

Die Desensibilisierung des Bromsilbers und das Safraninverfahren (Entwicklung bei hellem Lichte).

Von Dr. LÜPPO-CRAMER.

(Techn. Direktor der Trockenplattenfabrik Kranzeder & Cie. A.-G. in München.)

(Eingeg. 9./1. 1922.)

Die gewöhnliche photographische Bromsilberplatte ist bekanntlich „farbenblind“, insofern als sie nur auf die blauen und violetten Strahlen reagiert, wenigstens bei Innehaltung der zum Zustandekommen eines normalen Bildes erforderlichen Belichtungszeit. Durch Anfärbung des Bromsilbers mit zahlreichen Farbstoffen gelingt es indessen leicht, das Bromsilber für Lichtstrahlen aller Wellenlängen empfindlich zu machen, es zu „sensibilisieren“. Die Gesamtempfindlichkeit der Platte gegen weißes Licht wird durch derartige Farbensensibilisatoren im allgemeinen nicht erhöht, man spricht daher auch meistens von „optischen Sensibilisatoren“. H. W. Vogel, dem wir die Entdeckung der optischen Sensibilisatoren verdanken (1873), unterschied neben den optischen noch die „chemischen Sensibilisatoren“, d. h. Substanzen, die die Empfindlichkeit des Halogensilbers nicht spezifisch für Strahlen bestimmter Wellenlänge, sondern ganz allgemein für weißes Licht erhöhten. Derartige chemisch sensibilisierende Substanzen wirkten, insbesondere beim Jodsilber, dadurch, daß sie Absorptionsmittel für das bei der Belichtung frei werdende Halogen waren und dadurch den photochemischen Zersetzungssprozeß erleichterten. Bei den modernen hochempfindlichen Bromsilbergelatineschichten mit chemischer Entwicklung spielen chemische Sensibilisatoren normalerweise keine Rolle¹⁾. Die optischen Sensibilisatoren haben dagegen eine sehr große Bedeutung, zumal für die Farbenphotographie, die ohne sie undenkbar wäre.

Auf dem Gebiete der optischen Sensibilisierung haben sich zahlreiche Forscher betätigt, und die Anzahl der vorgeschlagenen brauchbaren Farbstoffe zählt nach Tausenden. Praktisch bewährt haben sich indessen nur wenige. Für die üblichen sogenannten orthochromatischen, d. h. nur gelbgrünempfindlichen Platten wird immer noch fast ausschließlich das Erythrosin verwendet, während für panchromatische Schichten die Isozyanine die größte Bedeutung erlangt haben.

Merkwürdigerweise hat man bei den Untersuchungen über die Wirkung der Farbstoffe auf das Bromsilber anscheinend nie daran gedacht, daß auch das Gegenteil einer Sensibilisierung, also eine Empfindlichkeitsverringerung, von praktischem Werte sein könnte.

Man beobachtete zwar vielfach, daß die Empfindlichkeit des Bromsilbers gegen weißes Licht durch Anfärbung mit gewissen Farbstoffen Schaden litt, deutete dies aber entweder als eine Filterwirkung oder suchte die Ursache in Verunreinigungen der Farbstoffe. Im übrigen interessierte man sich nicht weiter für solche Körper.

1903 erhielt Ludwig ein Patent auf das „Coxinverfahren“, das darin bestand, die photographische Platte nach der Belichtung in die Lösung roter Farbstoffe zu legen, um sie so ohne eigentliche Dunkelkammerlampe entwickeln zu können. Lumière und Seyewetz führten zu demselben Zwecke das „Chrysosulfit“ ein, ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Sulfit, das dem Entwickler zugefügt wurde. Beide Methoden, die rote Dunkelkammerlampe zu umgehen, die aber nichts weiter bewirken als den Ersatz einer festen Dunkelkammerscheibe durch eine rotgefärbte Flüssigkeitsschicht, haben sich nicht einzubürgern vermocht, da sie grundsätzliche und unüberwindliche Nachteile hatten. Es wurde besonders beklagt, daß man eine Kontrolle des Entwicklungsvorganges nur in der Aufsicht oder brstensfalls in der Durchsicht in einem vertikal stehenden Trog vornehmen könne, und daß auch die erforderliche starke Färbung des Entwicklers selbst für die Aufsicht eine genauere Beaufsichtigung des Negativs nicht gestatte.

