

Utjecaj želatine na kristalizacione i koagulacione procese kod taloženja

B. TEŽAK i S. KRATOHVIL-BABIĆ

Mnogi radovi na problemima pripreme i svojstava fotografskih emulzija ukazuju na to, da želatina sprečava koagulaciju, ali da ne utiče na kristalizacioni rast¹⁾. Na rekristalizaciju želatina također ne utiče, jer kristalići srebrnog bromida u emulzijama mogu doseći i veličinu od nekoliko mikrona²⁾. Kolthoff i O'Brien su proučavajući starenje srebrnog bromida došli do istog zaključka, da želatina ne sprečava rekristalizaciju³⁾. Njihova metoda prodiranja radioaktivnog bromida u svježe taloženi srebrni bromid potvrđuje tu činjenicu, jer se može primijeniti i u prisutnosti želatine.

S time u vezi bilo je interesantno vidjeti, kako će izgledati taložna krivulja sistema srebrni nitrat—natrijev klorid u želatinskoj otopini naprama onoj u vodi. Radili smo sa solovima *in statu nascendi*. Upotrebljavali smo uobičajenu eksperimentalnu tehniku i metodu⁴⁾. Koncentracija želatine iznosila je 0,5%. Koncentracioni gradient srebrnog nitrata obuhvatio je područje od $5 \cdot 10^{-1}$ do $1 \cdot 10^{-4}n$, a koncentracija natrijeva klorida bila je konstantno $8 \cdot 10^{-4}n$. U čitavoj taložnoj krivulji pojavio se samo jedan maksimum i to na mjestu ekvivalentnih koncentracija reakcionih komponenata. Taj maksimum izražen je isto tako dobro kao i odgovarajući maksimum u vodi. Na sl. 1. imamo radi usporedbe koncentracione tindalogramе dobivene u želatinskoj otopini i u vodi. Crtkani dio krivulje označuje šematski prikaz koncentracionog maksimuma⁵⁾ u vodi. U želatinskoj otopini taj se maksimum nije pojavio. Ako pratimo iste serije duže vrijeme, sistemi u stabiliziranom području između dva maksimuma u vodi će izrasti, dok u želatinskoj otopini nema promjena. Izoelektrični maksimum (na mjestu ekvivalencije) bio bi dakle kristalizacionog karaktera. Priredimo li gradient natrijeva klorida, a koncentraciju srebrnog nitrata ostavimo konstantnom, opet će se pojaviti samo jedan maksimum i to na istome mjestu. Mijenjamo li koncentraciju srebrnog nitrata na višu ili nižu od gornje, uvijek će se pojaviti samo jedan maksimum, koji se kod koncentracija manjih od $4 \cdot 10^{-4}n$ ne pojavljuje na mjestu ekviva-

¹⁾ Mees, K. C. E., *The Theory of the Photographic Process*, New York 1945; Sheppard, S. E. and Lambert, R. H., *Colloid Symposium Monograph 4* (1926).

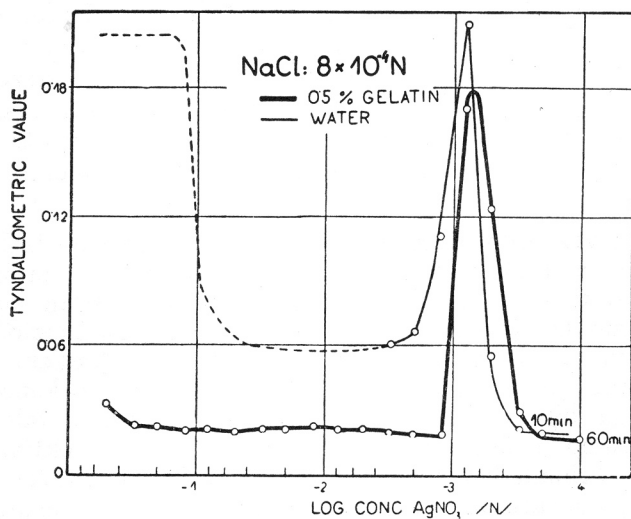
²⁾ Sheppard, S. E. und Trivelli, A. P., XVII. Kap., *Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie, Grundlage des Negativprozesses* 1926.

³⁾ Kolthoff, I. M. and O'Brien, A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 3414.

⁴⁾ B. Težak, E. Matijević, and K. Schulz, *J. Phys. and Colloid Chem.*

lencije, nego se seli prema većim koncentracijama natrijeva klorida i pokazuje karakteristike kristalizacionog maksimuma⁶⁾.

