

Über die Desensitation von Silberbromid

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
Viktor Girtanner
aus Luzern

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1941

Herrn Dr. *Emil Baur*, Professor für Elektrochemie und physikalische Chemie an der E.T.H., spreche ich hier von Herzen meinen besten Dank aus für seine unermüdliche Anteilnahme und stete Förderung der vorliegenden Arbeit, die ich unter seiner Leitung ausführte.

Ebenso danke ich Herrn Dr. *E. Rüst*, a. o. Professor für Photographie an der E.T.H., bestens für die wohlwollend erteilte Benützungsfreiheit in der Bibliothek, sowie am Denso-graphen seines Institutes.

MEINEN LIEBEN ELTERN

Über die Desensitisation von Silberbromid.

Einleitung¹⁾²⁾³⁾.

Photographische Desensitatoren sind Stoffe, die einer Bromsilber-Emulsion zugesetzt, deren Empfindlichkeit gegenüber Licht stark verringern.

Die erste Entdeckung solcher Stoffe machte *Lüppo-Cramer*⁴⁾ an gealterten photographischen Entwicklern. Er erkannte, dass die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen die Ursache des Effektes sind. Untersuchungen führten ihn auf den Farbstoff Pheno-safranin, dessen starke Desensitierungskraft er 1920 entdeckte.

Die weitere Entwicklung (*Homolka, E. König, Schuloff, Hamer*) ging darauf aus, Stoffe zu finden, die gut desensitieren und zugleich den praktischen Anforderungen genügen. Dies taten weitgehend die daraufhin gefundenen Farbstoffe Pinakryptol, Pinakryptolgelb, Pinakryptolgrün und andere aus der gleichen Klasse.

Anwendung finden die Desensitatoren in der Hellichtentwicklung der photographischen Platten und Filme: diese werden nach dem Exponieren in der betreffenden Desensitatorlösung gebadet und sollen hierauf bei mässig hellem Licht, ohne Schaden zu nehmen, entwickelt werden können. Die Anforderungen, die man in der Praxis an einen Desensitator stellt, sind folgende⁴⁾⁵⁾: er soll das latente Bild nicht angreifen, die Desensitierung möglichst vollständig und rasch einleiten, in sehr verdünnten Lösungen wirksam sein, auch auf panchromatische Platten wirken, keine Schleier geben, durch Entwicklersubstanzen selbst nicht verändert werden, möglichst farblos und in Wasser möglichst leicht löslich sein.

Theoretisch sind aber alle Substanzen als Desensitatoren anzusprechen, die die Lichtempfindlichkeit einer photographischen Platte zu verringern vermögen, ohne aber das latente Bild zu zerstören (also keine eigentlichen Oxydationsmittel). Es sind darunter viele Farbstoffe, die praktisch nicht zu diesem Zwecke verwendbar sind

¹⁾ Übersicht und weitere Literaturangaben in: *J. M. Eder*, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band II₁, S. 678 ff. (1927).

²⁾ Dasselbe, Band III₃, S. 122 ff. und 276 ff. (1932).

³⁾ *H. Staude*, Theorien der Desensibilisation in: Ergebnisse der angew. Physikal. Chemie V (1938), S. 171.

⁴⁾ *Lüppo-Cramer*, Negativentwicklung bei hellem Lichte. Leipzig (1922).

⁵⁾ *Fr. M. Hamer*, Proc. seventh Intern. Congress of Phot., July 1928, 92.

(meistens weil sie sehr stark schleiern), die hingegen zu wissenschaftlichen Untersuchungen der Desensitationsphänomene immer herangezogen worden sind.

Theorien.

Die erste und bis heute aufrecht erhaltene Erklärung über die Wirkungsweise des Desensitators gab deren Entdecker, *Lüppo-Cramer*, mit der Oxydationstheorie (zusammenfassender Bericht darüber von *L.-C.* in¹⁾ S. 276). Darnach soll das latente Bild durch den Desensitator zurückoxydiert bzw. zur Regression gebracht werden.

Diese Theorie stützt sich auf eine Reihe von Beobachtungen: bei den Entwicklern sind es allein die Oxydationsprodukte, die empfindlichkeitsverringende Wirkung haben. Dann zeigten Versuche, dass Phenosafranin das latente Bild doch zerstören kann. Diese Beobachtung wurde von *L.-C.* allerdings selbst wieder anders gedeutet: die betreffenden Farbstoffe wirken nicht oxydierend auf das latente Silber, sondern keimisolierend. Der Umstand, dass alle Desensitoren leicht reduzierbare Körper sind, liess aber doch an der Oxydationstheorie festhalten. Eine weitere Stütze dafür gab die Beobachtung von *J. I. Crabtree*²⁾: die Negativabschwächung durch Farbstoffe. Mit gewissen Farbstoffen (z. B. Methylenblau) angefärbte Bilder werden beim Fixieren an den Stellen ausgebleicht, wo sich Silber befindet, an den hellen Stellen hingegen nicht. Daraus wurde geschlossen, dass solche Farbstoffe das Negativsilber angreifen können, also noch viel leichter das latente Silber. Später hat *L.-C.* noch gezeigt, dass die Leukokörper der Desensitoren keine abschwächende Wirkung mehr besitzen³⁾.

Eine direkt sichtbare photochemische Reaktion eines Desensitators mit Silber fand *L.-C.*⁴⁾ an Silberbromidplatten, die er bis zur direkt sichtbaren Schwärzung belichtete. Wird auf eine solche Platte ein Tropfen Pinakryptogelblösung gesetzt, so verschwindet beim weiteren Belichten das Silber unter dem Tropfen vollständig.

M. Blau und *H. Wambacher*⁵⁾ fanden, dass im Vakuum, in Stickstoff-, Wasserstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre der Desensitationseffekt verschwindet, d. h. dass zur Desensitierung Sauerstoff notwendig ist. Sie entnahmen daraus, dass die Desensitierung auf einer Oxydation des Silbers beruhe, und der Desensitator als Sauer-

¹⁾ *J. M. Eder*, Ausführl. Handbuch der Photographie, Bd. III₃, S. 122 ff., 276 ff. (1932).

²⁾ *J. I. Crabtree*, Abr. Scientif. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co. 4, 198 (1919/20).

³⁾ *J. M. Eder*, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band II₁, S. 678 ff. (1927).

⁴⁾ *L.-C.*, Phot. Ind. Nr. 13, 1930.

⁵⁾ *M. Blau* und *H. Wambacher*, Z. wiss. Phot. 33, 191 (1935).

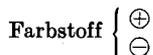
stoffüberträger funktioniere. Das ist eine weitere Stütze für die Oxydationstheorie¹⁾.

Durch letztere Versuche ist zugleich auch die Hydrierungstheorie von *G. Kögel* und *A. Steigmann*²⁾ widerlegt worden, welche folgendes aussagte: Die vom Silberbromid absorbierte Lichtenergie wird auf Gelatine übertragen und dort aktiver Wasserstoff gebildet. Der Desensitator nimmt den Wasserstoff an sich. Der Umweg über die Gelatine ist aber überflüssig und unhaltbar, da diese photochemischen Vorgänge auch an bindemittelfreiem Silberbromid ablaufen (*Ollendorf* und *Rhodium*³⁾).

Schliesslich sind noch die Ansichten von *K. Weber*⁴⁾ anzuführen. Nach seiner Meinung wird nicht das Silberbromid desensitiert, sondern die Sensitoren der photographischen Schichten, wobei das Redoxpotential der Desensitatoren von entscheidendem Einfluss sein soll. Der Desensitator soll die Sensitoren (optische oder chemische) nicht vom Silberbromid-Korn verdrängen⁵⁾⁷⁾, wohl aber zerstören können. Letztere Ansicht ist besonders auf Versuche von *Mudrovič*⁸⁾ gestützt. Dieser zeigte, dass Kollodium-Platten erst nach vorhergehender Sensitierung desensitiert werden können. Die Ansicht *Weber's* kann wohl richtig sein, ist aber zur Erklärung der Desensitation ungenügend (vgl. *Staude*⁹⁾), da auch Silberbromid ohne Bindemittel und sensitierenden Substanzen desensitiert werden kann¹⁰⁾. Die Befunde von *Mudrovič* erklärt *L.-C.*¹¹⁾ durch grössere Beständigkeit der Silberkeime in Kollodiumschichten aus Erfahrung mit Persulfatabschwächern¹²⁾.

