnog sloja. Za kritiku teorije koeficijenata aktiviteta iskorišteni su argumenti, koje je iznio Wo. Ostwald u svojoj interpretaciji Burton-ovog pravila. Istaknuto je značenje eksperimentalnih rezultata kod solova raznih naboja i vrlo malih koncentracija za funkciju koeficijenata aktiviteta, kao i za teoriju koagulacionog mehanizma uopće.

Uvod

S obzirom na koagulaciju liofobnih koloidnih sistema postoji čitav niz teorija, koje su nastojale tumačiti utjecaj neutralnih elektrolita. Stožerne i najkritičnije točke svih tih teorija su tumačenja: (1) Schulze-Hardy-evog i (2) Burton-ovog pravila. Schulze-Hardy-evo pravilo utvrđuje: a) da je za koagulaciju sola s elektrolitima efektivan onaj jon, koji ima naboj suprotnog predznaka od naboja koloidne čestice i b) da se vrijednost koagulacije efektivnog jona znatno povećava s povećanjem njegove valencije. Burton-ovo pravilo pak kaže, da se povećanjem koncentracije sola vrijednost koagulacije za jednovalentne jone smanjuje, za trovalentne povećava, dok se za dvovalentne gotovo ne mijenja. Kod toga je

vrijednost koagulacije ona kritična koncentracija elektrolita, koja izaziva koagulaciju. Prvo pravilo se dakle odnosi na dominantni utjecaj valencije protujona, a drugo na karakterističnu promjenu vrijednosti koagulacije raznovalentnih protujona kod sistematske promjene koncentracije sola. Prema tome i u jednom i u drugom slučaju mi vidimo, da je valencija protujona temeljni faktor, kojega moramo na jedinstven način obuhvatiti svakom teorijom koagulacije liofobnih solova.

Ipak, moramo naglasiti, da kod Burton-ovog pravila imamo mogućnost primjene i drugih efekata. Tako Kruyt uzima za tumačenje Burton-ovog pravila kod sistematskog razređivanja sola: a) da je kod manjeg broja koloidnih čestica potrebno manje elektrolita za koagulaciju, ili b) da je kod smanjene vjerojatnosti sudara potrebno više elektrolita, pa da se postigne potrebna vjerojatnost adhezije kao prije razređivanja; prevladavanje dakle jedne ili druge tendencije određuje efekt koncentracije sola. Tu imamo, prema tome, utjecaj tzv. stereometrijskih faktora. Weiser opet tumači Burton-ovo pravilo kao rezultat razne adsorpcije protujona i popratnih jona. S druge strane, sasvim izvan dosadašnjih tumačenja stoji naš nalaz, kako to objavljujemo na drugom mjestu¹⁾, da imamo stanoviti efekt analogan Burton-ovom pravilu i bez povećanja koncentracije sola, naime, sa samim smanjenjem koncentracije stabilizacionog jona u mediju, gdje se zbiva koagulacija.

Sigurno su sva ta opažanja i tumačenja mnogo puta u prividnoj ili pravoj suprotnosti, a kako se odnose na jednake sisteme, potrebno ih je međusobno uskladiti. Valja razviti predodžbe, koje će nam omogućiti, da obuhvatimo sve značajne momente i da ih povežemo u jednu cjelinu. Zato bismo mi ovdje željeli izložiti naše stanovište s obzirom na vezu između adsorpcije i vrijednosti koagulacije i to na podlozi teorije W o. Ostwald-a, koja — s jedne strane — čini najpogodniju osnovicu za zajedničku diskusiju koagulacionih i adsorpcionih elemenata, dok — s druge strane — baš na tom području pokazuje bitne razlike prema našoj teoriji kritičnih jonskih konfiguracija u graničnom sloju između heteropolarnog kristala i elektrolitne otopine.

Eksperimentalni dio

Za razliku od velike većine proučavanih sistema koagulacije, mi smo radili uvijek sa solovima in statu nascendi

¹⁾ B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, J. Colloid Sci., 4 (u pripremi).