Einen anderen Weg, die Dunkelkammer zu ersetzen, versuchte R. Freund mit seinem „Aktinalverfahren“ einzuschlagen. Er wollte das Bromsilber nach der Exposition dadurch lichtunempfindlich machen, daß er es durch Baden der Platte in Jodkaliumlösung in das wenig lichtempfindliche Jodsilber überführte. Da bei dieser Behandlung aber das latente Lichtbild selbst sehr stark angegriffen wird, ist auch dieses Verfahren nicht brauchbar, ebensowenig kommen andere oxydativ wirkende Agenzen, die chemisch die Lichtempfindlichkeit herabsetzen, in Frage, da auch sie stets das eigentliche Bild mehr oder weniger weit zerstören.

Der Verfasser fand nun bei Untersuchungen in ganz anderem Zusammenhang²⁾, daß die Oxydationsprodukte einiger Entwickler-substanzen, insbesondere des Amidol⁴ und seiner Homologen, in stark verdünnter Lösung (0,05%) die Empfindlichkeit des Bromsilbers

ohne jede Schädigung des latenten Lichtbildes so stark herabsetzen, daß es möglich ist, nach einem solchen Vorbade die Hervorrufung des Bildes bei einem ganz hellen gelben Lichte vorzunehmen. Es schien zunächst, daß das Amidol als solches, d. h. ohne daß es oxydiert wurde, jene wichtige Wirkung auf das Bromsilber ausübe. Da es genügt vollkommen, Amidol in frisch destilliertem Wasser aufzulösen, wobei eine ganz farblose Lösung entsteht. Auch die in einer solchen frischen Lösung gebadete Platte bleibt fast farblos, und man kommt zunächst gar nicht auf den Verdacht, daß gerade Spuren von Oxydationsprodukten es sind, die jene Wirkung ausüben. Erst erhebliche Umwege meiner Untersuchung führten zu dem Ergebnis, daß es doch tatsächlich die Oxydationsprodukte mehrerer Entwickler-substanzen sind, die für den Prozeß der Empfindlichkeitsverringerung (Desensibilisation) ausschlaggebend sind. Solche Oxydationsprodukte, insbesondere die der Amidophenole, haben nun ausgesprochenen Farbstoffcharakter und dies führte mich auf die Vermutung, daß man wohl auch unter den eigentlichen Farbstoffen solche finden würde, die sich in der angedeuteten Richtung photographisch verwenden ließen.

Aus einer großen Reihe von Farbstoffen und ähnlich konstituierten Körpern, die mir zu diesem Zwecke von E. König, dem bekannten Entdecker der meisten modernen Sensibilisatoren, zur Verfügung gestellt wurden, fand ich die Gruppe der Safranine hervorragend geeignet. Am besten bewährte sich das Phenosafranin, wenn es auch zahlreiche andere Vertreter dieser und anderer Farbstoffklassen gibt, die praktisch ebensogut wirken. Die Art der Farbe spielt an sich keine Rolle, da die Schirmwirkung überhaupt nicht bei der Desensibilisierung in Frage kommt, man kann also grundsätzlich ebensogut blaue, gelbe oder grüne, ja farblose Substanzen als Desensibilisatoren verwenden. Für die Entwicklung bei hellem Lichte ist aber ein roter Farbstoff wesentlich angenehmer als ein blauer oder grüner. Es scheint indessen notwendig, immer wieder zu betonen, daß das Safraninverfahren mit einer einfachen Schirmwirkung nichts zu tun hat, die ja keinerlei Interessantes bieten würde.

Man stellt sich eine Vorratslösung von Phenosafranin 1:2000 her und fügt zu den üblichen Entwicklern auf je 100 ccm 10 ccm der Farblösung. Solche Entwicklerlösungen sind ganz hellrot, so daß man in ihnen bei der Hervorrufung jede Einzelheit des Bildes bequem beobachten kann. Allerdings muß die Platte, um den Farbstoff bis in die Tiefe der Gelatineschicht aufzusaugen und dadurch unempfindlich gegen das gelbe Licht zu werden, zuerst eine Minute lang in der Entwicklerlösung gelegen haben, ehe man gelbes Licht einschalten kann. Ich benutze eine fünkerige Lampe, die durch eine ganz helle gelbe Scheibe (Partrazin oder Filtergelb) abgeschlossen ist; in 1½ m Entfernung direkt darunter erfolgt die Entwicklung ohne jede Vorsicht. Da die Schirmwirkung keine Rolle bei dem Safraninverfahren spielt, kann man nach Belieben die Platte aus der Lösung herausnehmen und in der Durchsicht gegen das helle Licht betrachten. Man erhält auch auf den höchstempfindlichen Platten glasklare Bilder, während die Kontrollplatten im zusätzlichen Entwickler total verschleieren.