Promatramo li kod istih koncentracija kao na sl. 1. izoelektrični maksimum kod srebrnog bromida, dobivamo ga na istom mjestu, ali nešto slabije izraženog nego u vodi. Kod srebrnog jodida, kada je rađeno na isti način, nije bilo nikakva maksimuma. Jonker⁷⁾ u svojoj disertaciji navodi također, da želatina nema utjecaja na pojavu maksimuma, koji je dobio miješanjem ekvivalentnih količina srebrnog nitrata i kalijeva bromida koncentracije 2.10^{-5} n odnosno 20 mikromola u 1‰ otopini želatine. Maksimum je i ovdje nešto slabije izražen nego u vodi. Prema tome bi se pomoću želatine mogao vidjeti udio kristalizacije kod nastajanja tih maxi-



Sl. 1. Koncentracijski tindalogram za sistem srebrni nitrat (5.10^{-1} — 1.10^{-4} n) — natrijev klorid (8.10^{-4} n), 60 min. nakon miješanja u 0,5%-tnoj želatinskoj otopini, i 10 min. nakon miješanja u vodi.

Fig. 1. Concentration tyndallograms for the system silver nitrate (5.10^{-1} — 1.10^{-4} N) — sodium chloride (8.10^{-4} N) in 0,5% gelatin solution and in water, 60 and 10 min. after mixing, respectively.

muma. Moglo bi se reći, da je opadanje kristalizacionog karaktera od klorida prema jodidu u vezi s njihovom topljivosti, odnosno s brojem nastalih kristalizacionih centara; tako golemi broj centara kod najmanje topljivog jodida ne ostavlja skoro ništa slobodnih jona za dalji rast.

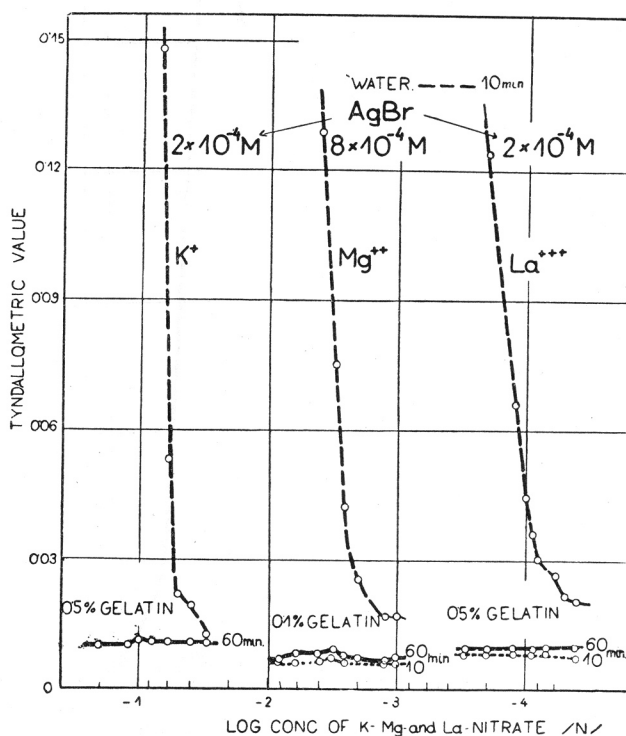
Da bi potvrdili, da je koagulacija u želatinskom mediju spriječena, pokušali smo koagulirati stabilni sol srebrnog bromida. Načinili smo uporedne serije u vodi i u želatinskoj otopini s gradientima koagulacionih jona. Radili smo s kalijevim, magnezijevim i lantanovim jonima. Koncentracijski tindalogrami prikazani su na sl. 2. S kalijevim i lantanovim jonom koagulirali smo stabilne solove, koje smo dobili miješanjem 2.10^{-4} n srebrnog

⁵⁾ B. Težak, Arhiv kem., 19 (1947) 19.

⁶⁾ B. Težak, Z. phys. Chem., 192 (1943) 101.

⁷⁾ G. H. Jonker Jr., Disertacija Utrecht, 1943.

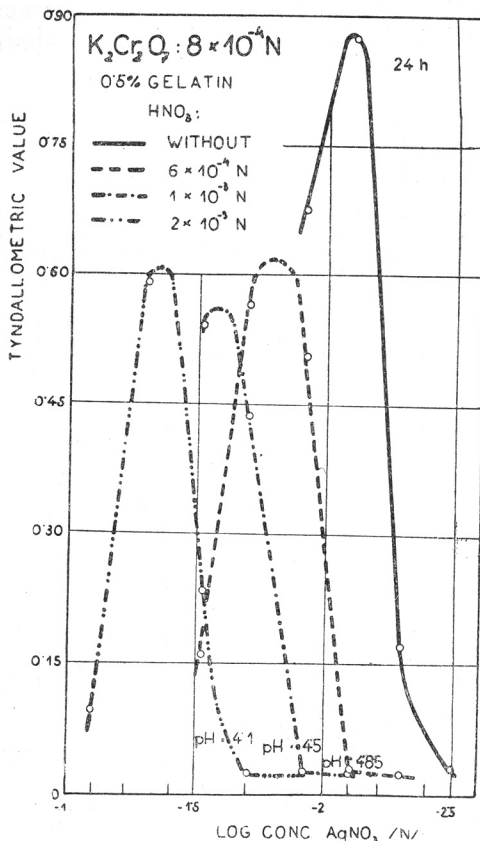
nitrata i $8 \cdot 10^{-4}n$ kalijeva bromida u 0,5% - tnoj želatinskoj otopini, a s magnezijevim jonom sol iz $8 \cdot 10^{-4}n$ srebrnog nitrata i $2 \cdot 10^{-3}n$ kalijeva bromida u 0,1% - tnoj želatinskoj otopini. Dok smo u vodi dobili odgovarajuće koagulacione vrijednosti s obzirom na valenciju jona, u želatinskim otopinama koagulacija je posve izostala. Serije su ostale nepromijenjene i nakon jedan do dva dana, nakon čega je mutnoća jednoliko porasla. Efekt koagulacionog jona nismo promatrali samo u kritičnom području, već je gradient produžen prema većim koncentracijama — oko dvije potencije većim od kritičnih. Mutnoće međutim nisu nigdje porasle.