Es gibt aber noch die Theorie von *E. Baur*, die Anspruch darauf macht, die Desensitation von einem allgemeinen Standpunkt aus zu erklären. Da Desensitation in enger Beziehung zu vielen Photolysen steht, so musste eine allgemeine Theorie der Desensitation auch die photographischen Belange umfassen.

Nach *E. Baur*¹³⁾ erfährt eine Molekel (z. B. eine Farbstoffmolekel) bei Absorption eines Lichtquantens die Verlagerung eines Elektrons, symbolisch dargestellt:



Der Molekelrumpf (\oplus) soll sich dann verhalten können wie eine Anode, also durch Elektronenaufnahme eine andere Molekel oxydieren können; während das Elektron (\ominus) wie eine Kathode eine andere Molekel reduziert.

¹⁾ *M. Blau* und *H. Wambacher*, *Z. wiss. Phot.* **34**, 252 (1935); **35**, 211 (1936).

²⁾ *G. Kögel* und *A. Steigmann*, *Z. wiss. Phot.* **24**, 18 (1926).

³⁾ *Ollendorf* und *Rhodium*, *Z. wiss. Phot.* **35**, 81 (1936).

⁴⁾ *Phot. Korr.* **68**, 42 (1932); **71**, 107 (1935).

⁵⁾ *Z. wiss. Phot.* **35**, 124 (1936); **36**, 1 (1937); **36**, 188 (1937).

⁶⁾ *Phot. Korr.* **73**, 173 (1937).

⁷⁾ *Z. wiss. Phot.* **39**, 104 (1940).

⁸⁾ *Mudrovič*, *Phot. Korr.* **70**, 23 (1934).

⁹⁾ *H. Staude*. Theorien der Desensibilisation in: *Ergebnisse der angew. Physikal. Chemie V* (1938), S. 171.

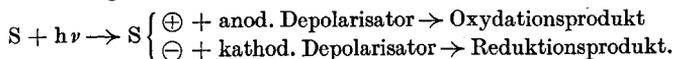
¹⁰⁾ *Ollendorf* und *Rhodium*. *Z. wiss. Phot.* **35**, 81 (1936).

¹¹⁾ *L.-C.*, *Z. wiss. Phot.* **35**, 197 (1936).

¹²⁾ *Phot. Korr.* **68**, 101 (1932).

¹³⁾ *E. Baur*, *Helv.* **1**, 186 (1918).

Die Photolyse wäre demnach eine molekulare Elektrolyse und würde nach folgendem Schema verlaufen:



Dabei geht der Licht absorbierende Farbstoff S (Sensitator) ungeschoren durch die Reaktion hindurch wie ein Katalysator. Die Rolle des anodischen Depolarisators kann irgendein oxydierbarer Stoff übernehmen, die des kathodischen Depolarisators irgend ein reduzierbarer Stoff. Der Sensitator kann irgendein Stoff sein, wenn er nur Licht absorbiert. Diese Theorie entstand auf Grund der Untersuchungen des *Becquerel*-Effektes am Uranylsulfat durch *G. Trümpler*¹⁾ und der Photolyse des Uranylformiates durch *E. Hatt*²⁾. Sie wurde in der Folge an vielen photolytischen Systemen geprüft und bestätigt³⁾. Mit derselben Anschauung konnte auch die Antikatalyse bei Dunkelreaktionen erklärt werden, bei denen aktive Molekeln die Rolle der phototropen (durch Licht angeregten) Molekeln bei Lichtreaktionen übernehmen⁴⁾. Die Antikatalyse oder Inhibition bei Dunkelreaktionen steht demnach mit der Desensitisation bei Photolysen im engsten Zusammenhang.

Es soll nun die *Baur*'sche Theorie für den Fall der Silberbromid-Photolyse näher beleuchtet werden. Damit zugleich die quantitativen Verhältnisse der betreffenden Reaktionen klar werden, seien die mathematischen Beziehungen mit der Erklärung der Vorgänge verwoben.

Für die reine Silberbromid-Photolyse ist das Silberbromid selbst der Lichtempfänger, und die Ionen sind die Depolarisatoren:



Die Photolysenprodukte sind also Ag und Br. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist nur abhängig von der Lichtstärke, die Reaktion somit nullter Ordnung.

$$v = \frac{d(\text{Ag})}{dt} = \lambda L = \text{konstant} \quad (1)$$

λ = Quantenempfindlichkeit, L = Lichtstärke. (Vgl. *Baur*, Formeln für die sensibilisierte Photolyse⁵⁾.)

¹⁾ *G. Trümpler*, Z. physikal. Ch. **90**, 385 (1915).

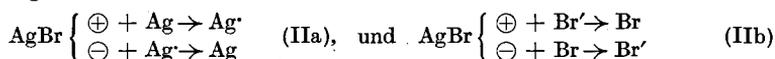
²⁾ *E. Hatt*, Z. physikal. Ch. **92**, 513 (1918).

³⁾ *E. Baur* und *A. Rebmann*, Helv. **5**, 221 (1922); *E. Baur*, Z. physikal. Ch. **111**, 315 (1924); *A. Perret*, J. chim. phys. **23**, 97 (1926); *E. Baur* und *C. Neuweiler*, Helv. **10**, 901 (1927); *V. Sihvonen*, Z. wiss. Phot. **25**, 1 (1927); *K. Burgherr*, Z. wiss. Phot. **24**, 393 (1927); *C. Neuweiler*, Z. wiss. Phot. **25**, 187 (1928); *J. Böhi*, Helv. **12**, 5 (1929); *F. Allisson*, Helv. **13**, 788 (1930); *C. Ouellet*, Helv. **14**, 436 (1931); *E. Bürgin*, Z. wiss. Phot. **30**, 334 (1932); *E. Baur*, *C. Renz*, Helv. **15**, 1085 (1932); *C. Renz*, Helv. **15**, 1077 (1932).

⁴⁾ *E. Baur*, Z. physikal. Ch. [B] **16**, 465 (1932); *J. Deutsch*, Diss. E.T.H. Zürich, No. 756 (1933); *J. Preis*, Z. physikal. Ch. [B] **32**, 65 (1936); *K. Gloor*, Helv. **20**, 853 (1937); *E. Baur*, *M. Obrecht*, Z. physikal. Ch. [B] **41**, 167 (1938); *E. Baur*, Helv. **22**, 818 (1939); *E. Baur*, Helv. **22**, 810 (1939); *E. Baur* und *E. Brunschweiler*, Helv. **24**, 261 (1941).

⁵⁾ *E. Baur*, Helv. **12**, 793 (1929).

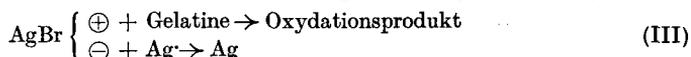
Selbsthemmung. Analog der Elektrolyse wird nun aber auch das Kathodenprodukt die Anode depolarisieren und umgekehrt, so dass ein Teil der Lichtenergie in einem unproduktiven Kreisprozess aufgezehrt wird:



Für den Anodenprozess kann man aber, wie schon oben erwähnt, irgend welche oxydable Substanzen hinzugeben. Zugabe solcher Substanzen (wenn sie irreversibel oxydabel sind) unterdrückten also die Reaktion (IIb) sowie auch den regressiven Dunkelprozess



zugunsten von (I). Der in der Photographie häufig gebrauchte Begriff „chemischer Sensibilisator“ muss daher in den meisten Fällen mit dem Begriff „anodischer Depolarisator“ identifiziert werden. Der wichtigste ist die Gelatine selbst, so dass für die photographische Schicht bei kleinen Belichtungszeiten gilt statt (I):