i to kod razmjerno vrlo malih koncentracija čvrste faze. Najniže koncentracije drugih istraživača gotovo su najviše koncentracije, s kojima smo mi radili, dok su normalni naši sistemi oko 100 do 500 puta razređeniji od onih, s kojima se je najčešće do sada eksperimentalno obrađivao koagulacioni mehanizam. Prednost rada s takovim solovima je u tome, što nemamo naknadne dijalizacije, kojom dobrim dijelom »denaturiramo« originalni sol, a uz to, kod male koncentracije sola, možemo velikim dijelom zanemariti utjecaj adsorpcije na promjenu koncentracije elektrolita u otopini. Samo određivanje kritične koagulacione koncentracije moguće je izvesti vrlo točno pomoću određivanja vremenskih promjena intenziteta tindalovog svijetla. Kod toga smo upotrebili već uobičajenu našu metodu²⁾. Tako smo kod pojedinih serija ulijevali po 5,0 ml vodene otopine srebrnog nitrata određene koncentracije (u pojedinim serijama: $4 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ ili $1 \cdot 10^{-3}$ n) u 5,0 ml vodene otopine klorovodične ili bromovodične kiseline ili smjese kalijeva jodida i dušične kiseline; uz halogenu komponentu imali smo u toj drugoj otopini još i kalijevog, barijevog ili lantanovog nitrata raznih koncentracija. Miješalo se je uvijek na jednaki način: iz jedne epruvete ulivena je otopina srebrnog nitrata u drugu epruvetu, u kojoj je bila otopina halogenog jona i koagulacionog elektrolita. Ulijevalo se polagano uz stijenku nagnute epruvete; odmah zatim cjelokupna je tekućina prelivena u epruvetu u kojoj je bila otopina srebrnog nitrata; ponovno vraćena u epruvetu, gdje je izvršeno prvotno miješanje, te je još dva puta ponovljeno to prelijevanje iz jedne epruvete u drugu. Takovo miješanje reakcionih otopina trajalo je obično 20 do 25 sekundi. Otopine su prije miješanja, kao i za cijelo vrijeme eksperimenta, bile u termostatu kod 20°C; jednako je i komora tindalometa, u kojoj su stajale epruvete za vrijeme mjerenja, bila termostatski održavana na toj temperaturi. Stvaranje i koagulacija sola bila je promatrana tindalometrijski u tri spektralna područja: modrom, zelenom i crvenom, pomoću Zeiss-ovog tindalometa (Triebungsmesser-a) u kombinaciji s Pulfrich-ovim fotometrom. Mjerenja su vršena 1, 2, 4, 5, 10, 20 i 60 minuta nakon miješanja. Takovim postupkom možemo, postepenim uzimanjem pojedinih sistema u rad u razmaku od 7 minuta, izmjeriti oko 15 sistema u roku od oko 3 sata.

Pregleda radi, kao i radi određivanja koagulacionih vrijednosti, sastavljali smo za pojedine sisteme iste serije odgovarajuće diagrame (tzv. koncentracione tindalograme), gdje su kao ordinate bile nanešene tindalometrijske vrijednosti sistema u odre-

²⁾ B. Težak, Z. physikal. Chem., A 175, 219 (1935).

Tablica 1 (AgCl)

Inicialna koncentracija $\text{AgNO}_3 : 1 \cdot 10^{-4} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min.
Temp. 20°C .

Norm. HCl	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HCl—KNO}_3$			
$2 \cdot 10^{-2}$	0,0108	0,0520	0,887
$1 \cdot 10^{-2}$	0,0142	0,0596	0,872
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0252	0,0794	0,833
$3 \cdot 10^{-3}$	0,0186	0,0682	0,867
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0178	0,0666	0,858
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0087	0,0466	0,898
$6 \cdot 10^{-4}$	0,00295	0,0272	0,939
$5 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,0224	0,950
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HCl—Ba(NO}_3)_2$			
$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,00187	0,1508	0,784
$1 \cdot 10^{-2}$	0,00270	0,1274	0,746
$5 \cdot 10^{-3}$	0,00295	0,1330	0,736
$2 \cdot 10^{-3}$	0,00295	0,1330	0,736
$8 \cdot 10^{-4}$	0,00272	0,1280	0,745
$4 \cdot 10^{-4}$	0,00222	0,1154	0,767
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HCl—La(NO}_3)_3$			
$1 \cdot 10^{-2}$	0,000204	0,0909	0,811
$4 \cdot 10^{-3}$	0,000250	0,1018	0,791
$2 \cdot 10^{-3}$	0,000343	0,1179	0,762
$8 \cdot 10^{-4}$	0,000235	0,0977	0,799

Tablica 2 (AgCl)

Inicialna koncentracija $\text{AgNO}_3 : 5 \cdot 10^{-4} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min
Temp. 20°C .

Norm. HCl	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HCl—KNO}_3$			
$1 \cdot 10^{-2}$	0,0115	0,0536	0,884
$5 \cdot 10^{-3}$	0,016	0,0632	0,866
$3 \cdot 10^{-3}$	0,00955	0,0488	0,894
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0088	0,0469	0,898
$1 \cdot 10^{-3}$	0,00575	0,0579	0,918
$7 \cdot 10^{-4}$	0,00151	0,0194	0,958

Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HCl—Ba(NO}_3)_2$			
$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,00157	0,0972	0,800
$1 \cdot 10^{-2}$	0,00214	0,1134	0,770
$4 \cdot 10^{-3}$	0,00214	0,1134	0,770
$2 \cdot 10^{-3}$	0,00214	0,1134	0,770
$1 \cdot 10^{-3}$	0,00147	0,0938	0,806
$8 \cdot 10^{-4}$	0,001098	0,0812	0,830

Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HCl—La(NO}_3)_3$			
$1 \cdot 10^{-2}$	0,000125	0,0710	0,849
$4 \cdot 10^{-3}$	0,000152	0,0783	0,835
$2 \cdot 10^{-3}$	0,000176	0,0844	0,823
$1 \cdot 10^{-3}$	0,000214	0,0932	0,807
$8 \cdot 10^{-4}$	0,000174	0,0842	0,824

Tablica 3 (AgBr)

Inicijalna koncentracija AgNO_3 : $2 \cdot 10^{-5} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min.
Temp. 20°C .

