
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

LUCIANA PASTORELLI, PIETRO LANZA

**Esperimenti sulla precipitazione omogenea di
bromuro di argento da soluzioni ammoniacali**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 47 (1969), n.6, p. 520–524.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_47_6_520_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Esperimenti sulla precipitazione omogenea di bromuro di argento da soluzioni ammoniacali* (*). Nota di LUCIANA PASTORELLI e PIETRO LANZA, presentata (**) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — A study on the formation of silver bromide crystals by precipitation from homogeneous ammonia solutions is herewith reported together with an analysis of the effects of the experimental conditions on the crystal size-distribution.

INTRODUZIONE.

Importanti proprietà di una emulsione fotografica, quali la sensibilità, il contrasto, e il potere risolutivo, dipendono essenzialmente dalla grandezza, dalla forma e dalla omogeneità delle dimensioni dei cristalli di alogenuro di argento dispersi nel supporto costituito dalla gelatina.

Ciò giustifica il grande interesse che hanno sempre suscitato le ricerche rivolte allo studio dettagliato del meccanismo della nucleazione e maturazione chimica e fisica dei cristalli nel corso della preparazione dell'emulsione. In questo campo di indagine hanno attirato l'attenzione, tra l'altro, gli studi sulla dispersione granulometrica delle sospensioni in rapporto alle caratteristiche fotografiche [1] e le ricerche intese a realizzare un controllo più definito sulla produzione di emulsioni il più possibile monodisperse [2, 3].

Il processo genetico di formazione di un precipitato salino (caso particolare di nucleazione) consiste nella formazione, da soluzione soprasatura, di particelle capaci di crescere spontaneamente, per deposizione di ioni dalla soluzione sulla superficie del solido che si è nucleato.

Il numero di particelle formate e le singole dimensioni sono influenzati dal grado di sovrasaturazione esistente nel sito della nucleazione e dal numero di siti in cui tale nucleazione avviene. In genere, maggiore è il grado di sovrasaturazione, più piccoli risultano i cristalli; è quindi importante operare con soluzioni abbastanza diluite, particolarmente se si tratta di precipitati estremamente insolubili, se si desidera ottenere cristalli di notevoli dimensioni.

Il metodo di precipitazione da soluzioni omogenee ha come fine di evitare casuali concentrazioni troppo elevate di reattivo precipitante in singole zone. A tal fine l'agente precipitante non è aggiunto direttamente, ma viene lentamente generato in ogni punto della soluzione mediante reazione chimica omogenea. Le particelle, che vengono a formarsi in tali condizioni, possono raggiungere dimensioni maggiori di quelle ottenibili con una normale precipitazione.

Una precipitazione omogenea può essere realizzata, ad esempio, per addizione di un reattivo che generi a poco a poco, per idrolisi, lo ione preci-

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università di Bologna — Laboratorio di Fotochimica.

(**) Nella seduta del 13 dicembre 1969.

pitante. È questo il metodo seguito da Black, Insley e Parfitt [2], per idrolisi del cloruro di allile, in soluzione acquosa di nitrato di argento; Ottewill e Woodbridge [3], si sono valse invece della riduzione degli ioni bromato a bromuro mediante acido nitroso.

Nel presente lavoro si è cercato di esaminare ulteriormente le possibilità offerte dalla tecnica della precipitazione omogenea da soluzioni ammoniacali di bromuro di argento, modificando opportunamente le condizioni proposte in un lavoro, non più recente, da H. Frieser [4]. Il procedimento è sembrato particolarmente interessante dato che offre la possibilità di realizzare una precipitazione omogenea senza dover ricorrere a reattivi estranei alla composizione delle normali emulsioni fotografiche. Con il metodo di precipitazione omogenea qui adottato si sono ottenuti cristalli di forma e dimensioni omogenee.

PARTE SPERIMENTALE.

Il procedimento si basa sulla precipitazione di cristalli di AgBr per allontanamento di ammoniaca da una soluzione satura dell'alogenuro di argento in ammoniaca concentrata.

I cristalli sono stati esaminati con un microscopio Zeiss-Winkel e le fotografie sono state eseguite con un microscopio Richter (ingrandimento usato: $1000\times$).