Überraschend ist die Tatsache, daß auch orthochromatische und unter gewissen Vorsichtsmaßregeln auch panchromatische Platten in der beschriebenen Weise bei hellem Lichte entwickelt werden können, was nach dem erwähnten Amidovorbade nicht möglich ist. Man kann auch noch einen erheblichen Schritt weiter gehen und bei ungeschütztem Kerzenlichte selbst höchstempfindliche und auch panchromatische Platten hervorrufen, wenn man die Anfärbung mit Safranin stärker gestaltet, und zwar am besten durch Einschaltung eines Vorbades von Phenosafranin. Einzelheiten hierüber findet man in meinem zitierten Buche: „Das Safraninverfahren.“

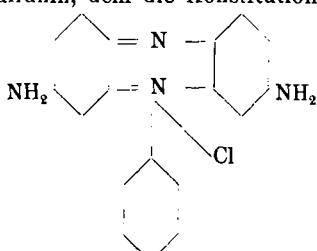
Das Safraninverfahren hat den ungeteilten Beifall der Fachwelt gefunden, insbesondere ist es schon jetzt ungezählten augenleidenden und rotblinden Photographen zur Wohltat geworden. Der Verfasser ist überzeugt, daß jeder, der die so außerordentlich einfache Methode der Entwicklung auch nur einmal versucht hat, nie wieder davon abgehen wird. Den Wissenschaftler interessiert vor allem, daß jetzt auch die Verarbeitung rotempfindlicher und panchromatischer Schichten sich ebenso sicher und bequem gestaltet, wie die der nur blauempfindlichen Platte. Ja, die Wirkung des Phenosafranins im Entwickler geht sogar so weit, daß es die Schleier, die bei zu starker Sensibilisierung bestimmter Plattsorten mit gewissen Isozyaninen aufzutreten pflegen, die aber mit Lichtwirkung nichts zu tun haben, zurückhält, ohne daß aber hier etwa eine ähnliche Wirkung wie die des Bromsilbers vorliege, die ja auch das latente Bild zurückhalten. Daß auch dies von höchster praktischer Bedeutung insbesondere für die Farbenphotographie ist, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Das Wesen der Desensibilisierung besteht nach den Untersuchungen des Verfassers a. a. O. darin, daß die betreffenden Farbstoffe und auch die Oxydationsprodukte nicht nur der organischen Entwickler-substanzen, sondern sogar auch die des Eisenoxalates, in Gegenwart des Lichtes eine oxydative Wirkung auf das photochemisch na-zierende Silber ausüben und dadurch die Verschleierung verhüten. Was

¹⁾ Vgl. Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907.

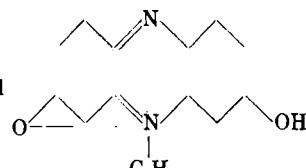
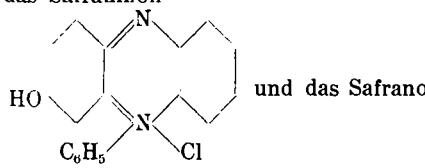
²⁾ Ausführliches über dieses Thema in: Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren), 2. Auflage, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) in Leipzig, 1922.

die Konstitution der Safranine und anderer Desensibilisatoren anlangt, so haben E. König und der Verfasser sich folgende Ansicht gebildet: Da das Phenosafranin, dem die Konstitutionsformel:



zukommt, der einfachste Vertreter der Safranine ist, lag es natürlich nahe, auch andere, kompliziertere Safraninfarbstoffe zu untersuchen, deren Nuancen von scharlachrot bis violett gingen. Lüppo-Cramer vermutete, daß die Aminogruppen beim Zustandekommen der desensibilisierenden Wirkung besonders beteiligt seien. Wir ersetzen daher zunächst die Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Methylgruppen und prüften das Dimethylphenosafranin und das Tetramethylsafranin. Lüppo-Cramer fand, daß diese beiden Farbstoffe ungefähr ebenso wirksam sind wie das Phenosafranin. Dieses Resultat widersprach nicht der Aminogruppentheorie, denn die Einführung von Methyl in die Aminogruppen pflegt auch sonst an den chemischen Eigenschaften eines Körpers nicht viel zu ändern.

