

METORIKA KOAGULACIONIH PROCESA. III. UTJECAJ KONCENTRACIJE VODENE OTOPINE TORIJEVA NITRATA NA KOAGULACIJU SREBRNOG BROMIDA IN STATU NASCENDI

E. Matijević i B. Težak

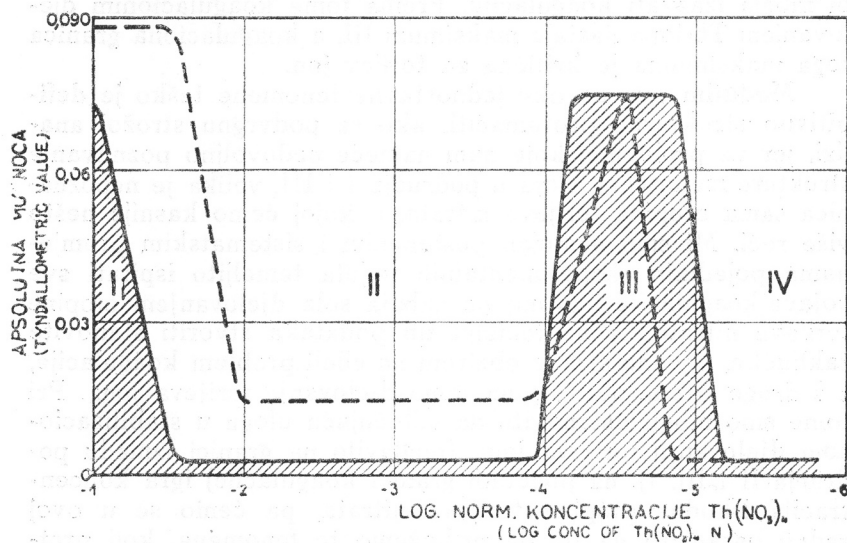
Ispitivan je utjecaj otopine torijeva nitrata na koagulaciju solova srebrnog bromida *in statu nascendi*. Manje koncentracije torijeva nitrata (cca $1 \cdot 10^{-5}$ n) koaguliraju negativni sol srebrnog bromida, dok veće koncentracije izazivlju promjenu naboja i stabilizaciju sola. Izgled cjelokupne krivulje ovisan je o koncentraciji vodikovih jona. Utvrđen je naročiti utjecaj koncentracije ishodne otopine torijeva nitrata (otopine iz koje je pripreman gradijent $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ u ispitivanim sistemima) na početnu granicu koagulacije. Što je veća ishodna koncentracija otopine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, iz koje je vršeno razrijeđivanje, uz ostale potpuno jednake uvjete, pomiče se početna granica koagulacionog maksimuma prema višim koncentracijama $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. U diskusiji su dati neki osvrti na prikazani eksperimentalni materijal.

Općenito je poznata činjenica, da je moguće izazvati promjenu naboja na solovima (poglavito hidrofobnim) dodavanjem elektrolitnih otopina, koje sadrže visokovalentne jone protivnog naboja od naboja sola. Prvenstveno se tu radi o trovalentnim i četverovalentnim jonima. Međutim unatoč mnogobrojnim radovima¹⁾, koji se bave promjenom naboja solova djelovanjem elektrolita, nije do danas razjašnjen mehanizam toga procesa, a naročito ne obzirom na sam jon, koji je u stanju promijeniti naboj sola. Pokazalo se naime, da neki joni, koji se u neutralnim otopinama ponašaju kao obični koagulacioni protujoni, mogu izazvati promjenu naboja sola, ako povećamo koncentraciju hidroksilnih jona njihovih ishodnih otopina. Međutim bilo bi neispravno tvrditi, da to svojstvo posjeduju samo visokovalentni joni. Slični efekti dadu se postići pod danim okolnostima i s dvovalentnim jonima, dok od jednovalentnih jona promjenu naboja mogu izazvati — prema svemu što je do sada poznato — tek neki kompleksni anorganski joni, odnosno veliki organski joni²⁾. Kod potonjih jona su za proces vjerojatno odlučni potpuno različiti uvjeti adsorpcije, koja će kod njih igrati dominantniju ulogu no kod istog fenomena s malenim viševalentnim protujonima.

¹⁾ Sabranu literaturu vidi među ostalim u radovima: Wo. Ostwald, *Kolloid-Z.*, 75, 297—317 (1936) i H. R. Kruyt i S. A. Troelstra, *Kolloid-Beihfte* 54, 262—286 (1943).

²⁾ H. R. Kruyt i S. A. Troelstra, *Kolloid-Beihfte*, 54, 262 (1943); J. Herak i B. Težak, *Arhiv kem.*, 22, 49 (1950).