Die Zirkularreaktion (IIa) hingegen wird die Silberausscheidung (III) oder (I) um so mehr konkurrenzieren, je mehr Silber vorhanden ist. Mit andern Worten, der Anteil der Reaktion (IIa) an der gesamten Lichtstromstärke $V = \lambda L$ ist proportional der Silberkonzentration (Ag). V setzt sich nun aus zwei Teilen zusammen, einem Teil v_1 für den Prozess (I), welcher Silber liefert, und einem Anteil v_2 für den Prozess (IIa), welcher Silber verzehrt. Diesen letzteren setzen wir proportional zur augenblicklich vorhandenen Konzentration des Silbers im belichteten Silberbromid-Korn an. Somit dürfen wir schreiben:

$$v_1 + v_2 = \lambda L$$

oder:

$$\frac{d(\text{Ag})}{dt} + k(\text{Ag}) = \lambda L \quad (2)$$

Bezeichnen wir mit A den Grenzwert, dem (Ag) zustrebt, so ist, nachdem dieser Zustand eingetreten ist:

$$\frac{d(\text{Ag})}{dt} = 0,$$

somit wird zuletzt die gesamte Lichtstromstärke dargestellt werden können durch:

$$\lambda L = k \cdot A.$$

Setzen wir für λL diesen Wert in Gleichung (2) ein, so folgt:

$$\frac{d(\text{Ag})}{A - (\text{Ag})} = k \cdot dt$$

oder integriert:

$$\ln[A - (\text{Ag})] = -kt + C;$$

für $t = 0$ sei $(Ag) = C$, dann ist $C = \ln(A)$

und
$$\ln \frac{A - (Ag)}{A} = -kt$$

oder
$$(Ag) = A(1 - e^{-kt})$$

Nach Rückeinsetzung erhalten wir:

$$(Ag) = \frac{\lambda L}{k} (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

differenziert:

$$\frac{d(Ag)}{dt} = \lambda L e^{-kt} \quad (4)$$

Daraus ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeit:

$$\left(\frac{d(Ag)}{dt} \right)_{t=0} = \lambda L \quad (5)$$

und aus (3) für den Grenzwert von (Ag) bei $t = \infty$:

$$(Ag)_{\text{Grenze}} = \frac{\lambda L}{k} \quad (6)$$

Die Silberausscheidung in Funktion von der Zeit wird also folgende Kurvenform erwarten lassen:

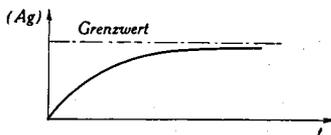
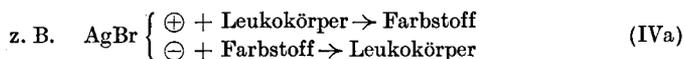
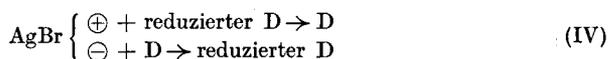


Fig. 1.

Die Desensitisation kommt dann dadurch zustande, dass der Anoden- und der Kathodenprozess durch die verschiedenen Oxydationsstufen ein und desselben Stoffes, des Desensitators (D), bestritten wird nach dem Schema:



Nach *Baur*¹⁾, verbessert nach *Ouellet*²⁾, kommt für die Desensitisation zur Formel (2) noch ein Verzögerungsglied hinzu:

$$\frac{d(Ag)}{dt} + k(Ag) = \lambda L \left(1 - \frac{(D)}{1 + b(D)} \right) \quad (7)$$

so dass der Effekt ist, wie wenn bei Zusatz eines Desensitators die Quantenempfindlichkeit λ herabgesetzt würde¹⁾:

$$\frac{d(Ag)}{dt} + k(Ag) = \lambda' L; \lambda' = \lambda \left(1 - \frac{(D)}{1 + (D)b} \right) \quad (7a)$$

Die Wirkungsweise des Desensitators ist demnach so, dass er in geringer Konzentration zugesetzt stark hemmt, aber mit steigen-

¹⁾ E. Baur, Helv. 12, 793 (1929).

²⁾ C. Ouellet, Helv. 14, 936 (1931).

der Konzentration die Hemmung immer weniger zunimmt. Dies drückt auch die *Baur-Ouellet*-Formel¹⁾ aus:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{\alpha + \beta(D)} \quad (8)$$

worin v die Anfangsgeschwindigkeit der desensitierten Reaktion, v_0 die der ungehemmten Reaktion bedeutet.

Nach (8) resp. (7) ist für verschiedene Konzentrationen (0, x , $2x$, $4x$) des zugesetzten Desensitators folgendes schematisches Kurvenbild zu erwarten:

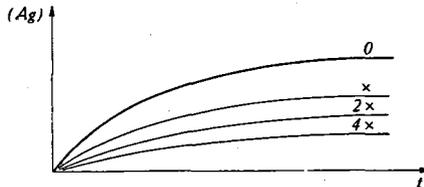
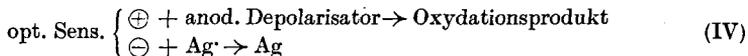


Fig. 2.

Zur Vollständigkeit sei noch die Wirkung der optischen Sensitoren nach dieser Theorie angegeben:

Ein optischer Sensitator wirkt einfach als Lichtempfänger in seinem Spektralgebiet (Grün, Gelb, Rot, Ultrarot) analog Formel (III):



Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, an dem Beispiel der Silberbromid-Photolyse in Gelatineemulsionen die Folgerichtigkeit der oben entwickelten Theorie *Baur's* experimentell zu belegen. Sie ist somit eine Erweiterung zu den Arbeiten der unter ²⁾ und ³⁾ angeführten Autoren. Andererseits erfährt dadurch das Problem der Desensitiation eine Beleuchtung von diesem Gesichtspunkt aus, und die bestehenden Theorien werden in Diskussion gezogen. Untersuchungen am selben System machte in dieser Richtung schon *V. Sihvonen*⁴⁾.

Experimenteller Teil.

1. Versuche in flüssigen Emulsionen.

In Anlehnung an die erwähnte Arbeit von *Sihvonen* wurde eine erste Versuchsreihe mit dünnen, wässrigen Emulsionen durchgeführt. Diese Arbeitsmethode wurde dann aber zugunsten einer

¹⁾ *C. Ouellet*, Helv. **14**, 936 (1931).

²⁾ *C. Ouellet*, Helv. **14**, 436 (1931).

³⁾ *J. Deutsch*, Diss. E.T.H.. Zürich, No. 756 (1933) und die nachfolgenden Zitate unter Fussnote⁴⁾, Seite 728.

⁴⁾ *V. Sihvonen*, Z. wiss. Phot. **25**, 1 (1927).

leistungsfähigeren fallen gelassen. Sie sei aber trotzdem hier beschrieben, weil ihre Ergebnisse wertvolle qualitative Aufschlüsse geben.

Emulsionsbereitung. In 450 cm³ Wasser werden 2,5 g Gelatine aufgequollen und durch Erwärmen auf 70° gelöst, hierauf 25 cm³ 0,8-n. KBr dazugegeben. In der Dunkelkammer werden unter gutem Rühren 25 cm³ 0,8-n. AgNO₃ auf einmal zur warmen Kaliumbromid-Gelatinelösung einlaufen gelassen, darauf eine Stunde weitergerührt. Man erhält so eine milchige Emulsion, die nach tagelangem Stehen nicht flockt.

Zusammensetzung: 0,04-n. AgBr, 0,5% Gelatine, ohne Überschuss an Ag⁺ oder Br⁻.

Die Zusätze (Farbstoffe und andere) werden in gewünschter Menge als konzentrierte Lösung zu je 100 cm³ der fertigen Emulsion gegeben unter kurzem, starkem Rühren.

Die Emulsionen werden über Nacht stehen gelassen und am Morgen je 80 cm³ davon in flachen 100 cm³-Medizinallflaschen der Belichtung ausgesetzt.

Belichtung. Die Flaschen werden in einem Thermostaten (16° C) wagrecht auf einer Schaukel befestigt und diese zur Durchmischung der Emulsion ständig leicht bewegt. Als Lichtquelle diene eine 1000-Watt-Osramlampe in 30 cm Abstand über den Flaschen. Auf diese Weise wurde immer eine Serie von vier Emulsionen nebeneinander belichtet: eine ohne Farbstoffzusatz, die drei andern mit derselben Emulsion und steigender Konzentration des Zusatzes.

Bestimmung des Silbers. Alle Versuche, das Silber direkt analytisch zu bestimmen, misslangen, d. h. die geringe Quantität des photolytisch gebildeten Silbers ist nicht sauber von der grossen Menge Silberbromid zu trennen, besonders weil die emulgierende Gelatine stark störend wirkt.