Norm. HBr	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—KNO}_3$			
$4 \cdot 10^{-4}$	0,071	0,1330	0,736
$1 \cdot 10^{-4}$	0,0514	0,1135	0,770
$4 \cdot 10^{-5}$	0,0324	0,0900	0,813
$2 \cdot 10^{-5}$	0,0172	0,0656	0,860
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—Ba(NO}_3)_2$			
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0034	0,1430	0,720
$4 \cdot 10^{-4}$	0,00363	0,1476	0,712
$1 \cdot 10^{-4}$	0,0040	0,1550	0,670
$4 \cdot 10^{-5}$	0,0038	0,1510	0,706
$2 \cdot 10^{-5}$	0,0026	0,1250	0,750
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—La(NO}_3)_3$			
$1 \cdot 10^{-3}$	0,00016	0,0806	0,831
$4 \cdot 10^{-4}$	0,000166	0,0820	0,828
$1 \cdot 10^{-4}$	0,000195	0,0890	0,815
$4 \cdot 10^{-5}$	0,000237	0,0981	0,798
$2 \cdot 10^{-5}$	0,000286	0,1080	0,780

Tablica 4 (AgBr)

Inicialna koncentracija $\text{AgNO}_3 : 1 \cdot 10^{-4} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min.
Temp. 20°C .

Norm. HBr	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—KNO}_3$			
$4 \cdot 10^{-2}$	0,0575	0,1199	0,759
$4,8 \cdot 10^{-3}$	0,0646	0,1270	0,747
$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,0777	0,1384	0,727
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0777	0,1384	0,727
$4 \cdot 10^{-4}$	0,0563	0,1387	0,761
$2 \cdot 10^{-4}$	0,0458	0,1070	0,782
$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,038	0,0975	0,795
$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,0289	0,0850	0,822
$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,0224	0,0748	0,842
$1 \cdot 10^{-4}$	0,0232	0,0763	0,839
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—Ba(NO}_3)_2$			
$5 \cdot 10^{-2}$	0,00143	0,0926	0,808
$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,00219	0,1148	0,768
$1 \cdot 10^{-2}$	0,00266	0,1262	0,748
$5 \cdot 10^{-3}$	0,00296	0,1332	0,736
$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,00302	0,1348	0,732
$8 \cdot 10^{-4}$	0,00332	0,1412	0,724
$4 \cdot 10^{-4}$	0,00309	0,1362	0,731
$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,00332	0,1412	0,722
$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,00320	0,1388	0,726
$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,00347	0,1512	0,706
$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,0050	0,1732	0,671
$1 \cdot 10^{-4}$	0,00372	0,1278	0,745
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—La(NO}_3)_3$			
$1 \cdot 10^{-2}$	0,0000863	0,0591	0,873
$4 \cdot 10^{-3}$	0,0000956	0,0622	0,867
$1 \cdot 10^{-3}$	0,000104	0,0649	0,861
$4 \cdot 10^{-4}$	0,000120	0,0698	0,852
$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,000162	0,0810	0,830
$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,000209	0,0920	0,809
$1 \cdot 10^{-4}$	0,000232	0,0970	0,800

Tablica 5 (AgBr)

Inicialna koncentracija $\text{AgNO}_3 : 5 \cdot 10^{-4} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min.
Temp. 20°C .

Norm. HBr	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—KNO}_3$			
$2 \cdot 10^{-3}$	0,060	0,1225	0,754
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0576	0,1200	0,759
$7 \cdot 10^{-4}$	0,0463	0,1275	0,746
$5 \cdot 10^{-4}$	0,0080	0,0447	0,902

Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—Ba(NO}_3)_2$			
$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,00166	0,0998	0,795
$1 \cdot 10^{-2}$	0,00206	0,1112	0,774
$5 \cdot 10^{-3}$	0,00219	0,1146	0,768
$2 \cdot 10^{-3}$	0,00206	0,1112	0,774
$1 \cdot 10^{-3}$	0,00217	0,1146	0,768
$6 \cdot 10^{-4}$	0,00250	0,1225	0,754
$5 \cdot 10^{-4}$	0,00174	0,1022	0,790

Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—HBr—La(NO}_3)_3$			
$4 \cdot 10^{-3}$	0,0000514	0,0456	0,900
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0000725	0,0542	0,883
$6 \cdot 10^{-4}$	0,0000882	0,0598	0,871
$5 \cdot 10^{-4}$	0,000112	0,0666	0,858

Tablica 6 (AgJ)

Inicijalna koncentracija $\text{AgNO}_3 : 2 \cdot 10^{-4} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min
Temp. 20°C .