Od svih jona najpogodniji je za izazivanje promjene naboja negativnih solova torijev jon (Th^{IV}). Radi toga je i bio predmetom mnogobrojnih ispitivanja. Prema kristalografskim podacima veličina mu je 1,05 — 1,10 Å, pa spada prema tome u red srednjih, a jako nabitih jona. Ako želimo s otopinom torijeva nitrata izazvati koagulaciju sola srebrnog bromida *in statu nascendi*, dobit ćemo efekte, koji su shematski prikazani u slici 1, u kojoj su na ordinatu nanešene vrijednosti apsolutne mutnoće, a na apscisu koncentracije dodana torijeva nitrata (logaritamski). Izvučena krivulja je shematizirani prikaz vlastitih rezultata, dok je crtkana krivulja uzeta iz rada Gorochovskog i Protassa³⁾, koji su eksperimente izveli sa srebrnim jodi-



Sl. 1. Koncentracijski tindalogram. Shematska slika koagulacije negativnog sola srebrnog bromida *in statu nascendi* uz dodatak $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. I. Područje koagulacije s NO_3 -jonom (uslijed djelovanja torijeva nitrata solu je promijenjen naboj). II. Područje stabilizacije pozitivnog sola s otopinom $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. III. Područje koagulacije negativnog AgBr -sola djelovanjem Th -jona. IV. Područje u kojem sol ne koagulira.

Fig. 1. Concentration-tyndallogram. Schematic presentation of the influence of the $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solution on the coagulation of the negatively charged silver bromide sol *in statu nascendi*. I. Region of the coagulation with the NO_3 -ion. (The sol is positively charged by means of the $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solution — »reversal of charge«.) II. Region of the stabilization of positively charged sol by means of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ solution. III. Region of the coagulation of the negatively charged sol by means of Th -ion. IV. Region of the stabilization of the negatively charged sol.

³⁾ N. G. Gorochovsky i J. R. Protass, Z. physikal. Chem., A 174, 122—134 (1935).

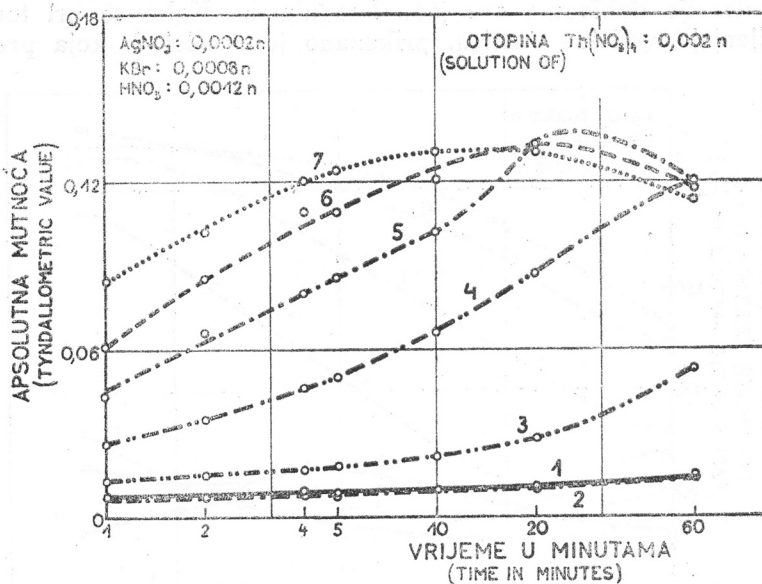
dom (granice pojedinih područja su točno prenesene, dok je apsolutna mutnoća uzeta proporcionalno koncentraciji i karakteru sola, s kojim su radili spomenuti autori). Na slici 1 mogu se razlikovati već na prvi pogled četiri područja. U I. području sol je pozitivan (promijenjen mu je naboj) i koagulaciju je izazvao negativni popratni jon — u našem slučaju NO_3 -jon. U II. području ne dolazi do znatnije koagulacije; to je koncentraciono područje otopine torijeva nitrata, u kojem ona djeluje stabilizacijski. U III. području je sol negativan, a koagulaciju izazivaju torijevi joni, koji u tim koncentracijama nisu više u stanju stabilizirati sol, nego djeluju kao protujoni. Konačno u IV. području je koncentracija Th-jona prevelika, da bi mogla izazvati koagulaciju. Prema tome koagulacionim djelovanjem Th-jona nastaje maksimum III, a koagulaciona granica toga maksimuma je kritična za torijev jon.