Am ehesten hätte die Ultrafiltration des Silbers nach vorausgehender Auflösung des Silberbromids mit Kaliumrhodanid oder Natriumthiosulfat („fixieren“) zum Ziel führen sollen. Es zeigte sich aber, dass während der langsamen Filtration und durch das unerlässliche Nachwaschen mit der Fixierlösung auch sämtliches Silber aufgelöst wurde. Fixieren, dann Ausflocken des kolloidalen Silbers mit Eisenoxyd-Sol, Schwefel-Sol und einer Reihe elektrolytischer Flockungsmittel und darauffolgende Filtration durch gewöhnliche und gehärtete Filter gab keine reproduzierbaren Werte; auch nicht Adsorption an Knochenkohle, da ein erheblicher Teil des Silberbromid-Kaliumrhodanid-Komplexes hartnäckig mitadsorbiert wird.

Schliesslich wurde eine einfache kolorimetrische Methode gefunden. Das kolloidale Belichtungssilber stellt sich nach dem Fixieren mit Kaliumrhodanid dar als bräunlich gefärbte Lösung, um so stärker gefärbt, je mehr Silber darin vorhanden ist. Der bei allen Versuchen gleichbleibende Farbton der Silberlösungen war ein Kriterium für immer ähnliche Silber-Teilchengrösse und liess deshalb reproduzierbare Werte erwarten. Die relative Menge des Silbers konnte somit ermittelt werden durch Vergleich der fixierten Emulsion mit einer „Graulösung“ in einem *Leitz*-Universalkolorimeter. Die Vergleichung erfolgte zweckmässig durch das blaue Spektralfilter Nr. 2 des Instrumentes.

Um die absolute Menge des photolytisch gebildeten Silbers angeben zu können, musste die zum Kolorimeter gelieferte Graulösung¹⁾

¹⁾ Vgl. den *Leitz*-Prospekt „Graulösung 1935“.

geeicht werden. Zu diesem Zwecke musste eine kolloide Silberlösung von bekanntem Silbergehalt und gleichem Farbton wie die Versuchslösungen hergestellt werden. Dies gelang durch Reduktion einer stark verdünnten (0.002- bis 0.00004-n.), nach oben beschriebenen Verfahren hergestellten Emulsion mit Hilfe von Rongalit ($\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Beispielsweise wurden 100 cm^3 einer 0.0004-n. Emulsion mit 0,5 g Rongalit + 0,25 g Natriumcarbonat innert 24 Stunden reduziert. Drei solche, verschieden konzentrierte kolloide Silberlösungen zeigten ähnlichen Farbton und stimmten in ihren Kolorimeterwerten auf 2% genau miteinander überein. Es wurde so ermittelt, dass eine kolloide Silberlösung 1,22 mg Ag-koll. in 100 cm^3 enthält, wenn ihr eine gleiche Schichtdicke der Graulösung im Kolorimeter entspricht. (Zeigen also z. B. 40 mm Silberlösung gleiche Helligkeit wie 20 mm Graulösung, durch das Blaufilter Nr. 2 betrachtet, so enthält die Versuchslösung $\frac{1}{2} \times 1,22 \text{ mg Ag}/100 \text{ cm}^3$.)

Zur Bestimmung des photolytisch gebildeten Silbers werden in einem bestimmten Zeitpunkt je 10 cm^3 den belichteten Emulsionen entnommen und im Dunkeln aufbewahrt. Jede dieser Proben wird fixiert mit $1,3 \text{ cm}^3$ konz. Kaliumrhodanid-Lösung (in welcher noch Natriumthiosulfat und Natriumcarbonat zusätzlich aufgelöst sind so, dass sich die Salz mengen in der Fixierlösung der Reihe nach verhalten wie 300:50:3). Auf diese Weise ist das kolloide Silber nur etwa 40 Sekunden mit dem Fixiermittel in Berührung, bis die Messung gemacht ist, und der durch das Kaliumrhodanid entstehende Silberverlust ist sehr gering. Es muss aber darauf geachtet werden, dass jede Probe erst im Moment vor dem Kolorimetrieren fixiert werden darf, da bei längerem Stehen erhebliche Silberverluste entstehen würden, besonders bei Gegenwart gewisser Farbstoffe (*Crabtree*-Effekt¹⁾); beispielsweise ist in einer Probe, die Methylenblau enthält, durch diesen Effekt der Silberwert innert 20 Minuten auf Null gesunken.

Die Ergebnisse, die mit dieser Methode erhalten wurden, seien knapp zusammengestellt.

Von den untersuchten Stoffen wirkten als starke anodische Depolarisatoren:

Thioharnstoff	Methylenblau
Allylthioharnstoff	Nilblau
Cystein-hydrochlorid	Janusgrün
<i>l</i> -Ascorbinsäure	Capriblau
Thiomilchsäure	Malachitgrün
Hydrochinon	Neutralrot
Metol	Natriumnitrit
Brenzcatechin	Kaliumjodid

¹⁾ J. I. Crabtree, Abr. Scientif. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co. 4, 198 (1919/20).

Diese Stoffe haben ähnliche Wirkung; als Beispiel sei die des Methylenblau in graphischer Darstellung wiedergegeben:

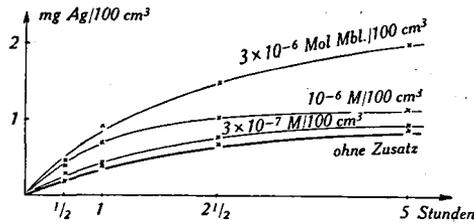


Fig. 3.

schwache anodische Depolarisatoren:

Cystin, Barbitursäure, o-Nitrophenol.

Beispiel: o-Nitrophenol:

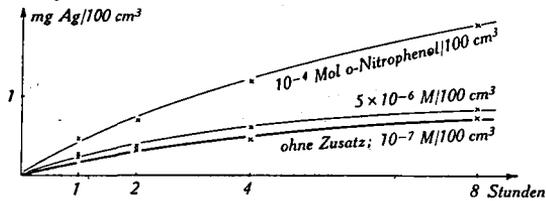


Fig. 4.

Stoffe ohne Wirkung:

d,l-Phenylalanin
Urethan

Kupfer(II)-sulfat
Kaliumbromid

Desensitatoren¹⁾:

Phenosafranin
Pinakryptolgelb

Quecksilber(II)-chlorid
Kaliumbromid

Beispiel: Phenosafranin:

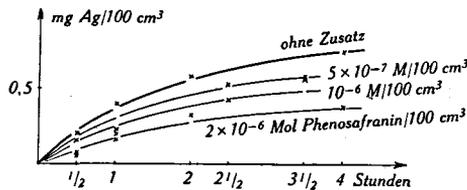


Fig. 5.

Eine interessante Feststellung wurde mit Kaliumjodid gemacht. Wird dieses wie üblich der fertigen Emulsion zugesetzt, so zeigt es starke Depolarisation der Anode. Wird es hingegen zum Kalium-

¹⁾ Die Lichtfilter-Wirkung der Desensitatoren ist in den angewendeten Konzentrationen praktisch Null (Feststellung in entsprechenden Kontrollversuchen), wie auch aus der photographischen Praxis bekannt ist.

bromid gegeben, also vor der Emulsionsbereitung zugesetzt, so zeigt es starke empfindlichkeits-verringemde Wirkung, die darauf beruht, dass die Emulsion viel lichtdurchlässiger geworden ist (das von einer solchen Emulsion durchgelassene Licht vermag eine zweite, empfindlichere, noch gut zu schwärzen). Dieser, je nach dem Zeitpunkt seiner Beimischung unterschiedliche Einfluss des Kaliumjodids ist auch in der photographischen Emulsionstechnik bekannt, nur liegen dort die Verhältnisse umgekehrt¹⁾ (Entwicklungseffekt).

Erwartungsgemäss desensitieren die Farbstoffe Phenosafranin und Pinakryptolgelb. Merkwürdig ist aber, dass Methylenblau, Nilblau, Janusgrün, Capriblau, Malachitgrün und Neutralrot nicht auch unter den Desensitatoren zu finden sind, sondern gerade gegenteilige Wirkung zeigen, trotzdem ihre starke Hemmkraft bekannt ist. Es scheint hier ihre ebenso bekannte schleierbildende Wirkung zutage zu treten. Man könnte allerdings auch annehmen, dass ihre Wirkung hier auf optischer Sensitation beruhe. Demgegenüber wurde in einem Versuch festgestellt, dass z. B. Methylenblau unter einem Blaufilter ebenso starke Empfindlichkeitssteigerung zeigt wie in weissem Licht. Diese Farbstoffe sind deshalb zu den anodischen Depolarisatoren zu zählen.