Norm. KJ (HNO_3)	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—KJ—HNO}_3\text{—KNO}_3$			
$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,117	0,171	0,675
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,146	0,191	0,644
$8 \cdot 10^{-4}$	0,151	0,194	0,640
$6 \cdot 10^{-4}$	0,155	0,197	0,635
$4 \cdot 10^{-4}$	0,150	0,194	0,640
$2 \cdot 10^{-4}$	0,089	0,149	0,710

Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—KJ—HNO}_3\text{—Ba(NO}_3)_2$			
$2,4 \cdot 10^{-2}$	0,00272	0,1168	0,764
$1 \cdot 10^{-2}$	0,00219	0,1046	0,786
$5 \cdot 10^{-3}$	0,00200	0,1000	0,794
$3 \cdot 10^{-3}$	0,00204	0,1010	0,793
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,00209	0,1022	0,790
$8 \cdot 10^{-4}$	0,00209	0,1022	0,790
$6 \cdot 10^{-4}$	0,00211	0,1025	0,790
$4 \cdot 10^{-4}$	0,00214	0,1036	0,788
$3 \cdot 10^{-4}$	0,00224	0,1060	0,783
$2 \cdot 10^{-4}$	0,00251	0,1120	0,773

Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—KJ—HNO}_3\text{—La(NO}_3)_3$			
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,000041	0,0372	0,918
$8 \cdot 10^{-4}$	0,0000417	0,0376	0,917
$4 \cdot 10^{-4}$	0,000049	0,0406	0,911
$2 \cdot 10^{-4}$	0,000080	0,0518	0,888

Tablica 7 (AgJ)

Inicijalna koncentracija $\text{AgNO}_3 : 5 \cdot 10^{-4} \text{ n}$; koagulaciono vrijeme: 10 min.
Temp. 20°C .

Norm. KJ (HNO_3)	$C_{\text{koag.}}$	$-\log f_k$	f_k
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—KJ—HNO}_3\text{—KNO}_3$			
$1 \cdot 10^{-2}$	0,145	0,1905	0,645
$5 \cdot 10^{-3}$	0,153	0,196	0,637
$2 \cdot 10^{-3}$	0,157	0,198	0,634
$1 \cdot 10^{-3}$	0,160	0,200	0,631
$6 \cdot 10^{-4}$	0,135	0,184	0,655
$5 \cdot 10^{-4}$	0,145	0,145	0,716
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—KJ—HNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$			
$2 \cdot 10^{-2}$	0,00219	0,1046	0,786
$1 \cdot 10^{-2}$	0,00210	0,1026	0,790
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0018	0,0949	0,804
$2 \cdot 10^{-3}$	0,0017	0,0922	0,809
$1 \cdot 10^{-3}$	0,00166	0,0914	0,810
$5 \cdot 10^{-4}$	0,0020	0,1000	0,794
Sistem: $\text{AgNO}_3\text{—KJ—HNO}_3\text{—La}(\text{NO}_3)_3$			
$1 \cdot 10^{-2}$	0,0000351	0,0344	0,924
$5 \cdot 10^{-3}$	0,0000316	0,0326	0,928
$2 \cdot 10^{-3}$	0,0000331	0,0334	0,926
$1 \cdot 10^{-3}$	0,0000389	0,0362	0,920
$6 \cdot 10^{-4}$	0,0000447	0,0388	0,915
$5 \cdot 10^{-4}$	0,000055	0,0431	0,906

denom vremenu (na pr. u desetoj minuti nakon miješanja), dok su kao apscise bile nanešene koncentracije koagulacionog elektrolita.

Otopine su bile priređene tako, da se je dobio koncentracioni gradijent koagulacionog elektrolita u kritičnom području koagulacije. Da se vidi utjecaj stabilizacionog jona, učinjene su pojedine serije sa raznim koncentracijama istog jona. Kao vrijednost koagulacije dominantnog jona uzeli smo sjecište tangente na najstrmiji dio 10-minutne krivulje s apscisnom osi. Takove vrijednosti su najbliže onima, koje dobivamo potpunom analizom kinetike koagulacije. Tablice 1—7 nam daju rezultate mjerenja za sisteme srebrnog klorida, bromida i jodida. Sve su navedene koncentracije izračunate na ukupni volumen reakcijske otopine (10 ml). U naslovu, uz redni broj tablice, imamo naznačene inicijalne koncentracije srebrnog nitrata; u prvom

stupcu imamo koncentracije stabilizacionog jona; u drugom koagulacionu vrijednost dominantnog protujona; u trećem negativni logaritam koeficijenta aktiviteta i u četvrtom sam koeficijenat aktiviteta. Nad pojedinim grupama u tablici imamo naznačene sisteme s raznim koagulacionim jonima (K-, Ba- i La-joni).

Koagulacioni koeficijenti aktiviteta, f_k , računati su jednako kao i O s t w a l d - o v i iz formule:

$$-\log f_k^+ = 0.5 \cdot z_+^2 / \sqrt{u}$$

gdje je z valencija, a jonska jakost $u = \frac{1}{2} (m_+ \cdot z_+^2 + m_- \cdot z_-^2)$, dok m_+ i m_- predstavljaju molaritete obiju jona.