Međutim ove na oko jednostavne fenomene teško je definitivno strukturno protumačiti, ako se podvrgnu strožoj analizi, jer uz probleme, koje nam nameće nedovoljno poznavanje strukture meteoričkog sloja u području I i III, velika je nepoznanica sama otopina torijeva nitrata, o kojoj ćemo kasnije nešto više reći. Mi smo nastojali postepenim i sistematskim promjenama pojedinih eksperimentalnih uvjeta temeljito ispitati sve pojave koagulacije i promjene naboja sola djelovanjem otopine torijeva nitrata, te na temelju tih podataka stvoriti stanovite zaključke, s jedne strane obzirom na cijeli problem koagulacije, a s druge strane obzirom na samo djelovanje torijeva jona. Pri tome smo mogli ustanoviti, da odlučujuću ulogu u stabilizacionom djelovanju torijeva jona (poglavito na granici između područja II i III, tj. na početnoj granici koagulacije) igra koncentracija ishodne otopine torijeva nitrata, pa ćemo se u ovoj radnji ograničiti na to, da prikazemo te fenomene, koji predstavljaju i daljnji prilog poznavanju posebno strukturiranih čistih vodenih otopina torijeva nitrata.

EKSPERIMENTALNI DIO

Proces koagulacije srebrnog bromida pratili smo mjerenjem promjene mutnoće pomoću Zeiss-ova tinalometra u kombinaciji s Pulfrich-ovim fotometrom. U uvodu smo naveli, da smo ispitivali solove *in statu nascendi*. U svim slučajevima u jednoj epruveti imali po 5 ml otopine srebrna nitrata, a u drugoj epruveti 5 ml otopine, koja je sadržavala bromidnu komponentu, zatim elektrolit, kojim je izazvana koagulacija i eventualno još neki dodatak (na pr. HNO_3). Koncentracije su uvijek računane na ukupni volumen od 10 ml, a izra-

žene su u normalitetima pojedinih komponenata. Početak mjerenja se je računao od časa miješanja sadržaja iz obih epruveta. Miješanje se vršilo uvijek na jednaki, točno ustaljen način, koji smo već prije opisali⁴⁾. Mjerenja su izvedena u tri spektralna područja: u crvenom, zelenom i modrom, što je omogućilo i određivanje približne veličine čestica na temelju računanja tindalometrijskog dispersitetnog kvocijenta (DQ_T)⁵⁾. Mutnoće su određivane za svaki sistem u 1, 2, 4, 5, 10, 20 i 60-toj minuti, te nakon 24 sata.



Sl. 2. Vremenski tindalogrami. Vremenske promjene apsolutne mutnoće u sistemima $AgNO_3$ ($2 \cdot 10^{-4} n$) — KBr ($8 \cdot 10^{-4} n$) — HNO_3 ($1,2 \cdot 10^{-3} n$) kod koncentracija $Th(NO_3)_4$: (1) 0,0006 n, (2) 0,0005 n, (3) 0,0004 n, (4) 0,0003 n, (5) 0,00025 n, (6) 0,0002 n, (7) 0,00015 n.

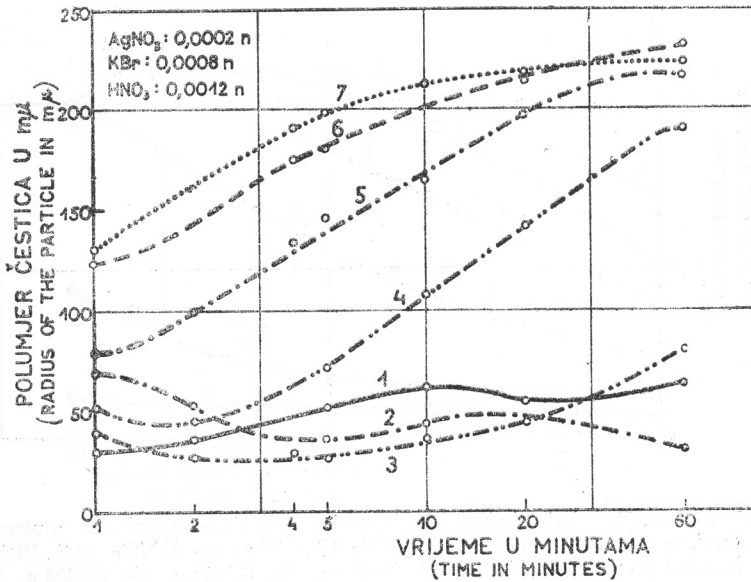
Fig. 2. Time-tyndallograms. Tyndallometric value versus time in minutes after mixing of the systems: $AgNO_3$ ($2 \cdot 10^{-4} N$) — KBr ($8 \cdot 10^{-4} N$) — HNO_3 ($1,2 \cdot 10^{-3} N$) under the influence of $Th(NO_3)_4$ in the concentrations (1) 0,0006 N, (2) 0,0005 N, (3) 0,0004 N, (4) 0,0003 N, (5) 0,00025 N, (6) 0,0002 N, (7) 0,00015 N.