Wahrscheinlich kommt in den wässrigen Emulsionen bei diesen Farbstoffen der zur Desensitierung notwendige Silberbromid-Farbstoff-Komplex gar nicht zustande. *Schuloff* und *Sachs* sagen ja auch in ihrem Kapitel über die Desensibilisatoren²⁾, S. 129: „Eine Vorbedingung für das Zustandekommen der Desensibilisierung ist ohne Zweifel die Anfärbung des Bromsilberkornes, oder, in der Sprache des Chemikers, das Bromsilber muss mit dem Farbstoff eine gegenüber dem Licht möglichst unempfindliche Adsorptionsverbindung eingehen, die sich allerdings durch Einwirken des Wassers allmählich mehr oder weniger weitgehend zersetzt.“ Meine Ergebnisse mit erstarrten Emulsionen scheinen diese Annahme zu unterstützen.

2. Versuche mit erstarrten Emulsionen.

Emulsionsbereitung. Nach dem schon beschriebenen Verfahren werden 100 cm³ einer Emulsion hergestellt, die aber 1,0-n. an Silberbromid ist und 15% Gelatine enthält. Die noch warme Emulsion wird gleichmässig in eine Porzellanwanne ausgegossen (Fläche 42 × 28 cm) und erstarren gelassen, dann über Nacht mit etwa 10 Liter destilliertem Wasser gewaschen, welches aus einer Vorratsflasche langsam in die Wanne läuft. Am Morgen wird die Emulsion in Streifen geschnitten und in einer Weithalsflasche mit Tuchboden nochmals gewaschen und abtropfen gelassen. Die Emulsionsstreifen werden hierauf in einem Becherglas im Wasserbad geschmolzen und unter Rühren bis auf 200 cm³ mit destilliertem Wasser versetzt. Es resultiert daraus eine von Fremdsalzen (Kaliumnitrat) freie Emulsion, die 0,5-n. an Silberbromid ist und 7,5% Gelatine enthält. In diesem Zeit-

¹⁾ *A. Steigmann*, Ch. Z. **61**, 173 (1937).

²⁾ *J. M. Eder*, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band III, S. 122ff, 276ff. (1932).

punkt wird ein eventueller Zusatz von Kaliumbromid gemacht, wenn ein „Bromkörper“ erhalten werden soll.

Die Zusätze werden nun zu je 5 cm^3 der warmen Emulsion gemacht, und zwar in Form einer Farbstofflösung, die 10^{-4} Mole pro 10 cm^3 enthält. Die 5 cm^3 Emulsion werden in kleine Reagenzgläser gegossen, die die entsprechende Menge Farbstofflösung ($0,05$; $0,15$; $0,45 \text{ cm}^3$) schon enthalten, und durchgemischt, dann im Wasserbad bei 60° aufbewahrt. Nach etwa einer Stunde wird je 1 cm^3 von diesen Emulsionen abgemessen, auf je einen Glasstreifen ausgegossen (Fläche $12 \times 2 \text{ cm}$) und mit einem vorgewärmten Glasstab darauf verteilt, die Streifen hierauf auf eine horizontale Unterlage zum Antrocknen hingelegt. Das Austrocknen erfolgte auf der Zentralheizung (30°) während 10 Stunden. Alle diese Vornahmen wurden natürlich in der Dunkelkammer ausgeführt.

Die Streifen erhielten fast immer dieselben Mengen Farbstoffzusatz, nämlich, entsprechend obigen Daten, 10^{-7} , 3×10^{-7} und 9×10^{-7} Mole auf 1 cm^3 Emulsion, der auf die 24 cm^2 ausgegossen wurde. Daneben wurde immer ein Streifen ohne Zusatz hergestellt.

Belichtung. Um die Schwärzungs-Zeitkurven zu erhalten, mussten die Streifen sukzessive belichtet werden. Dies wurde dadurch erreicht, dass man eine zu prüfende Serie Streifen nebeneinander legte und ein frei bewegliches Aluminiumblech dicht darüber; dieses wird in der Längsrichtung der Streifen (mit Hilfe eines ca. 1:100000 untersetzten Motors) gleichmässig über diesen hinweggezogen, so dass sie am einen Ende starke Belichtung erfahren, der Länge nach abnehmend bis zum anderen Ende, wo sie nur noch ganz kurze Belichtung erhalten, wie unter einem Graukeil.

Als Lichtquelle diente wiederum eine 1000-Watt-Lampe, die aus 85 cm Abstand senkrecht auf die Streifen schien.

Um eine eventuelle optische Sensitation auszuschalten, wurde durch ein Blaufilter belichtet. Als solches diente eine Kupfer(II)-sulfat-Kobalt(II)-sulfat-Lösung, die in einer Glaswanne frei über dem Aluminiumblech aufgestellt wurde. Die trotzdem noch durchtretenden roten Strahlen wurden durch ein Blatt violett gefärbter Gelatine, das auf die Emulsionsstreifen gelegt wurde, abgefangen. Die ganze Filterkombination wurde spektroskopisch geprüft.

Die Filterlösung verhinderte zugleich eine Erwärmung der Streifen.

Bestimmung der direkten Schwärzung. Die Ausmessung der Streifen erfolgte mit einem *Goldberg-Densographen*¹⁾. Bei diesem werden von einer Lichtquelle Strahlen auf den zu untersuchenden Streifen geworfen und das reflektierte Licht in ein Gesichtsfeld geleitet; die Stärke dieser reflektierten Strahlen wird darin mit dem Licht verglichen, das durch einen Graukeil (Keilkonstante 0,25) in messbarem Mass geschwächt wurde. Durch diese Messmethode wird jegliche schädliche chemische Behandlung des photolytisch gebildeten Silbers umgangen. Es muss nur dafür gesorgt werden, dass die unfixierten Emulsionsstreifen, ausser der kurzen Messzeit, keine ungewollte Belichtung erfahren.

¹⁾ Herrn Prof. Dr. *Rüst*, Direktor des photographischen Instituts der E.T.H. habe ich ergebenst zu danken für die Erlaubnis zur Benützung des Densographen des Institutes.

Die Fehlergrenze kann im ungünstigsten Fall (ganz kleine Silbermengen und intensiv gefärbte Zusätze) bis $\pm 10\%$ erreichen, sie ist aber im Mittel kleiner, besonders bei den mathematisch ausgewerteten Maximumwerten.

Der Densograph konnte mit Hilfe der oben beschriebenen kolorimetrischen Methode auf folgende Weise geeicht werden: Ein Streifen wurde über die ganze Länge gleichmässig belichtet und seine mittlere Schwärzung densographisch bestimmt. Darauf wurde die Schicht des Streifens abgekratzt und mit 10 cm^3 warmem Wasser zu einer flüssigen Emulsion verdünnt und wie beschrieben fixiert. Dies ergab eine kolloide Silberlösung von ähnlichem Farbton wie dort, die ohne weiteres kolorimetriert werden konnte. Dies wurde mit Streifen verschiedener Schwärzung durchgeführt. Es wurde so festgestellt (mit der grössten Abweichung von 4%), dass einem Schwärzungsgrad des Densographen ($= 2\text{ mm}$ auf der Ordinate des Densogrammes) $0,0056\text{ mg Ag}$ auf 1 cm^2 des Streifens entsprechen.

Diese Eichung wurde weniger mit der Absicht gemacht, die absolute Silbermenge zu erfahren, als vielmehr um die Tüchtigkeit der Schwärzungsmessung zu prüfen, da ja nicht von vorneherein anzunehmen ist, dass Schwärzungsgrad und Konzentration des Silbers einander proportional gehen.

Ergebnisse:

Zunächst seien die Befunde einiger orientierender Vorversuche mitgeteilt.

Werden die Streifen nass belichtet, so erfahren sie durch Pheno-safranin wie durch Methylenblau Empfindlichkeitssteigerung im weissen und im blauen Licht; werden sie aber trocken belichtet, so wird Desensitierung beobachtet, auch im weissen Licht.