Diskusija

U uvodu smo istaknuli potrebu, da se usklade razna tumačenja, koja nalazimo u mnogobrojnim teorijama elektrolitne koagulacije liofobnih koloidnih sistema. Za tu nam se svrhu čini najpogodnije, da se kritički osvrnemo na W o. O s t w a l d - o v u teoriju koeficijenata aktiviteta, koja je bila velikim dijelom revolucionarna prema prijašnjim koncepcijama, a uz to je bila po O s t w a l d - o v o j školi u brojnim publikacijama³⁾ primjenjivana na vrlo veliki i najraznovrsniji eksperimentalni materijal. Stav prema O s t w a l d - o v o j teoriji je interesantan. Mnogi⁴⁾ prelaze preko nje kao da ne postoji; jedni⁵⁾ je potpuno otklanjaju, dok je drugi potpuno usvajaju⁶⁾. Nama je ta teorija vrlo bliza, pa će vjerojatno biti korisno, da se bar s naše strane istaknu elementi

³⁾ W o. O s t w a l d, Kolloid-Z., 73, 301 (1935); 75, 39 (1936); 75, 297 (1936); W o. O s t w a l d u. H. A. W a n n o w, Kolloid-Z., 76, 159 (1936); H. A. W a n n o w, Kolloid-Z., 77, 46 (1936); H. A. W a n n o w u. K. H o f f m a n n, Kolloid-Z., 79, 160 (1937); W o. O s t w a l d, H. K o k k o r o s u. K. H o f f m a n n, Kolloid-Z., 79, 287 (1937); W o. O s t w a l d u. K. H o f f m a n n, Kolloid-Z., 80, 186 (1937); H. A. W a n n o w u. K. H o f f m a n n, Kolloid-Z., 80, 294 (1937); W o. O s t w a l d, Kolloid-Z., 80, 304 (1937); W o. O s t w a l d, H. K o k k o r o s u. K. H o f f m a n n, Kolloid-Z., 81, 48 (1937); W o. O s t w a l d, Kolloid-Z., 85, 34 (1938); J. Physical Chem., 42, 981 (1939); Kolloid-Z., 88, 1 (1939); H. K a u f f m a n n, Kolloid-Z., 92, 343 (1940); 93, 86 (1940); W o. O s t w a l d, Kolloid-Z., 94, 169 (1941).

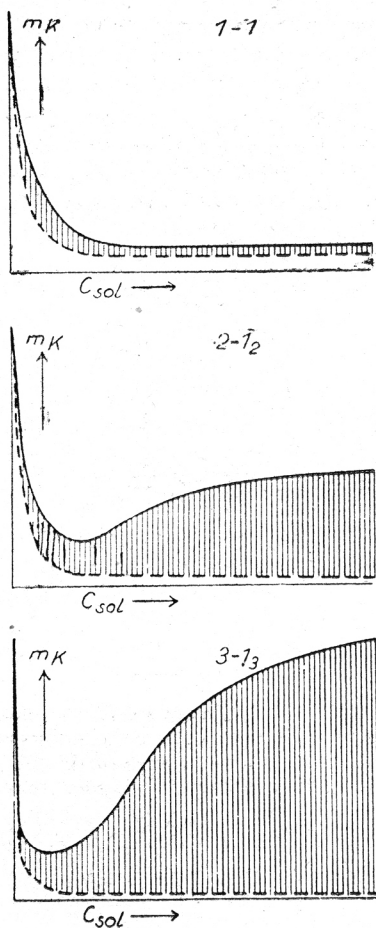
⁴⁾ The Electrical Double Layer, General Discussion, Trans. Faraday Soc., 36, 1—322, 711—732 (1940); E. J. W. V e r w e y and J. T h. G. O v e r b e e k, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Amsterdam 1948.

⁵⁾ H. B. W e i s e r, Colloid Chemistry, New York 1939; H. B. W e i s e r and W. O. M i l l i g a n, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1924 (1940).

⁶⁾ H. P a l l m a n n, Kolloidchemisches Taschenbuch, 2A., Leipzig 1944, str. 250.

sličnosti i različnosti, kad to već nije moguće i s druge strane učiniti*).

Ovdje bit će potrebno odmah naglasiti, da kod tumačenja Schulze-Hardy-evog i Burton-ovog pravila moramo razlikovati obzirom na djelovanje elektrolita dvije vrste efekata:



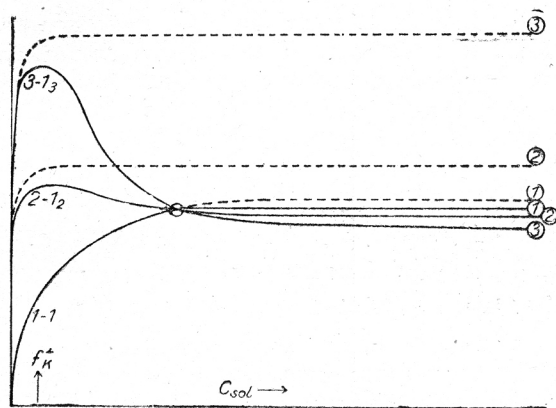
Sl. 1. Reprodukcijska Fig. 5 iz rada W. o. Ostwald-a, Kolloid-Z. 80 (1937) 304. Ordinate m_K prikazuju relativne vrijednosti za molarne koagulacione koncentracije 1—1, 2—1₂ i 3—1₃ valentnih elektrolita, dok apscise C_{sol} označuju koncentracije sola. Izvučene krivulje daju približne eksperimentalne vrijednosti, a crtkane krivulje prikazuju molarne koagulacione vrijednosti kad nebi bilo adsorpcije iona po česticama sola.