Radi ilustracije ovoga načina mjerenja, prikazat ćemo na jednom primjeru rezultate iz područja početne granice koagulacije. Ovi rezultati će kasnije biti iskorišteni u slici 6 (srednja

⁴⁾ B. Težak, E. Matijević i K. Schulz, Arhiv kem., 20, 1—15 (1948).

⁵⁾ B. Težak, Z. physikal. Chem., A 175, 219 (1935); Kolloid-Z., 74, 16 (1936).

krivulja). Slika 2 je tindalogram, u kojem je prikazan vremenski tok koagulacije AgBr-sola djelovanjem $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Koncentracije komponenata bile su: AgNO_3 $2 \cdot 10^{-4}$ n, KBr $8 \cdot 10^{-4}$ n i HNO_3 $1,2 \cdot 10^{-3}$ n, dok svaka krivulja predočuje sistem s drugim koncentracijama torijeva nitrata, koje su se kretale od $6 \cdot 10^{-4}$ do $1,5 \cdot 10^{-4}$ n. Krivulje nam predočuju promjenu apsolutne mutnoće, mjerene uz upotrebu zelenog filtra. Očigledno je, da $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ dodan u većim koncentracijama stabilizira sistem, tj. mutnoća jedva da se mijenja, dok smanjivanjem njegove koncentracije dobivamo sve jaču koagulaciju. Kako se pri tome mijenjaju veličine čestica, prikazano je u slici 3, koja pred-



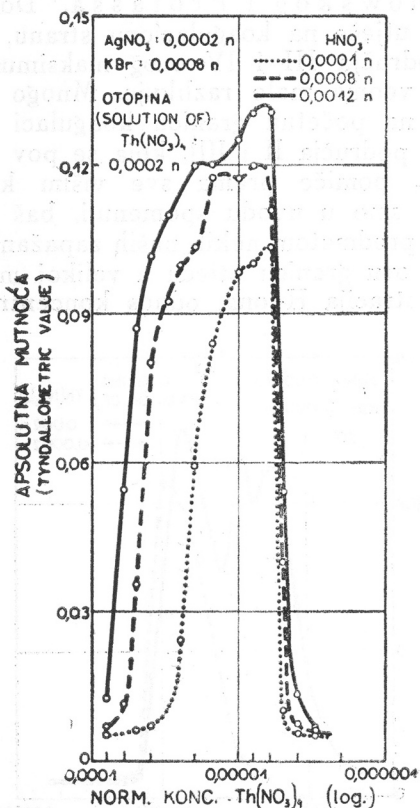
Sl. 3. Vremenski dispersoidogrami. Vremenske promjene veličine čestica u istim sistemima, prikazanim tindalogramima u sl. 2.

Fig. 3. Time-dispersoidograms. The variation of the radius of the particle with time in minutes after mixing the reaction components of the same systems, as shown in fig. 2.

stavlja dispersoidogram istih sistema, dobiven analizom krivulja ΔD_T -metodom. Kod većih koncentracija $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ čestice sola su malene i ne mijenjaju se, dok kod manjih koncentracija pravilno rastu s vremenom.

Prikladan način prikazivanja ovih rezultata, naročito ako se želi istaknuti utjecaj dodanog elektrolita, sastoji se u tome, da se ovakav u sl. 2 prikazani tindalogram presiječe okomicom

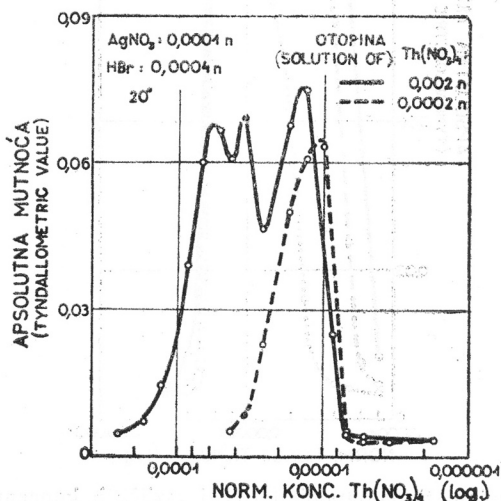
u nekom određenom vremenu (na pr. 10 minuta), pa se na apscisu nanese logaritamski koncentracije dodanog elektrolita, a na ordinatu relativne mutnoće, koje je pojedini sistem imao u tome vremenu. Služeći se tim načinom prikazan je u slici 4 utjecaj različitih koncentracija dušične kiseline na koagulaciju