Bei verschiedenen Emulsionen (Äquivalentkörper) zeigte sich aber eine gewisse Unregelmässigkeit in den erhaltenen Werten. Die Verhältnisse waren aber stabiler, sobald etwas Kaliumbromid im Überschuss in der Schicht vorhanden war (Bromkörper). Es wurde daraufhin immer mit Emulsionen gearbeitet, die eine konstante Menge (10^{-5} Mol/cm^3) Br' im Überschuss enthielten. Es sei aber betont, dass das Vorhandensein von Br' für die Desensitisation nicht Bedingung war; Methylenblau z. B. verursachte nicht nur am „Äquivalentkörper“ Hemmung, sondern sogar am „Silberkörper“. Die Wirkung des Br' beruht wahrscheinlich darauf, dass es das Silberbromid-Korn negativ auflädt und dadurch die Farbstoff-Adsorption beeinflusst.

Kaliumbromid selbst wirkt auch desensitierend, aber da die farbstoff-freien Vergleichsstreifen jeweils genau gleichviel Kaliumbromid enthielten wie die gefärbten, so fällt dieser Effekt heraus.

Dies sei an einem Beispiel gezeigt:

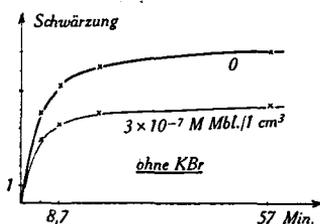


Fig. 6a.

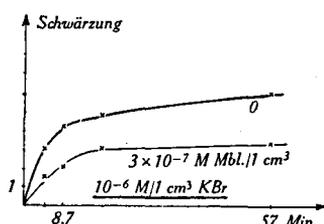


Fig. 6b.

Zusammenstellung der untersuchten Stoffe nach ihrer Wirkung:

a) Desensitatoren.

1. Methylenblau (Thiazinfarbstoff) Nr. 659¹⁾:

Literaturzitat²⁾ S. 146: „...desensibilisiert bedeutend stärker als Safranin, ist aber infolge der intensiven Schleierwirkung unbrauchbar.“

Unser Befund:

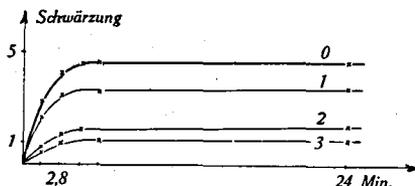


Fig. 7.

Bei den folgenden Desensitatoren brauchen die graphischen Darstellungen nicht mehr beigegeben zu werden, da sie der von Methylenblau ähnlich sind und uns besonders die Maximalwerte s_0, s_1, s_2, s_3 — entsprechend den Desensitatorkonzentrationen $0, 10^{-7}, 3 \times 10^{-7}, 9 \times 10^{-7}$ — interessieren. Als Maximalwerte werden die Schwärzungen der etwa $1\frac{1}{2}$ stündigen Belichtung angenommen, während die Kurven schon nach 30 Minuten fast horizontalen Verlauf nehmen.

Für Methylenblau: $s_0 = 33, s_1 = 24, s_2 = 15, s_3 = 9$. Einheiten von s aus praktischen Gründen willkürlich gleich dem sechsfachen Schwärzungsgrad.

2. Lauth'sches Violett (Thiazinfarbstoff):

Literaturzitat²⁾ S. 146: „...desensibilisiert und schleiert etwas weniger“ (als Methylenblau).

$$s_0 = 23, \quad s_1 = 18, \quad s_2 = 13,5, \quad s_3 = 11,5.$$

3. Neumethylenblau (Thiazinfarbstoff) Nr. 663:

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 15, \quad s_2 = 11,5, \quad s_3 = 8.$$

¹⁾ Die bei den Farbstoffen angegebenen Nummern sind identisch mit den Nummern der betreffenden Farbstoffe in der Farbstofftabelle von G. Schultz, 5. Auflage.

²⁾ J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band III₃ (1932).

4. Phenosafranin (Phenazin):

Durch seine historische und grosse praktische Bedeutung der bekannteste Desensibilisator.

$$s_0 = 33, \quad s_1 = 34, \quad s_2 = 27, \quad s_3 = 24.$$

Die verhältnismässig geringe Wirkung des Phenosafranins in unsern Versuchen lässt sich vielleicht auf optische Sensitierung in der nächsten Umgebung des vom Silberbromid absorbierten Blau — das vom Filter nicht mehr erfasst wird — zurückführen. Ähnliche Befunde geben *E. Stenger* und *H. Stammreich*¹⁾ an, die für Phenosafranin eine 64mal geringere desensitierende Wirkung finden als z. B. für Capriblau.

5. Indulinscharlach B. A. S. F. (Azin) Nr. 671:

Literaturzitat²⁾ S. 143: „...einer der wirksamsten Desensibilisatoren.“

$$s_0 = 23, \quad s_1 = 18, \quad s_2 = 13, \quad s_3 = 9.$$

6. Janusgrün (Azin-, Azofarbstoff) Nr. 124:

Literaturzitat²⁾ S. 140: „...desensibilisiert unter Schleierbildung.“

$$s_0 = 33, \quad s_1 = 27, \quad s_2 = 23, \quad s_3 = 15.$$

7. Capriblau (Oxazin) Nr. 620:

Literaturzitat²⁾ S. 145: „...desensibilisiert unter Schleierbildung.“

$$s_0 = 35, \quad s_1 = 32, \quad s_2 = 27, \quad s_3 = 18.$$

8. Nilblau (Oxazin) Nr. 653:

Literaturzitat²⁾ S. 145: Nach *Lüppo-Cramer* hat dieser Farbstoff günstige Wirkung, nach anderen Autoren weniger, er bewirkt auch Schleier.

$$s_0 = 35, \quad s_1 = 24, \quad s_2 = 10, \quad s_3 = 7.$$

9. Aurantia (Nitrofarbstoff):

Literaturzitat²⁾ S. 163: „...desensibilisiert im Blau ebenso stark oder stärker als Phenosafranin, im übrigen Spektralbereich aber schwächer.“

$$s_0 = 18, \quad s_1 = 18, \quad s_2 = 16,5, \quad s_3 = 14.$$

10. Alizarinecyanol B (Anthrachinonfarbstoff) Nr. 851:

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 23, \quad s_2 = 16, \quad s_3 = 9.$$

11. Viktoriaviolett 4 BS (Azofarbstoff) Nr. 61:

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 18, \quad s_2 = 10, \quad s_3 = 4.$$

12. Diamingrün B (Trisazofarbstoff) Nr. 474:

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 18, \quad s_2 = 12,5, \quad s_3 = 9.$$

13. Formylviolett S4B (Triphenylmethanfarbstoff) Nr. 530:

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 18, \quad s_2 = 15, \quad s_3 = 12.$$

14. Malachitgrün (Triphenylmethanfarbstoff) Nr. 495:

Literaturzitat²⁾ S. 165: „... ausserordentlich starker Desensibilisator, der gleichzeitig verschleiert.“

$$s_0 = 18, \quad s_1 = 15, \quad s_2 = 12, \quad s_3 = 9.$$

15. *d, l*-Phenylalanin (Aminosäure):

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 22,5, \quad s_2 = 18, \quad s_3 = 16.$$

¹⁾ *Stenger, Stammreich*, Z. wiss. Phot. **23**, 11 (1924).

²⁾ *J. M. Eder*, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band III₃ (1932).

16. Anorganische Desensitatoren:

Salze wirkten im allgemeinen unregelmässig. Es darf auch keine Abhängigkeit ihrer Wirkung von der Konzentration erwartet werden, da sie in den lufttrockenen Emulsionsstreifen z. T. auskristallisieren müssen.

Qualitativ konnten aber doch als typische Desensitatoren folgende Ionen ermittelt werden:

Fe⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Co⁺⁺;

Mn⁺⁺ und Hg⁺⁺ nur bei den geringsten Konzentrationen.

b) Anormal starke Desensitation zeigte:

Pinakryptolgelb¹⁾:

Dieser, in der Praxis wohl der beste Desensitator, blockierte unsere Silberbromid-Photolyse schon in einer Konzentration von 3×10^{-7} Mol/l cm³ vollständig.

$$s_0 = 18, \quad s_{1/3} = 13, \quad s_1 = 7,5, \quad s_2 = 0.$$

$s_{1/3}$ entspricht der Konzentration $\frac{1}{3} \times 10^{-7}$ Mol/cm³.

c) Desensitatoren, die zugleich sensitieren.