Fig. 1. Reproduction of Fig. 5 from W. o. Ostwald's paper in Kolloid-Z. 80 (1937) 304 m_K represents the relative values of the molar concentrations of coagulation for 1—1, 2—1₂ and 3—1₃ valent electrolytes; C_{sol} gives the sol concentrations. Full curves are experimental while the broken curves represent the molar coagulation values as if there would be no adsorption of ions by sol particles.

(1) čiste jonsko-koagulacione i (2) adsorpcione. Ako želimo uopće dublje zahvatiti u fizičko značenje temeljne Ostwald-ove relacije $f_k \cong konst.$, onda moramo svakako sveći adsorpciju koagulacionog jona na iznos, koji može da se zanemari. Ostwald to nije učinio, nego je, štoviše, išao upravo

* W. o. Ostwald je umro u studenom 1943.

obrnutim smjerom, jer je tražio relaciju $f_k \cong konst.$ na strani gdje su adsorpcioni efekti nesumnjivi. Tako nam je sam autor teorije koeficijenata aktiviteta dao u svom tumačenju Burton-ovog pravila⁷⁾ glavne argumente za kritiku same teorije. Zato ćemo mi taj Ostwald-ov prikaz ovdje slijediti. Slika 1 predstavlja nam reprodukciju Fig. 5 iz Kolloid-Z. 80, 308 (1937), a izvučene krivulje daju prema eksperimentalnim rezultatima Wannow-a i Hoffmann-a⁸⁾ promjene koagulacionih vrijednosti, m_k , kod koncentracionih promjena sola, C_{sol} , za razne valencije dominantnog protujona. Vrijednosti m_k su relativne. Ispod svake krivulje imamo još jednu crtkanu, koja ima da označi tok uvjetovan samo stereometrijskim faktorima, t. j. vjerojatnošću sudara i adheriranja koloidnih čestica. Is crtana površina daje nam utjecaj adsorpcije dominantnog jona.



Sl. 2. Reprodukcija Fig. 7 iz gore cit. Wo. Ostwald-ovog rada. Krivulje Sl. 1 prikazane su u koordinatnom sistemu, gdje su ordinate koeficijenti aktiviteta, koji odgovaraju koagulacionim vrijednostima dominantnih uni-, bi- i tri-valentnih iona, dok su apscisama prikazane koncentracije sola.

Fig. 2. Reproduction of Fig. 7 from Wo. Ostwald's paper cited above. The curves represented in Fig. 1 are given in a coordinate system where the ordinates are activity coefficients corresponding to the coagulation values of the dominating uni-, bi- and tri-valent ions, while the abscissae show the variation of the sol concentration.

Ako nanesimo na ordinate vrijednosti za f_k , dobit ćemo f_k , C_{sol} -krivulje naše slike 2, koja je opet reprodukcija Fig. 7 citiranog Ostwald-ovog rada. Prema tome mi možemo

⁷⁾ Wo. Ostwald, Kolloid-Z., 75, 39 (1936); 80, 304 (1937); H. Kauffmann, Kolloid-Z., 92, 343 (1940); 93, 86 (1940).

⁸⁾ H. A. Wannow u. K. Hoffmann, Kolloid-Z., 80, 294 (1937).

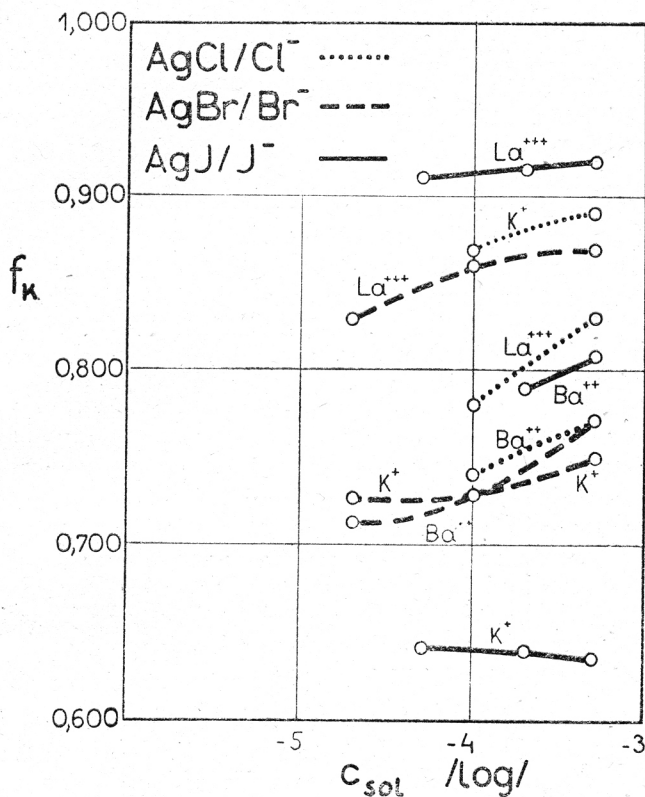
zaključiti, da tzv. I. A. K.-stavak W o. O s t w a l d a, gdje je f_k^+ (ili f_k^-) $\cong konst.$, predstavlja samo praktično vrlo česti slučaj kombinacije jonsko-koagulacionog i adsorpcionog efekta. Jednako II. A.-K.-stavak, koji postulira, da u pravilu imaju sve f_k, C_{sol} -krivulje prolaziti kroz jednu točku, gdje je $f_k = konst.$, i to na strani velikih koncentracija sola, postaje tako samo česta slučajnost, a nikako ne neka unutrašnja zakonitost sistema, koja bi mogla da se fizički prikaže na jednostavan način.