Sl. 2. Utjecaj želatine na koagulaciono djelovanje kalijevog, magnezijevog i lantanovog nitrata.
Fig. 2. Effect of gelatin on the coagulating action of potassium, magnesium, and lanthanum nitrate.

Uz srebrne halogenide promatrali smo i taloženje srebrnog bikromata. U seriji sistema s gradientom srebrnog nitrata od $1,2 \cdot 10^{-2}$ do $5 \cdot 10^{-4}n$, a koncentracijom kalijeva bikromata od $8 \cdot 10^{-4}n$, pojavio se na granici taloženja jedan tamno crveni maksimum, koji čini granicu između bistrih žutih sistema s jedne i crvenih bistrih solova s druge strane. Kiselost medija utiče na položaj tog maksimuma. Rezultati su prikazani na sl. 3. Što je veća koncentracija vodikovih jona, to se maksimum pomiče prema većim koncentracijama srebrnog nitrata. Pojava crveno-smeđeg maksimuma u želatinskoj otopini i njegovo mjesto u gradientu potvrđuje kristalizacioni

karakter. Taj maksimum dobio je i Težak⁸⁾ promatrajući periodske pojave taloženja u istom sistemu. Tada su zbog želatine onečišćene kloridima dobivena uz taj maksimum s desne strane još dva maksimuma — jedan vrlo dobro izraženi narančasti, i drugi slabiji bijeli. Pojavu tih maksimuma mogli smo ponoviti dodatkom klorida u naše želatine. Bijeli odgovara izoelektričnom maksimumu srebrnog klorida, dok je narančasti vjerojatno rezultat induciranog taloženja.



Sl. 3. Koncentracioni tindalogrami sistema kalijev bikromat — srebrni nitrat, 24 sata nakon miješanja u 0,5%-inoj želatinskoj otopini različite kiselosti.

Fig. 3. Concentration tyndallograms for the system potassium dichromate — silver nitrate 24 hours after mixing in 0,5% gelatin solution of various acidity.

Prema tome i ovi naši rezultati pokazuju, da je moguće pomoću želatine uočiti razliku između direktnog kristalizacijskog rasta i koagulacije kod sistema, koji mogu biti miješanog karaktera, ili gdje se ti procesi ne mogu razdvojiti na koji drugi način.

FIZIČKO-KEMIJSKI INSTITUT
PRIRODOSLOVNI FAKULTET
ZAGREB

Prilmljeno 19. travnja 1952

⁸⁾ B. Težak, Kolloid-Z., 68 (1934) 60.

ABSTRACT

The effect of gelatin on crystallising and coagulating processes at precipitation
by

B. TEŽAK and S. KRATOHVIL-BABIĆ

The effect of gelatin on the crystallisation and coagulation processes was studied by comparing the precipitation curves for silver chloride in water and in gelatin solution (Fig. 1.) In the gelatin solution only one maximum appeared in the whole concentration region investigated representing the isoelectric or equivalency maximum. Similar results were obtained with silver bromide, the maximum showing a smaller turbidity than was the case in water. With silver iodide it was impossible to get a maximum. As many investigators have shown^{1, 2, 3)}, the gelatin has no greater effect on the crystallisation while the coagulation processes are inhibited very much. Thus, our results show that the crystallisation plays a certain role in the formation of the isoelectric maxima of some silver halides (silver chloride and silver bromide).

To show the inhibiting action of the gelatin on the coagulation processes we tried to coagulate a stable sol of silver bromide *in statu nascendi* by using potassium, magnesium, and lanthanum ions. In the gelatin solution their coagulating action completely failed (Fig. 2).

By precipitating silver dichromate in a gelatin solution similarly only one maximum was obtained. Its position in the concentration gradient of silver nitrate is very much influenced by the acidity of the medium moving towards larger concentrations of silver nitrate with increasing concentration of nitric acid (Fig. 3.). In analogy with former experience this maximum is also crystalline in nature.

Taking into account all obtained results it is supposed that the gelatin can be used for distinguishing the crystallisation phenomena from coagulation effects.

LABORATORY OF PHYSICAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
ZAGREB, CROATIA

[Received, April 19, 1952]