Das typische Beispiel für diese Überlagerung der zwei Effekte ist:

1. Bindschedler's Grün (Indamin):

Literaturzitat²⁾: „... desensibilisiert unter starker Verschleierung.“

$$s_0 = 22, \quad s_1 = 16,5, \quad s_2 = 24, \quad s_3 = 29.$$

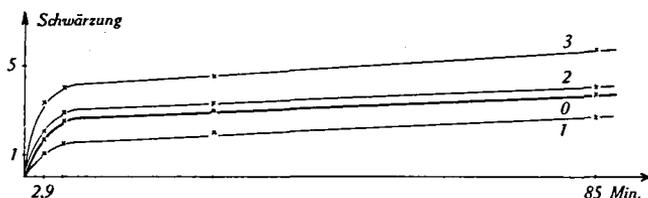


Fig. 8.

Die geringste Konzentration zeigt Desensitierung, bei den höhern Konzentrationen überwiegt die Sensitierung.

2. Neutralrot (Azin) Nr. 670:

Hier sind die Wirkungen beider Effekte gering, die Abhängigkeit von der Konzentration ungesetzmässig.

3. Fuchsin (Triphenylmethanfarbstoff) Nr. 530:

Wirkte wie Neutralrot.

4. l-Ascorbinsäure:

Effekt ähnlich wie beim Bindschedler's Grün, nur dass bei Konzentration 1 und 2 Desensitation beobachtet wird:

$$s_0 = 24, \quad s_1 = 16, \quad s_2 = 18, \quad s_3 = 25.$$

¹⁾ J. M. Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band III₃, S. 149 (1932).

²⁾ ibidem S. 145.

d) Anodische Depolarisatoren.

Allyl-thioharnstoff zeigte reine anodische Depolarisation:

Konzentration in 10^{-8} Mol/cm ³ :	0	3	10	30	100	300	1000
s :	30	31,5	31,5	48	60	81	99

Dieser Versuch zeigt auch, dass eine allfällige Schirmwirkung des Silbers bei unsern normalen Schwärzungen kaum in Betracht fallen kann, da hier der dreifache Wert der gewohnten Maximalschwärzung erhalten wird.

Ergebnisse anderer Versuche:

1. Belichtung im sauerstoff-freien Raum.

Um einen eventuellen Einfluss von Sauerstoff auf die Desensitierung festzustellen, wurden zwei Versuchsserien in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre belichtet. Die Streifen lagen bei diesem Versuch in einem luftdichten Trog mit flachem Glasdeckel (Gummiringdichtung), der mehrmals evakuiert wurde und dazwischen immer wieder mit Kohlendioxyd gefüllt, und durch den während der Belichtung ständig ein schwacher Kohlendioxyd-Strom geleitet wurde. Belichtung ohne Blaufilter.

Resultat für:

Indulinscharlach: $s_0 = 30$,	$s_1 = 24$,	$s_2 = 18$,	$s_3 = 12$.
Pinakryptolgelb: $s_0 = 30$,	$s_{1/3} = 25$,	$s_1 = 21$,	$s_2 = 15$.

Sauerstoff ist also ohne Einfluss auf die Desensitierung bei Indulinscharlach; bei Pinakryptolgelb ist bei Abwesenheit von Sauerstoff die „anormale“ Desensitierungskraft (Blockierung) verschwunden, aber noch eine „normale“ Hemmung wie bei irgend einem Desensitator vorhanden.

Diese Befunde stehen im Gegensatz zu jenen von *Blau* und *Wambacher*¹⁾. Allerdings darf ein Vergleich nicht ohne weiteres angestellt werden, da ich die direkte Schwärzung messe, währenddem die Autorinnen entwickelte Platten ausgemessen haben.

2. Ausbleichung der direkten Schwärzung.

Nach *Lüppo-Cramer* vermag ein Tropfen Pinakryptolgelb die direkte Schwärzung im weissen Licht auszubleichen²⁾. Diesen Versuch habe ich wiederholt, aber nicht nur mit Pinakryptolgelb, sondern auch mit andern Desensitatoren.

Ein Emulsionsstreifen wurde bis zur maximalen Schwärzung belichtet, dann nebeneinander je ein Tropfen einer stark verdünnten Farbstofflösung aufgesetzt und weiterbelichtet. Der Befund für die 7 untersuchten Desensitatoren lautet:

¹⁾ Z. wiss. Phot. 33, 191 (1935).

²⁾ Phot. Ind. No. 13, 1930.

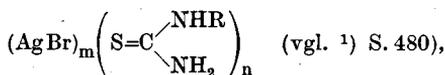
Pinakrytolgelb	bleicht	das Silber	aus
Phenosafranin	„	„	nicht „
Aurantia	„	„	„
Janusgrün	„	„	„
Viktoria violett	„	„	„
Capri blau	„	„	„
Methylenblau	„	„	„

Das Pinakrytolgelb allein zeigte also eine Ausbleichfähigkeit, wie es auch allein eine anormal starke Desensitierungskraft besitzt.

3. Silberbromid-Komplex mit Allyl-thioharnstoff.

Wird ein Emulsionsstreifen (ohne Zusätze) in einem 0,006-proz. Bad von Allyl-thioharnstoff belichtet, so tritt starke Schwärzung auf, durch anodische Depolarisation gefördert.

Wird der Streifen aber in einem konzentrierten Bad (3%) belichtet, tritt nicht die geringste Schwärzung ein, die Silberbromid-Photolyse ist vollständig blockiert; der Emulsion sieht man dabei nicht an, dass sie sich irgendwie verändert hätte. Wird dieser Streifen nun getrocknet, so verschwindet die milchige Trübe der Emulsion, sie wird klar durchsichtig wie eine Haut reiner Gelatine. Beim Anfeuchten mit Wasser tritt die Trübe wieder auf. Es scheint sich bei der Trocknung ein Komplex zu bilden von der Form:



der mit Wasser wieder teilweise zerfällt.

Diese Beobachtung mag eine Unterstützung der Ansicht sein, dass auch die Desensitoren mit Silberbromid Komplexe bilden, die im Wasser z. T. zerfallen, dass man also in wässrigen Emulsionen in bezug auf die Desensitierung schwächere Wirkungen zu erwarten hat als in trockenen.

Auswertung und Erörterung der Ergebnisse.

Prüfung der *Baur-Ouellet*-Formel.

Wirken die Desensibilisatoren nach der Theorie *Baur's*, so muss die Formel (8) hier Geltung haben:

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1}{\alpha + \beta(D)}$$

v_0 und v sind die Anfangsgeschwindigkeiten der ungehemmten bzw. der mit der Desensitorkonzentration (D) gehemmten Photolyse.

Bei unsern Versuchen ist aber die Anfangskonzentration meistens schlecht definiert und zur Rechnung unbrauchbar. v und v_0 lassen sich aber ersetzen durch die betreffenden Maximalschwärzungen s_1, s_2, s_3, s_0 ,

¹⁾ *J. M. Eder*, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band II₁ (1927).

nach (5) ist $v_0 = \lambda L$
 weiter nach (6): $\lambda L = Ag_{\text{Grenze}} \cdot k = s_0 \cdot k$
 und nach (7a): $\lambda_1 L = s_1 \cdot k$
 somit: $\frac{v_1}{v_0} = \frac{\lambda L}{\lambda L} = \frac{s_1 k}{s_0 k} = \frac{s_1}{s_0}$

es gilt also für die Formel (8) auch:

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{1}{\alpha + \beta(D)}$$

Man bestimmt nun mit dieser Formel für eine Konzentration das β und mit diesem die übrigen s zum Vergleich ($\alpha = 1$).

Die erhaltenen Resultate sind aus folgender Tabelle Seite 744 ersichtlich.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die *Baur-Ouellet*-Formel zum grossen Teil innerhalb der Versuchs-Fehlergrenze erfüllt wird und dass in keinem Fall ein direkter Widerspruch dagegen gefunden wird. Kleine Abweichungen sind zu erwarten, da ja wohl kein Farbstoff ganz reiner Desensitator sein wird und immer kleine Nebenwirkungen vom Typus des *Bindschedler's* Grün oder des Pinakryptolgelb haben kann.