Samo u području vrlo malih koncentracija sola, kojih su se W a n n o w i H o f f m a n n kao i K a u f f m a n n eksperimentalno jedva dotakli, imali bismo čistu f_k -funkciju iz računskih podataka inicijalne koncentracije koagulacionog elektrolita. U tom pak području, gdje nema adsorpcionih efekata, dakle tamo, gdje kod mjerljivih koncentracija sola ne prevladava adsorpcija (kod krivulja naše slike 2 prije zavoja prema dolje), imamo obično različne koeficijente aktiviteta. Velicina te razlike bit će ovisna o nekoliko faktora i o njima nam W o. O s t w a l d-ova teorija ništa ne kaže. Nama je to razumljivo, jer O s t w a l d u svojoj diskusiji značenja f_k -relacija nije ni odvojio jonsko-koagulacioni od adsorpcionog efekta.

Da sad vidimo, što nam daju naši eksperimentalni rezultati iz tog kritičnog područja, gdje adsorpcione efekte možemo da zanemarimo. Na slici 3 imamo prikazane $f_k^+ - C_{sol}$ -sisteme za srebrni klorid, bromid i jodid; f_k^+ je uzet iz srednjeg koncentracionog područja stabilizacionog jona (oko $1.10^{-3}n$). Samo za sol srebrnog jodida imamo normalni poredak slike 2; za srebrni klorid i bromid imamo odstupanja, koja su za klorid prema W o. O s t w a l d-ovoj teoriji sasvim neočekivana. Za našu teoriju, kako smo je izložili u posljednje vrijeme⁹⁾, tumačenje tih razlika nije teško. Mi moramo naime kod određivanja asocijacionih i disocijacionih mogućnosti uzeti u obzir kritične udaljenosti, r_d , kao i debljine jonske atmosfere, r_{atm} , koje su funkcija ne samo međusobne udaljenosti stabilizacionog i koagulacionog jona, već i svih drugih mogućih utjecaja. Kod toga u prvom redu utječe gustoća naboja na površini koloidne čestice, te prisutstvo drugih jona. Mi imamo ovdje potrebu, da računamo s određenim konfiguracijama u statističkoj raspodjeli jona, koja je jednako rezultat raspoređaja stabilizacionih jona na površini, kao i raspoređaja jona u statističko-kinetičkoj »rešetci« otopine. Mi smo zato uveli kod razmatranja »strukture« granič-

⁹⁾ B. Težak, Z. physik. Chem., A 191, 270 (1942); Arhiv za kem., 19, 19 (1947); B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, J. Colloid Sci., 4 (u pripremi).

nog sloja konfiguracione volume asocijacionih i disocijacionih vjerojatnosti. Ako je razmak između stabilizacionih jona na če-



Sl. 3. Eksperimentalne vrijednosti dobivene kod koagulacije negativnih solova Ag-halogenida *in statu nascendi*. Diagram koeficijenata aktiviteta, koji odgovaraju koagulacionim vrijednostima dominantnih kationa (K-, Ba- i La-nitrata), prema logaritmu molarnih koncentracija Ag-halogenida; koncentracija stabilizacionog jona (Cl-, Br- ili J-) u otopini bila je uvijek oko $1 \times 10^{-3}N$.

Fig. 3. Experimental coagulation values for the negatively charged sols of silver halides *in statu nascendi*. The activity coefficient corresponding to the coagulation values of the dominating cations (K-, Ba- i La-nitrates) versus the logarithm of molar concentrations of the precipitated silver halides. The concentration of the stabilizing ions in solution (Cl-, Br- or J-) was always about $1 \times 10^{-3}N$.

sticama veći od razmaka korespondentnih jona u otopini, imat ćemo veću razrjeđenost našeg stabilizacionog jona, pa će kon-

stanta C_{fiks} , koja označuje u slučaju točkastog jona i njegovu koncentraciju u formuli:

$$k d_{i-} / i z + = - Q \log {}_k C_{z+} + Q \log C_{\text{fiks}}$$

biti niža. Uz to će i vrijednost konstante Q biti manja. Kod slabije nabijenih koloidnih čestica bit će dakle i koagulaciona vrijednost za jednovalentne protujone niža, kao što je to slučaj kod srebrnog klorida prema srebrnom jodidu, a to znači, da je f_k za negativni srebrni klorid viši. Zato nije dovoljno uzeti za karakteristiku koagulacionih uvjeta samo računsku koncentraciju dominantnog jona, već i koordinate ishodišta, koje određuju mnogi i za sada slabo pregledni faktori, kao što su: (1) raspodjela stabilizacionih jona, (2) veličina i broj koloidnih čestica, (3) »struktura« otopine i graničnog sloja i dr. Kod rjeđe raspodjele stabilizacionih jona prevladavat će vjerojatno faktor raspodjele, pa će koagulaciona vrijednost biti za jednovalentne protujone niska, dok će koeficijent aktiviteta biti visok. Obrnuto će biti za trovalentne jone, gdje se mogućnost asocijacije stabilizacionog i koagulacionog jona znatno povećava gušćim raspoređajem stabilizacionih jona, na površini čestica. To je kod statističke raspodjele u vezi sa mnogo većim konfiguracionim volumenom viševalentnog jona prema jednovalentnom. Prema tome imat ćemo kod trovalentnih protujona nižu koagulacionu vrijednost (viši koeficijent aktiviteta) za koagulaciju srebrnog jodida u odnosu na koagulaciju srebrnog klorida.

Na taj smo način dobili kvalitativno tumačenje za poredak naših f_k^+ -vrijednosti. Same vrijednosti f_k^+ nisu ni za jedan sistem blizu nekoj konstanti. Da li će se relacija $f_k = konst.$ uopće naći kod ekstremno malih koncentracija sola, gdje su čestice drugih naboja, i da li ćemo imati onakovo asimptotsko približavanje f_k -vrijednosti, kako to daju shematski prikazi Ostwald-a, na to nam još ne mogu dati odgovor ni ovi naši eksperimenti, a još manje drugi, nama poznati rezultati, koji se spominju u vezi s koagulacijom. Nama se čini, da utvrđeni hod f_k -vrijednosti s promjenom gustoće stabilizacionog jona znači također i sve mogućnosti prelaza, pa prema tome kod pogodnog naboja i odgovarajuće koncentracije sola možemo očekivati i relaciju $f_k = konst.$ Takav bi sistem bio vrlo pogodan za rješavanje još otvorenih pitanja i mogao bi predstavljati prototip za razmatranje koagulacionog mehanizma.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 14. veljače 1949.

ABSTRACT

The Coagulation of Silver Halogenides by Means of Electrolytes and Wo. Ostwald's Theory of Activity coefficients

by

B. Težak, E. Matijević and K. Schulz

Contrary to the majority of the investigated coagulation systems, the present work deals with sols *in statu nascendi* and with low concentrations of the solid phase. The lowest concentrations of other investigators were, as a matter of fact, the highest concentrations with which we worked, but our normal systems were usually 100 to 500 times more diluted than those in which up to now the coagulation mechanism has been studied. The advantage of this arrangement lies in the fact that there is no need of a subsequent dialysation which »denatures«, so to say, the original sol. Another advantage of the low concentrations is that the influence of adsorption on the concentration of electrolytes in the solution can in most cases be disregarded. The determination of the critical concentration of coagulation can be determined very exactly by measuring the changes of turbidity with time by means of a tyndallometer.

The usual experimental procedure was as follows:

5.0 c. c. of an aqueous solution of silver nitrate of a given concentration ($4 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$ or $1 \cdot 10^{-3}$ normal) was added to 5.0 c.c. of an aqueous solution of hydrochloric or hydrobromic acid or to a mixture of potassium iodide and nitric acid. Besides, the solution contained various amounts of potassium, barium and lanthanum nitrate in different concentrations as a coagulant. The solutions were always mixed in the same way: The solution of the silver nitrate was poured from one test tube into another containing the solution of the halogenides and of the coagulation electrolytes. The pouring was done slowly so that the liquid went down the side of the test tube. Then the mixture was poured back in the first test tube and the process repeated twice. The procedure lasted for 20–25 seconds. The solutions were kept constantly at a temperature of 20° in a thermostat. The turbidity was measured in three spectral regions, in the blue, green and red light by means of a Zeiss-tyndallometer in connection with a Pulfrich-photometer. The determinations were made 1, 2, 4, 5, 10, 20 and 60 minutes after mixing. The results are given in the Tables 1–7. The concentrations of the components are given for the total volume (10 c. c.) of the mixture.

The plots of nephelometric value against logarithm of the concentration of coagulating electrolyte (ref.²⁾ and⁹⁾ are used for the determination of the coagulation values, C_{coag} .

The experimental results obtained have been used for the explanation of the rôle of the activity coefficient of electrolytes in coagulation. Following Ostwald's interpretation of Burton's rule it has been shown that the relation $f_k \approx \text{const.}$, and $f_k = \text{const.}$, respectively, in the usual sol concentrations, cannot be applied directly owing to the superposition of the adsorption to the simple ionic effects. It has been pointed out that only in the region of very small sol concentrations, where the adsorption effects are quite negligible, the physical meaning of the activity coefficient may be understood. In this region, namely, the changes in the order of the activity coefficients of potassium, barium, and lanthanum ions for various concentrations of the silver chloride, bromide, and iodide sols, have been explained on the basis of the relationship between distribution of these ions to the distribution of the potential determining ions which are adsorbed on the surfaces of the primary particles.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB (CROATIA)

[Received, February 14th, 1949]