Formazione di AgBr in assenza di gelatina: 15 ml di KBr 0,1 N sono stati precipitati con AgNO₃ 0,1 N. Il bromuro di argento, filtrato e lavato con acqua distillata, è stato sciolto in 20 ml di ammoniaca 6M. L'ammoniaca

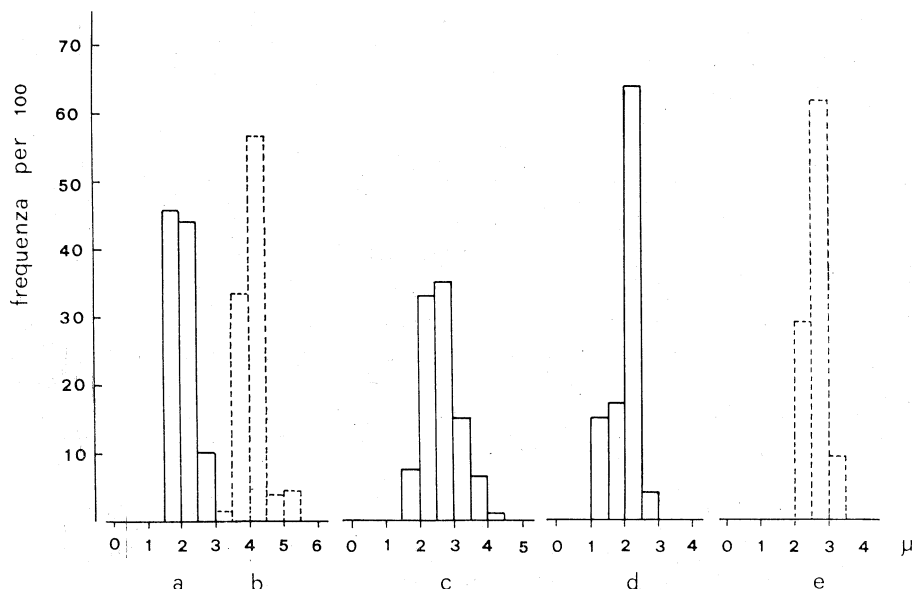


Fig. 1. — *a)* dopo 6^h a 50°C; *b)* dopo 12^h a 50°C; *c)* dopo 5^h a 60°C; *d)* dopo 4^h a 50°C in presenza di gelatina; *e)* dopo 8^h a 50°C in presenza di gelatina.

è stata evaporata sotto agitazione costante ed a pressione ridotta ($T = 50^{\circ}\text{C}$). Osservando al microscopio i cristalli dopo sei ore si notava l'assenza di cristalli tabulari e la netta prevalenza di ottaedri. La curva frequenza/grandezza indica una dimensione media di $2\ \mu$ (fig. 1 *a*). Nelle stesse condizioni, prolungando l'evaporazione dell'ammoniaca (12 ore) si ottenevano cristalli di dimensioni maggiori (fig. 1 *b*). Anche in questo caso (fig. 2) non si notava la presenza di forme tabulari; inoltre, rallentando la velocità di evaporazione, l'abito cristallino diventava manifestamente cubico.

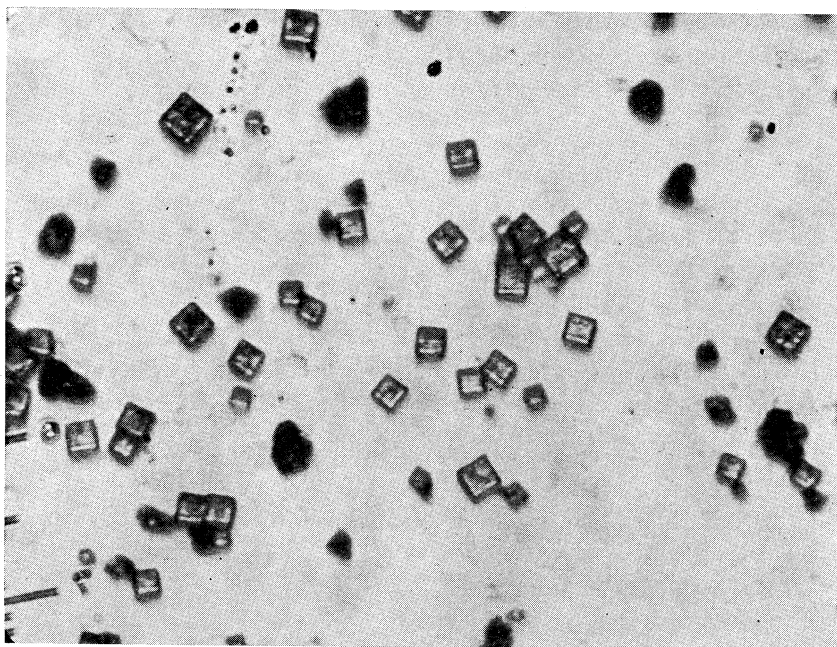


Fig. 2. - AgBr, dopo 12^h di maturazione a 50°C , 1000 $\times$.