Sl. 4 Koncentracioni tyndalogrami. Utjecaj različitih koncentracija HNO_3 na koagulacioni maksimum nastao djelovanjem otopine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ na sol srebrnog bromida. Apsolutne mutnoće u 10-toj minuti za pojedine koncentracije $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Ishodna otopina $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 0,0002 n. Koncentracije reakcionih komponenta: AgNO_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ n) — KBr ($8 \cdot 10^{-4}$ n); HNO_3 : $1 \cdot 10^{-4}$ n (točkasta krivulja), $8 \cdot 10^{-4}$ n (crtkana krivulja), $1,2 \cdot 10^{-3}$ n (izvučena krivulja).

Fig. 4. Concentration-tyndallograms. The influence of the various concentrations of HNO_3 on the coagulation maxima caused by $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ on the silver bromide sol. Tyndalometric value versus concentration of the precipitating counter ion (Th-ion). Original solution of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ was 0,0002 N. Concentrations of reaction components: AgNO_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ N) — KBr ($8 \cdot 10^{-4}$ N). Concentrations of HNO_3 : $1 \cdot 10^{-4}$ N (dotted curve); $8 \cdot 10^{-4}$ N (dashed curve) and $1,2 \cdot 10^{-3}$ N (full curve).

srebrnog bromida djelovanjem torijeva nitrata. Podaci se odnose na 10-minutne vrijednosti u zelenom dijelu spektra, a koncentracije komponenata date su na samom diagramu, odnosno u legendi. Vidimo, da se ovdje radi o maksimumima, koji odgovaraju u slici 1 području III i da se kvalitativno slažu s mjerenjima Gorochowskog i Protassa. Dodatak kiseline skoro uopće ne utječe na koagulacionu stranu, dakle na granicu između područja III i IV ovog maksimuma, koja se u sva tri slučaja veoma malo razlikuje. Mnogo je jači utjecaj dodatka HNO_3 na početnu granicu koagulacionog djelovanja (granica između područja II i III), koja se povećavanjem koncentracije HNO_3 pomiče prema sve višim koncentracijama $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Kako smo u uvodu spomenuli, baš će ova strana maksimuma biti predmetom nekih naših zapažanja. Ovdje treba istaknuti, da na ovu granicu utječu u velikoj mjeri koncentracija sola, koncentracija H-jona, odnos koncentracija temeljnih

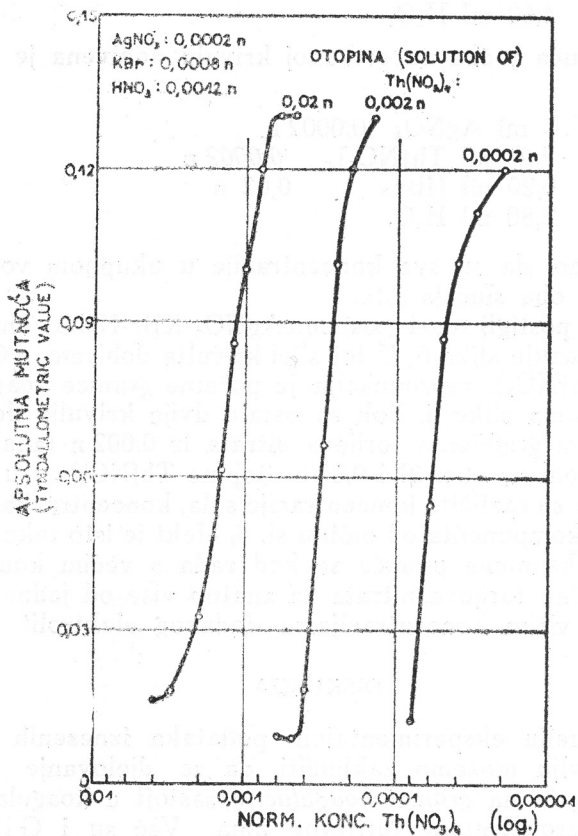


Sl. 5. Koncentracijski tindalogrami. Utjecaj koncentracije ishodne otopine torijeva nitrata na koagulacioni maksimum sola srebrnog bromida. Reakcione komponente: AgNO_3 ($1 \cdot 10^{-4}$ n) — KBr ($4 \cdot 10^{-4}$ n). Utjecaj gradijenta torijeva nitrata, dobivenog razrjeđivanjem 0,002 n ishodne otopine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (izvučena krivulja) i iz 0,0002 n ishodne otopine (crtkana krivulja).