Auch das Tolusafranin, das sich ebenso vom Toluidin ableitet wie das Phenosafranin vom Anilin, verhält sich genau wie das Phenosafranin. Zum Zwecke der weiteren Prüfung der Aminogruppentheorie ersetzen wir die Aminogruppen des Safranins stufenweise durch Sauerstoff oder Hydroxyl. Die so entstehenden Farbstoffe sind das Safranon



welch letzteres gar keine Aminogruppe mehr enthält. In der Tat erwies sich das Safranon noch als schwacher Desensibilisator, und das Safranol wirkte überhaupt nicht mehr desensibilisierend.

Farbstoffe anderer Klassen, die mehrere Aminogruppen enthalten, wie z. B. das Chrysoidin, zeigten sich einigermaßen wirksam; Kongorot verhielt sich völlig neutral. Vorläufig scheint es, als seien unter den Farbstoffen, die sich vom Chinonimid ableiten, besonders starke Desensibilisatoren zu finden. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Oxydationsprodukte von Entwicklern wie Amidol und para-Phenylen-diamin, an denen Lüppo-Cramer zuerst die Desensibilisierung beobachtete, unzweifelhaft in die Klasse der Chinonimide gehören.

[A. 19.]

Über die Entstehung von Dextrinen bei der Inversion der Saccharose.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Fortsetzung von Seite 67.)

In der Tafel 11 habe ich nun die Reduktionszahlen aus verschiedenen Gärreihen, soweit mir diese nach der Art ihrer Ausführung genügend vergleichbar schienen, nach steigenden U-Zahlen der verwendeten Kultivthone geordnet. Diese Übersicht zeigt folgendes:

Die Reduktionskraft der nicht vergorenen Stoffe wird durch die „verschärzte Inversion“ (nämlich $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen in siedendem Wasser mit 1 ccm rauchender Salzsäure auf 20 ccm der stark verdünnten Lösung) im durchschnittlichen Verhältnis von 6 zu 10 ($\frac{IV}{In} = 0,585$, Spalte 5) erhöht. Eine Verschiebung dieses Verhältnisses mit dem Wechsel der U-Zahlen ist nicht sehr deutlich wahrzunehmen, doch scheint die Erhöhung mit wachsendem U zuzunehmen, die Zahl IV also kleiner zu werden. Wenn dies zutreffen sollte, so würden also um so leichter invertierbare Dextrine entstehen, je stärker die Veränderung des Invertzuckers ist. Verfolgt man dies noch weiter, indem man sich den zeitlichen Verlauf der verschiedenen Vorgänge nebeneinander: der Inversion, der sogenannten Reversion (also Dextrinbildung) und einer vorausziehenden weiteren Einwirkung der Säure auf die so entstandenen Kohlehydrate bei länger fortgesetzter Erhitzung vergegenwärtigt, so scheint hervorzugehen, daß die zuletzt erwähnte Umwandlung auch eine merkliche Rolle spielt, und damit wird der äußerlich so einfach ausschende Vorgang immer verzweigter.

Desto bestimmter ergibt sich aus der Tafel 11 die verhältnismäßige Abnahme des Reduktionsvermögens der Gärückstände, sowohl vor wie nach der verschärften Inversion, je höher die U-Zahl steigt. Von etwa 1,3 fällt $\frac{IV}{U}$ bis auf 0,3 und $\frac{In}{U}$ von mehr als 2 auf unter 0,6. Sowohl die U-Zahlen wie die I-Zahlen beruhen auf der Berechnung der un-

Tafel 11. Die reduzierenden Stoffe der Rückstände aus verschiedenen Gärreihen und deren Verhältnis zu den U-Zahlen der Ausgangsstoffe.

(Nach steigenden U-Zahlen geordnet.)

Unter- schiede U %	„Invertzucker“ im Gärzuckstand vor nach der Inversion (auf 100 Ausgangsstoff)		Verhältnis der reduzierenden Stoffe vor und nach der Inversion	Verhältnis der reduzierenden Stoffe vor nach der Inversion zu den Unterschieden	
	IV	In		IV In	In U
1	1,1	1,45	2,67	0,54	1,36
2	1,32	3,31	4,51	0,74	2,52
3	1,9	2,60	3,75	0,69	1,37
4	2,0	2,20	3,85	0,57	1,15
5	2,2	2,50	4,32	0,58	1,18
6	2,85	3,24	5,15	0,63	1,18
7	2,92	3,28	5,01	0,66	1,12
8	3,1	2,78	5,13	0,54	0,93
9	3,6	4,65	6,55	0,71	1,31
10	5,28	3,09	4,29	0,72	0,60
11	5,65	4,00	8,30	0,48	0,72
12	6,05	2,83	6,25	0,45	0,47
13	6,27	3,16	6,05	0,52	0,50
14	7,1	5,21	10,42	0,50	0,74
15	7,13	2,92	7,08	0,41	0,41
16	8,84	4,73	5,93	0,80	0,55
17	10,39	3,61	8,45	0,43	0,35
18	10,8	4,00	5,32	0,75	0,37
19	12,0	3,75	(7,17)	(0,52)	0,81
20	14,1	4,58	6,38	0,72	0,32
21	15,19	4,75	10,52	0,45	0,31
22	15,45	4,69	9,96	0,47	0,30