Effetto dell'aumento di temperatura: elevando la temperatura da 50° a 60°C , si è osservato un aumento della velocità di crescita dei cristalli che, dopo cinque ore, raggiungono un diametro medio di $2,5\ \mu$, pur conservando una notevole omogeneità dimensionale (fig. 1 *c*), la forma cristallina è ottaedrica (fig. 3).

Formazione di AgBr in presenza di gelatina: 20 ml di ammoniaca concentrata ($d = 0,886$) venivano diluiti con 20 ml di una soluzione di gelatina al 4%; tale soluzione venne usata per disciogliere l'AgBr precipitato nelle condizioni già ricordate; la temperatura era mantenuta a 50°C e l'ammoniaca venne evaporata sotto pressione ridotta e agitazione costante. Dopo quattro ore, la dimensione media dei cristalli risultò di $2\ \mu$ (fig. 1 *d*); si notavano rari cristalli triangolari tabulari (fig. 4). Continuando la maturazione, dopo altre quattro ore, si notava un aumento nelle dimensioni medie ($2,5\ \mu$) ed una dispersione dimensionale più accentuata (fig. 1 *e*).

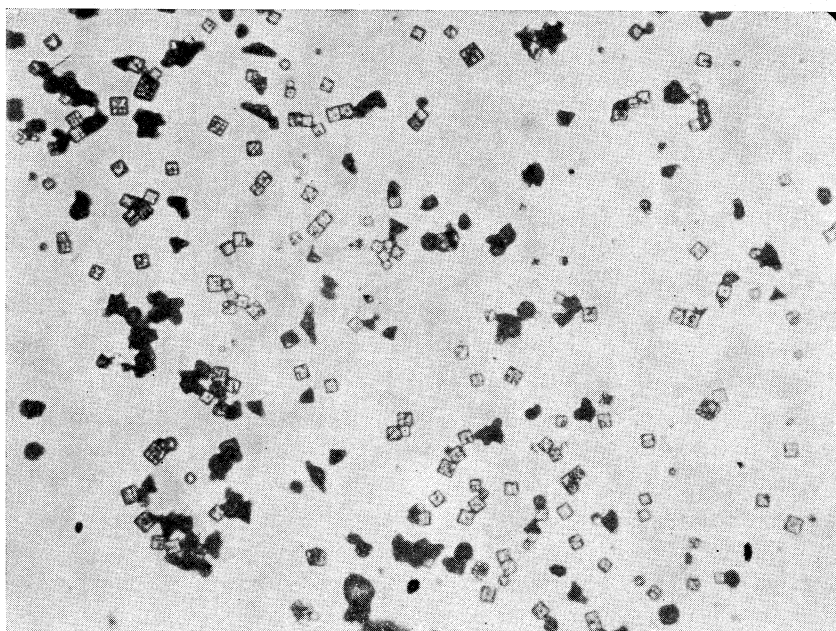


Fig. 3. — AgBr, dopo 5^h di maturazione a 60° C, 1000×.