Prüfung auf Formel (3):

$$(Ag) = \frac{\lambda L}{k} (1 - e^{-kt})$$

Es sei an einem Beispiel gezeigt, wie weit die experimentellen Kurven mit den daraus nach obiger Formel errechneten übereinstimmen.

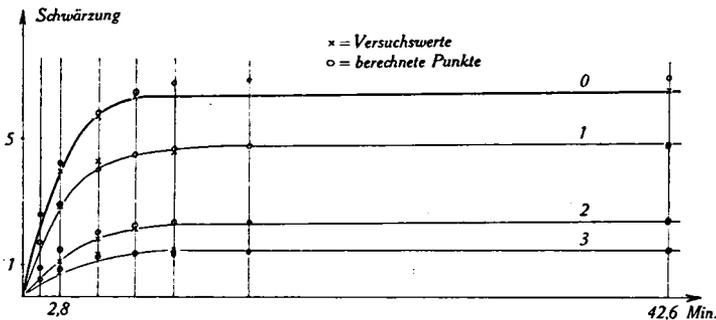


Fig. 9.

Kurve 0:

λL bestimmt sich aus der Tangente im Nullpunkt zu 2,316, das k wird durch Bestimmung von $\frac{d(Ag)}{dt}$ ($= v = tg$ des Tangentenwinkels) an drei Punkten der Kurve — bei $t = 2,8, 5,6$ und $8,4$ — im Mittel zu 0,333 erhalten.

Die Berechnung dieses k erfolgte nach Formel (4):

$$\begin{aligned} \frac{d(Ag)}{dt} &= v = \lambda L \cdot e^{-kt} \\ \ln v &= (\ln \lambda L) - kt \\ k &= \frac{\ln L - \ln v}{t} \end{aligned}$$

Desensitator	β	(D) $\times 10^7$	gefundene Ag_{Max}	mit β berech- nete Ag_{Max}
Methylenblau . .	0,406	0	33	33
		1	24	23,4
		3	15	14,4
		9	9	9
Lauth's Violet .	0,20	0	23	23
		1	18	19,5
		3	13,5	14,4
		9	11,5	8,2
Neumethylenblau	0,40	0	24	24
		1	15	17,1
		3	11,5	10,9
		9	8	5,2
Phenosafrafin . .	0,042	0	33	33
		1	34	31,6
		3	27	28,5
		9	24	24
Indulinscharlach .	0,20	0	23	23
		1	18	19,1
		3	13	14,4
		9	9	8,2
Janusgrün	0,133	0	33	33
		1	27	29,1
		3	23	23,6
		9	15	15
Capriblau	0,10	0	35	35
		1	32	31,8
		3	27	27
		9	18	18,4
Nilblau	0,445	0	35	35
		1	24	24,2
		3	10	14,5
		9	7	7
Aurantia	0,03	0	18	18
		1	18	17,5
		3	16,5	16,5
		9	14	14,2
Alizarincyanol B.	0,17	0	24	24
		1	23	20,5
		3	16	16
		9	9	10,4
Viktoriaviolett .	0,335	0	24	24
		1	18	18
		3	10	11,9
		9	4	6

Desensitator	β	(D) $\times 10^7$	gefundene Ag_{Max}	mit β berechnete Ag_{Max}
Diamingrün B .	0,25	0	24	24
		1	18	19,5
		3	12,5	13,7
		9	9	7,4
		9	9	7,4
Formylviolett . .	0,20	0	24	24
		1	18	20
		3	15	15
		9	12	8,6
		9	12	8,6
Malachitgrün . .	0,13	0	18	18
		1	15	15,9
		3	12	12,9
		9	9	8,3
		9	9	8,3
d,l-Phenylalanin .	0,07	0	24	24
		1	22,5	22,4
		3	18	19,6
		9	16	14,7
		9	16	14,7

Die Ag-Werte der Kurve berechnen sich somit aus:

$$(Ag) = \frac{2,316}{0,333} \cdot (1 - e^{-0,333t})$$

Die einzelnen errechneten Punkte sind in der Figur eingetragen.

Kurven 1, 2, 3:

Für die Desensitationskurven gilt nach (7a):

$$(Ag) = \frac{L\lambda'}{0,333} (1 - e^{-0,333t})$$

die $\lambda'L$ berechnet man aus den betreffenden Ag_{Max} :

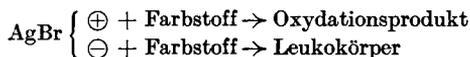
$$\lambda'L = Ag_{Max} \cdot k$$

$$\lambda'_1 L = 1,44 \quad \lambda'_2 L = 0,80 \quad \lambda'_3 L = 0,48.$$

Die Übereinstimmung der berechneten Punkte mit den experimentell bestimmten Kurven nach Fig. 9 ist gut.

Nach all diesen Ergebnissen darf man sagen, dass sich die Theorie *Baur's* auch für den Fall der Photolyse des Silberbromids und ihrer Desensitation bewährt.

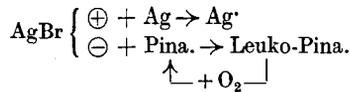
Nach dieser Theorie soll bei der Desensitation Silberbromid durch eine Zirkularphotolyse des Farbstoffes geschont werden nach der Formel (IVa). Ergänzend sei noch bemerkt, dass gegebenenfalls noch eine Oxydation des Farbstoffes eintreten kann (vgl.¹⁾):



Dass dieses Schema aber erst in zweiter Linie in Betracht fällt, geht aus der Tatsache hervor, dass die Ionen Fe^{+++} , Cu^{++} , Co^{++} auch desensitieren, für die aber keine Weiteroxydation in Frage kommt.

¹⁾ E. Baur, Proc. of the 7th Intern. Congr. of Phot. 1928, S. 262.

Was die Ausbleichwirkung des Pinakryptolgelb anbelangt, so muss diese als kathodische Depolarisation des Kreisprozesses (IIa) betrachtet werden:



Die Rückoxydation des Leukokörpers würde die teilweise Sauerstoffabhängigkeit der Pinakryptolgelb-Desensitation erklären. Es mag hier in gewissem Sinne die Oxydationstheorie gelten. Dieser Ausnahmefall ist aber nur eine Bestätigung der Gültigkeit der Theorie *Baur's* für alle andern Fälle, denn er zeigt, wie auffallend die Versuchsergebnisse beeinflusst werden, wenn irgendein anderer Effekt, als nur die theoretisch erwarteten, im Spiel ist.

Zusammenfassung.

1. Es ist die Desensitation der Silberbromid-Photolyse in flüssigen Emulsionen geprüft und festgestellt worden, dass von einer Reihe bekannter Desensitatoren nur Phenosafranin und Pinakryptolgelb wirken.

Für die Bestimmung des photolytisch gebildeten Silbers in flüssigen Emulsionen ist eine kolorimetrische Methode ausgearbeitet worden.

2. Es ist für eine Anzahl bekannter Desensitatoren verschiedener Stoffklassen die Desensitation in Abhängigkeit von der Konzentration der zugesetzten Stoffmenge an trockenen Emulsionsstreifen untersucht worden.

3. An Hand der Auswertung der Ergebnisse, mit den schon vielfach geprüften Formeln von *Baur-Ouellet*, wurde gezeigt, dass die *Baur's*che Theorie durch die Silberbromid-Photolyse und deren Desensitation volle Bestätigung findet.

Die Desensitation des Silberbromids findet hierdurch eine Erklärung, die sich in Gegensatz zu bestehenden Theorien, insbesondere die Oxydationstheorie, stellt.

Lebenslauf.

Ich, Viktor Girtanner, Sohn des August und der Katharina Girtanner-Betschart, wurde am 31. Dezember 1915 als Bürger von St. Gallen in Luzern geboren.

In Luzern besuchte ich die städtische Primarschule und anschliessend die Kantonsschule, an welcher ich im Juli 1934 die Maturitätsprüfung bestand. Im selben Jahr immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich 1938 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb. Hierauf betätigte ich mich im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der E.T.H. als Assistent und verfasste daselbst die Promotionsarbeit.