Fig. 5. Concentration-tyndallograms. Influence of the various concentrations of the original solution of thorium nitrate on the coagulation maxima of the silver bromide sol. The full line presents the maximum of coagulation by various concentrations of Th-ion as counter ion, obtained by dilution of 0,002 N original solution of $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (full curve) and 0,0002 N original solution (dashed curve).

komponentata (srebrne i bromidne), vrijeme stajanja pripremljenih otopina, redosljed dodavanja pojedinih komponentata i drugi faktori. Međutim na te faktore osvrnut ćemo se drugom zgodom.

Mi smo tokom rada zapazili, da naročito veliki utjecaj imaju koncentracije ishodne otopine torijeva nitrata. Radi se, naime, o činjenici, da se prikazani maksimum znatno mijenja, ako gradijent torijeva nitrata priređujemo iz različito koncentriranih otopina $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Kao primjer neka posluže slike 5 i 6. Slika 5 prikazuje nam dva koagulaciona maksimuma dobivena iz AgNO_3 ($1 \cdot 10^{-4}$ n) i HBr ($4 \cdot 10^{-4}$ n), djelovanjem torijeva nitrata.



Sl. 6. Koncentracioni tindalogrami. Efekt kao i u sl. 5. na sistemu AgNO_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ n) — KBr ($8 \cdot 10^{-4}$ n) — HNO_3 ($1,2 \cdot 10^{-3}$ n). Ishodne otopine torijeva nitrata 0,02 n, 0,002 n i 0,0002 n.

Fig. 6. Concentration-tyndallograms. The same effect as in the fig. 5. with the reaction components : AgNO_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ N) — KBr ($8 \cdot 10^{-4}$ N) — HNO_3 ($1,2 \cdot 10^{-3}$ N). The original solution of the thorium nitrate was 0,02 N, 0,002 N and 0,0002 N.

Jedina razlika između oba maksimuma sastoji se u tome, što je izvučeni maksimum dobiven razrjeđivanjem 0,002-normalne otopine torijeva nitrata, a crtkani iz 0,0002-normalne. Za točnije razumijevanje neka posluži ovaj primjer. Uzmimo sistem, koji je sadržavao po prilici $4 \cdot 10^{-5}$ n $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (u diagramu crno ispunjene točke)⁶⁾, onda je vrijednost na izvučenoj krivulji dobivena iz ovako pripremljenih otopina:

I epruveta	5 ml AgNO_3	0,0002 n
II epruveta	0,20 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0,002 n
	0,20 ml HBr	0,02 n
	4,60 ml H_2O ,	

a odgovarajuća točka na crtkanoj krivulji dobivena je iz ovih otopina:

I epruveta	5 ml AgNO_3	0,0002 n
II epruveta	2,0 ml $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$	0,0002 n
	0,20 ml HBr	0,02 n
	2,80 ml H_2O .	

Dakle vidimo, da su sve koncentracije u ukupnom volumenu od 10 ml u oba slučaja iste.

Isti efekt postigli smo i u sistemu $\text{AgNO}_3\text{-KBr-HNO}_3\text{-Th}(\text{NO}_3)_4$, kako to prikazuje slika 6. U toj slici krivulja dobivena s 0,0002 n otopinom $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ reprodukcija je početne granice koagulacije iz istog sistema slike 4, dok su ostale dvije krivulje dobivene pripremanjem gradijenta torijeva nitrata iz 0,002 n (analizirane tindalogramom na slici 2) i 0,02 n otopine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. I u ovome slučaju, iako su različite koncentracije sola, koncentracija H-jona i bromidna komponenta od onih u sl. 5, efekt je isto tako izrazit. Granica maksimuma pomiče se kod rada s većim koncentracijama otopine torijeva nitrata za znatno više od jedne potencije prema višim koncentracijama dodanog elektrolita.

DISKUSIJA

Na temelju eksperimentalnih podataka iznesenih u prošlom poglavlju možemo zaključiti, da se djelovanje otopina torijeva nitrata na *granici koagulacije* sastoji u koagulacionom efektu četverovalentnog torijevog jona. Već su i Gillis i E e c k h o u t⁷⁾ iz svojih mjerenja zaključili, da se pri koagulaciji AgJ -sola torij ponaša kao Th^{4+} . Naša kritična koncentracija

⁶⁾ Pomak od ordinate povučene točno u $4 \cdot 10^{-5}$ n $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ dolazi uslijed toga, što je faktor otopine torijeva nitrata bio manji od 1,000.