Mittel 0,585

bekannten Stoffe als „Invertzucker“, und es darf angenommen werden, daß diese Stoffe vor und nach der Gärung dieselben sind, indem die Hefe sie nicht verändert. Die Hefe selbst liefert, wie die Leerversuche (Tafel 5 s. S. 62) zeigen, nur geringe Mengen reduzierender Stoffe und vorwiegend in jeder Versuchsreihe immer die gleichen. Folglich beweist die allmäßliche Veränderung des Verhältnisses $\frac{IV}{U}$ oder $\frac{In}{U}$, daß wir es mit mindestens zwei verschiedenen unvergorenen Stoffen zu tun haben, die in ihrem Reduktionsvermögen voneinander abweichen und bei der Herstellung der Kunsthonige in verschiedenen Mengenverhältnissen auftreten, je nachdem mehr oder weniger stark überinvertiert wird, und zwar entstehen um so schwächer auf Fehlingsche Lösung wirkende Gemische dieser Stoffe, je höher die U-Zahlen steigen, oder mit anderen Worten, die Menge der weniger reduzierenden Dextrine überwiegt die der kräftiger angreifbaren, je schärfer die Einwirkung der Säure und der Erhitzung sich geltend macht.

Hält man diese Tatsache mit dem vorhin aus den Verhältnissen $\frac{IV}{In}$ gezogenen Schluß (s. Tafel 10 S. 66) zusammen, so würde sich ergeben, daß die an sich schwächer reduzierenden Dextrine bei der verschärften Inversion schneller an Reduktionskraft zunehmen, als die anderen; dies ist allerdings recht wohl denkbar.

Aus der Spalte 32 der großen Gärtafeln 6—9 (s. S. 64—65) ist nun zu ersehen, welche gewaltigen Mengen von organischen Stoffen auf 100 g Zucker in den vergorenen Maischen zurückbleiben. (Hierbei ist unter „Zucker“ der Trockengehalt der verschiedenen Sirupe nach Maßgabe der ihnen festgestellten Ballingrade zu verstehen.) In den Versuchsreihen Z 2 und Z 3 erreichen sie fast ein Drittel der eingeführten Trockenstoffe, bei U-Zahlen im Betrage von ungefähr 15. Jedoch sind von diesen Gehalten noch die organischen Stoffe abzuziehen, welche die Hefe an sich, d. h. bei der Vergärung reiner Saccharose liefert, die also der U-Zahl Null entsprechen, und die in den Tafeln mit H bezeichnet werden. So entstehen die in der Spalte 33 abzulesenden Werte $O-H$, die immer noch bis zu 25% auf „Zucker“ steigen und nunmehr mit den U-Zahlen in Beziehung gebracht werden dürfen. Das Verhältnis $\frac{U}{O-H}$

(Spalte 34) gibt somit an, welcher Bruchteil der unvergänglichen Stoffe in den U-Zahlen, also den analytisch ermittelten Unterschieden zwischen Trockenmasse (Ballingrade) und Gesamtzucker (Reduktionsvermögen nach der Clerget-Inversion mit einem kleinen Abzug für Mindergewicht der sogenannten Saccharose) zutage tritt. Diese Zahlen sind deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie uns einen Begriff von dem geringen tatsächlichen Wert der bisherigen Analysenangaben beibringen. Ich lege auf die Gleichmäßigkeit dieser Verhältniszahlen in den Tafeln 6 und 7 — meistens 0,47—0,50 — kein besonderes Gewicht, weil bei den mancherlei unvermeidlichen Ungenauigkeiten der Berechnung eine so große Übereinstimmung immerhin nur als eine zufällige erscheinen kann. Auch vermisst man in den Tafeln 8 und 9, und besonders in der Versuchsreihe Z 1, eine ähnliche