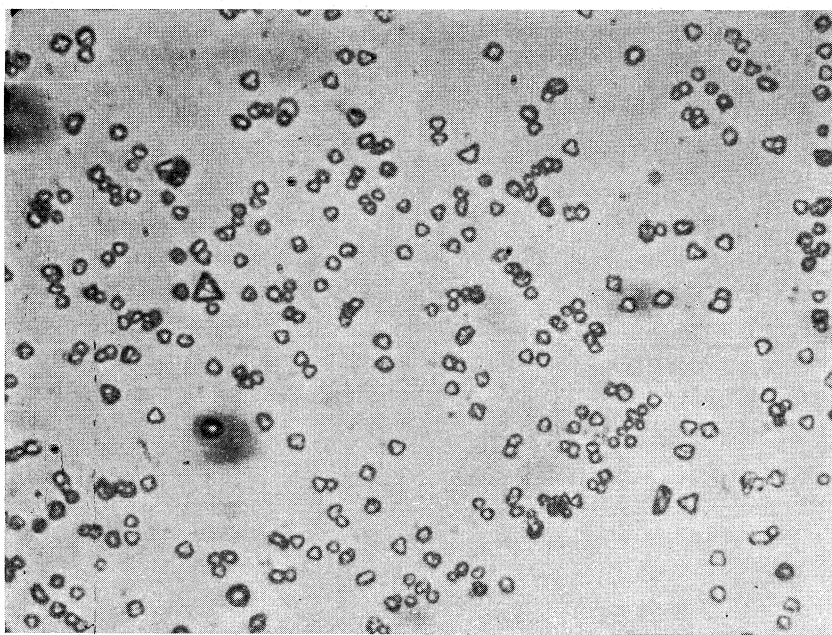


Fig. 4. — AgBr, dopo 4^h di maturazione a 50° C, in presenza di gelatina, 1000×.

Precipitazione «double jet»: questo tipo di precipitazione venne effettuato per permettere un confronto tra i cristalli precedentemente ottenuti e quelli preparati con le tecniche usuali.

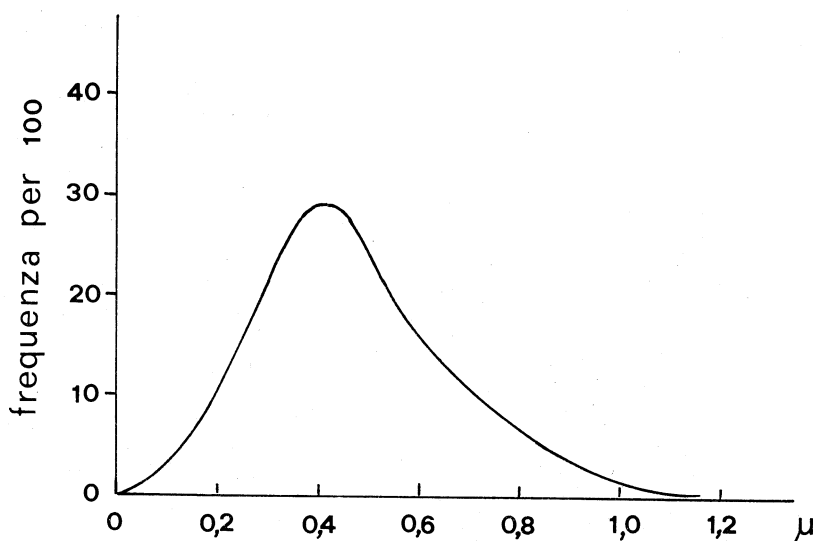


Fig. 5. - Curva tipica di distribuzione grandezza/frequenza dei grani di una emulsione fotografica.

10 ml di KBr 0,1 N e 10 ml di AgNO_3 0,1 N venivano aggiunti contemporaneamente, nel lasso di cinque minuti, a 50 ml di una soluzione di gelatina al 4%; altri 5 ml di KBr vennero addizionati a precipitazione ultimata. Dopo ventiquattro ore, si notava la presenza di cristallini di dimensioni inferiori a $1\ \mu$ ed altri, tabulari, delle dimensioni di $1\ \mu$. La fig. 5 riporta la curva frequenza/grandezza per tale emulsione.

CONCLUSIONI.

Dai risultati ottenuti si può concludere che i cristalli di bromuro di argento precipitati da un mezzo omogeneo presentano dimensioni maggiori di quelli ottenuti con i metodi tradizionali. Inoltre, come risulta evidente dall'esame delle curve di frequenza, si ha una dispersione dimensionale molto piccola attorno alla dimensione media caratteristica. Tale omogeneità si mantiene anche nel corso della maturazione.

Ringraziamenti. - Gli A.A. sono grati al prof. G. Semerano, direttore dell'Istituto Chimico «G. Ciamician», che ha suggerito il tema di ricerca, per l'interessamento manifestato nel corso del lavoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. DANGUY, «Bull. Soc. Royale Sciences Liège», 32, 87 (1963).
- [2] J. J. BLACK, M. J. INSLEY e G. D. PARFITT, «J. Phot. Sci.», 12, 86 (1964).
- [3] R. H. OTTEWILL e R. F. WOODBRIDGE, «J. Phot. Sci.», 13, 98 (1965) e 13, 104 (1965).
- [4] H. FRIESER, «Zeit. für Wiss. Phot.», 37, 240 (1938).