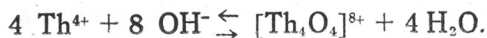
⁷⁾ J. Gillis i J. E e c k h o u t, *Natuurwetensch. Tijdsch.*, 19, 49—68 (1937).

koagulacije, dobivena ekstrapolacijom na nultu mutnoću tangente, povučene na najstrmiji dio krivulje, kreće se već prema pokusnim uvjetima između $6 - 8 \cdot 10^{-6}$ n $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, što se po redu veličine slaže s Schulze-Hardy-evim pravilom. Računajući radius torijeva jona iz relacije⁸⁾

$$4 (2 r_{\text{Th}^{4+}} + 4.77) = -5.96 \log c_0 C_{\text{Th}^{4+}}$$

u kojoj je $c_0 C_{\text{Th}^{4+}}$ kritična koagulacijska koncentracija, a $r_{\text{Th}^{4+}}$ polumjer torijeva jona. Uvrstivši za kritičnu koncentraciju $6,3 \cdot 10^{-6}$ n, dobivamo vrijednost za $r_{\text{Th}^{4+}} = 1,49 \text{ \AA}$, što bi moglo odgovarati torijevu jonu, hidratiziranom s dvije molekule vode. Time bi ova jednadžba dobila svoju potvrdu i s četverovalentnim jonima.

Međutim mnogo su zamršeniji odnosi na početnoj granici koagulacije. Prema svemu izgleda, da promjenu naboja sola ne izazivlju jednostavni torijevi joni (ili barem hidratizirani), nego stanoviti kompleksi. Kruyt i Troelstra⁹⁾ smatraju općenito, da promjenu naboja sola mogu izazvati pozitivno nabiti netopljivi spojevi, a naročito takovi koji naginju hidrolizi. Bosch i Haemers¹⁰⁾ smatraju mogućim, da je u slučaju torijeva nitrata za promjenu odgovoran hidrolizom nastali $\text{Th}(\text{OH})_4$. U svakom je slučaju prihvatljiva pretpostavka, da promjenu naboja izaziva neki kompleks torijeva jona, jer i relativno jako razrijeđene otopine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (vjerojatno do cca 0,0001 n) moraju sadržavati neke kompleksno vezane torijeve jone. Za to mišljenje može se navesti nekoliko argumenata. Već sama činjenica, da $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ znatno hidrolizira u vodenim otopinama znači, da u otopini te soli moraju postojati kompleksi. Hidroliza otopine torijeva nitrata može se najjednostavnije pratiti mjerenjem pH u različitim koncentracijama tih otopina. Mi smo pomoću staklene elektrode izmjerili pH upotrebljenih otopina $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ i dobivene vrijednosti prikazane su crtkanom krivuljom na slici 7. Staklenom elektrodom pratili su pH otopine torijeva nitrata i Faucherre i Schaal¹¹⁾, te su primijenivši Byé-ovu jednadžbu¹²⁾ došli do ravnoteže



⁸⁾ Izvod i teoretsku podlogu ove relacije vidi u B. Težak, Z. physikal. Chem., A 191, 270—283 (1942); B. Težak i E. Matijević, Arhiv kem., 19, 29—37 (1947).

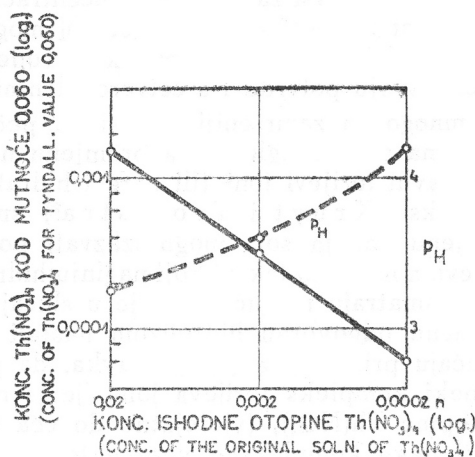
⁹⁾ H. R. Kruyt i S. A. Troelstra, Kolloid-Beihette, 54, 262 (1943).

¹⁰⁾ F. Bosch i H. Haemers, Natuurwetensch. Tijdsch., 18, 90—103 (1936).

¹¹⁾ J. Faucherre i Schaal, Compt. rend., 225, 118—20 (1947).

¹²⁾ J. Byé, Bull. soc. chim., 9, 360—6 (1942); Chem. Abs., 37, 3996 (1943).

Rentgenografska analiza čistih otopina torijeva nitrata dala je također rezultate, koji upućuju na to, da u tim otopinama postoje kompleksi. Prins¹³⁾ je na temelju raspodjelne funkcije, dobivene rentgenografskom analizom otopine torijeva nitrata, došao do zaključka, da u njima postoji posebni raspored (»super-arrangement«), u kojem torijevi joni privlače molekule vode, i to u najgušćem rasporedu (»Packung-u«) za tekućinu. NO₃-joni bi bili raspoređeni u međuprostorima.



Sl. 7. pH ishodnih otopina torijeva nitrata i utjecaj koncentracije tih otopina na početnu granicu koagulacije. Vrijednosti se odnose na sisteme prikazane u slici 6.

Fig. 7. pH of the original solutions of thorium nitrate and the influence of the concentrations of the same solutions on the first limit of the coagulation maximum of Th-ion (limit between regions II and III). The values refer to the same systems as represented in the figure 6.

Naši efekti izazvani različitim koncentracijama ishodnih otopina Th(NO₃)₄ svakako su još jedna eksperimentalna potvrda kompleksne teorije otopina torijeva nitrata. Mi smo skloni također vjerovanju, da u otopinama torijeva nitrata postoje asociacioni ravnotežni kompleksi, koji su odgovorni za ponašanje tih otopina u pogledu njihove koagulacione sposobnosti. Da se tu kod razrjeđivanja ne radi o naglim prelazima od jednog kompleksa nekog određenog stehiometrijskog sastava u drugi, vidi se i iz grafičkog prikaza na slici 7. Izvučeni pravac daje nam koncentracije torijeva nitrata, koje su potrebne, da sol srebrnog

¹³⁾ J. A. Prins, Physica, 1, 1171—3 (1934); Chem. Weekblad, 35, 866—8 (1938); Trans. Faraday Soc., 33, 110—12 (1937); J. A. Prins i R. Fonteyne, Physica, 2, 570—2 (1935).

bromida postigne apsolutnu mutnoću 0,060 u ovisnosti o koncentraciji upotrebljene ishodne otopine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$. Prema tome taj diagram dobivamo, ako u slici 6 prerežemo sve tri krivulje horizontalom u točki ordinate 0,060. Ova nam ovisnost može poslužiti kao mjerilo za utjecaj djelovanja i mi vidimo, da za tu ovisnost dobivamo linearnu funkciju. Rezultat je tim zanimljiviji, jer je dobiven sa sistemima, koji sadrže već relativno velike količine kiseline ($\text{HNO}_3 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ n}$), pa je teško vjerovati, da bi mogli postojati neki definirani torijevi hidroksidi. Na pitanje, da li se ovdje radi o stvaranju nekih kompleksnih konfiguracija specifičnog stehiometrijskog sastava, mogli bi nam odgovoriti podaci koagulacije, koji bi bili izvedeni s otopinama određenog sastava, a različite »starosti«.

Svakako, iako su fenomeni tako očigledni, niti s ovim razmatranjima nije moguće dati neki određeniji sud o karakteru torijevih kompleksa u njegovim otopinama torijeva nitrata, a smatramo, da će za rješenje toga problema biti potrebno još intenzivnog rada s nekoliko različitih eksperimentalnih metoda.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 4. veljače 1950.

ABSTRACT

Methorics of Coagulation Processes. III.

The Influence of the Concentration of an Aqueous Solution of Thorium Nitrate on the Coagulation of Silver Bromide *in statu nascendi*

by

E. Matijević and B. Težak

The influence of a solution of thorium nitrate on the coagulation of the negative sols *in statu nascendi* has been investigated. The changes of the absolute turbidity with time have been determined for the systems $\text{AgNO}_3 - \text{HBr} - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ and $\text{AgNO}_3 - \text{KBr} - \text{HNO}_3 - \text{Th}(\text{NO}_3)_4$ by means of a Zeiss tyndallometer in connection with a Pulfrich photometer in red, green and blue light. The results have been shown graphically in time-tyndallograms, dispersoidograms and concentration-tyndallograms. The concentrations of the sols have been $1 \cdot 10^{-4}$ and $2 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ while the concentration of the bromide component has been four times this value. It has been established that the $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ at lower concentrations coagulates silver bromide, while changing at higher values the electric charge of the sol thereby stabilizing it. As a result of this behaviour a maximum of coagulating effect (region III on fig. 1) has been obtained. From the critical concentration of coagulation, the radius of the thorium ion has been calculated.

The starting limit of coagulation depends to a high degree on the concentration of nitric acid (fig. 4) and still more on the concentration of

the stock solution of thorium nitrate used for the experiment. It has been found, that this limit is shifting if different concentrations of thorium nitrate have been used with otherwise completely identical systems. The greater the initial concentration of thorium nitrate, the more the starting limit of coagulation shifts towards greater concentrations of thorium nitrate, *i. e.* the coagulation maximum broadens (fig. 5 and 6). The influence exerted by solutions of thorium nitrate is a consequence of complex thorium ions, which exist in pure solutions of thorium nitrate. The various possibilities of formation of such complexes have been discussed in the paper.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, February 4, 1950]