

Beschreibung der Versuche³³⁾.

Sämtliche Versuche wurden ausgeführt in braunen Stöpselflaschen von 250 ccm Inhalt. Vor dem Gebrauch wurden die Flaschen gründlich mit konzentrierter Schwefelsäure, destilliertem Wasser, Äther und Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Alsdann wurden je 5 g der lufttrocken gewogenen Cellulosefaser und 100 ccm der entsprechenden Lösung in die Flaschen gegeben. Zur Herstellung der Lösungen wurde reines ausgekochtes destilliertes Wasser verwendet. Der Gehalt der Lösungen wurde vor Beginn der Versuchsreihe bestimmt.

Da bei den Anfangsversuchen, bei denen man weiße Glasflaschen geringerer Qualität benutzte, die Beobachtung gemacht wurde, daß unter Umständen eine Veränderung der Lösung eintrat, und um auch sonstige durch äußere Verhältnisse bedingte Veränderungen der Lösungen feststellen zu können, wurden Kontroll-Lösungen benutzt. Von einer Lösung von bestimmtem Gehalt wurden 100 ccm in die Flasche gefüllt, in der sich die Cellulosefaser befand und 100 ccm in eine leere Flasche. Beide Flaschen blieben nebeneinander stehen. Die Flasche mit der Cellulose wurde von Zeit zu Zeit vorsichtig umgeschüttelt. Ferner hat man darauf zu achten, daß das in den Flaschen verdunstende Wasser, das sich an den Wandungen niederschlägt, während der Dauer der Versuche und vor Entnahme des zur Titration bestimmten aliquoten Teils der Lösung sorgfältig heruntergespült wird. Nach 24 Stunden wird aus beiden Flaschen die gleiche Menge herauspipettiert und der Titer der Lösungen bestimmt.

Zu den Versuchen mit Benzochinon und Toluchinon ist zu bemerken, daß diese beiden Chinone in Wasser schwer löslich sind. Da aber andererseits die bei den früheren Versuchen gegebenen Konzentrationen beibehalten werden sollten, so war es nötig, die größtmögliche Menge Chinon in Lösung zu bringen. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Lösung in Gegenwart eines Überschusses an Chinon einige Zeit auf 40 bis 50° erwärmt wurde. Nach dem Erkalten filtrierte man das ungelöste und zum Teil wieder auskristallisierte Chinon ab. Darauf wurde der Gehalt der Lösung bestimmt.

Bei Einhaltung der oben beschriebenen Bedingungen ist ein sicheres und zuverlässiges Arbeiten mit den bei den Versuchen angewandten empfindlichen Substanzen gewährleistet. Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß bei allen hier zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden ein rasches und peinlichst genaues Arbeiten erforderlich ist.

³³⁾ Die analytischen Bestimmungen erfolgten nach folgenden Methoden: Phenol nach W. J. Koppeschaar, Ztschr. analyt. Chem. 15, 242 [1876], bzw. R. Weinland, Praktikum für Maaßanalyse, 1911. — Brenzcatechin und Pyrogallol nach W. M. Gardner u. H. H. Hodgson, Journ. chem. Soc. London 95, 1824 [1909]. — Hydrochinon und Toluhydrochinon nach E. Orlov, Chem. Ztrbl. 1907 I, 1194. — Benzochinon und Toluchinon nach J. Rzymski, Chem. Ztrbl. 1925 II, 2221. — Salicylsäure und Pikrinsäure wurden mit n/10-Natronlauge (Phenolphthalein) titriert.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Toluhydrochinon und Pyrogallol werden aus ihren wäßrigen Lösungen sowohl von nativer als auch von umgefällter Cellulose aufgenommen. Bei dieser Aufnahme handelt es sich um Lösungsgleichgewichte mit konstantem Teilungskoeffizienten (Henry'sches Gesetz).

2. Mit Vermehrung der Zahl der Hydroxylgruppen (Phenol, Brenzcatechin, Pyrogallol) steigt kontinuierlich die gelöste Phenolmenge. Dagegen ist die Stellung der Hydroxylgruppen (Brenzcatechin, Hydrochinon) oder die Einführung einer Methylgruppe (Hydrochinon, Toluhydrochinon) ohne Einfluß auf die gelöste Menge.

3. Benzochinon und Toluchinon werden aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose nicht aufgenommen.

4. Aus der Feststellung, daß phenolische aromatische Verbindungen von Cellulose gelöst werden, und daß diese Lösbarkeit an den phenolischen Charakter gebunden ist, können Schlüsse gezogen werden auf manche Färbeporgänge (Küpen-, Schwefel- und Beizenfarbstoffe) sowie auf die Vorgänge bei dem sog. Beizen pflanzlicher Faserstoffe.

5. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Cellulose auf die aufgenommene Menge der Phenole ist darin zu erblicken, daß in der Reihe
gereinigte Baumwolle,
reine Baumwollcellulose,
mercerisierte gebleichte Baumwolle
Kupferseide,
Viscose

kontinuierlich steigende Teilungskoeffizienten gefunden worden sind.

6. Salicylsäure und Pikrinsäure werden aus ihren wäßrigen Lösungen von Cellulose nach dem bekannten Adsorptionsgesetz $x = k(c-x)^n$ aufgenommen. Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit auf die adsorbierte Menge ist der gleiche wie bei den Lösungen der Phenole durch Cellulose: Steigende Mengen der zwei Säuren adsorbiert die Reihe Baumwolle → Viscose.

7. Hydrochinon aus wäßriger Lösung wird von Acetylcellulose (Acetatseide), deren Lösevermögen schon von Kurt H. Meyer festgestellt ist, gleichfalls gelöst; der Teilungskoeffizient fällt aber mit steigender Konzentration, trotzdem Hydrochinonlösungen der verwendeten Konzentrationen das Hydrochinon monomolekular gelöst enthalten.

[A. 54.]

Photographische Hellicht-Entwicklung.

Von Dr. LÜPPO-CRAMER, Schweinfurt.

(Eingeg. 30. August 1927.)

Die Notwendigkeit, die photographischen Platten und Films bei dunkelrotem Lichte zu entwickeln, war von jeher die Ursache vieler Klagen und Mißerfolge in der Praxis. Mit der Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit und der Einführung der farbenempfindlichen Platten steigerte sich diese Unannehmlichkeit, und als gar erst die Farbenphotographie mit ihren auch für das Rot empfindlichen Schichten Bedeutung erlangte, da konnte man bei der Entwicklung überhaupt nichts mehr sehen. Man war bei der Negativkontrolle fast ganz auf fragwürdige Hilfsmittel, wie den sogenannten Entwicklungsfaktor oder eine bloße Hervorrufung nach Zeit angewiesen. Dies ist mit der Einführung der „Desensibilisierung“ des Bromsilbers durch

den Verfasser (1920) anders geworden. Ein Artikel über dieses Thema wurde schon 1922 (S. 69) in dieser Zeitschrift von mir veröffentlicht, doch folge ich gern der Aufforderung der Redaktion, über den gegenwärtigen Stand der Angelegenheit erneut zu berichten.

Um die praktische Bedeutung der „Plattennarkose“ von vornherein zu charakterisieren, möchte ich hier nur eine unparteiische Stimme anführen. Dr. A. von Hübl, der langjährige Leiter der photographischen Abteilung des Militärgeographischen Institutes in Wien, einer der angesehensten Forscher insbesondere auf dem Gebiete der Farbenphotographie, schreibt:¹⁾

¹⁾ A. von Hübl, Photogr. Korrespondenz 1925, 6.

„Ich möchte behaupten, daß sich seit Erfindung der farbenempfindlichen Platte durch Dr. Vogel keine Errungenschaft auf dem Gebiete der photographischen Technik mit der Lüppo-Cramerschen Hellicht-Entwicklung messen kann.“

Worin besteht nun diese Errungenschaft? Das ist in wenigen Zeilen anzugeben. Die in der Kamera belichtete Platte wird ein bis zwei Minuten in die stark verdünnte Lösung eines geeigneten Farbstoffes gelegt und ist dann praktisch indifferent gegen das rote oder gelbe Licht, so daß man bei gelbem Lichte, eventuell bei ungeschütztem Kerzenlichte entwickeln kann.

Der Leser, der hier vielleicht zum ersten Male etwas über Plattennarkose hört, glaubt nun vielleicht, das sei ja eine fast selbstverständliche Sache: man wende eben anstatt einer roten Scheibe vor der Dunkelkammerlampe einen roten Farbstoff an, mit dem man die Schicht der Platte färbe. Darum handelt es sich aber nicht bei der Desensibilisierung. Die optische Art des Farbstoffes, ob rot, gelb, blau oder grün, ist für seine Wirkung auf die photographische Schicht ganz belanglos, und der neueste Desensibilisator, das Pinakryptolgelb, ist bei der in Frage kommenden Verdünnung (1:5000) sogar praktisch farblos. Es handelt sich mit andern Worten nicht um eine sogenannte Schirmwirkung der Farbstoffe, die ja auch praktisch kaum einen Wert haben würde, sondern um eine nicht-optische, im weiteren Sinne sicherlich chemische Wirkung auf das Bromsilber. Diese Wirkung, die die Lichtempfindlichkeit auf den dreihundertsten Teil und mehr herabsetzt, erscheint um so erstaunlicher, als das bereits vorhandene latente Bild in keiner Weise durch den Desensibilisator angegriffen oder irgendwie verändert wird, auch die stark optisch sensibilisierten orthochromatischen und selbst panchromatischen Schichten nach dem Vorbade bei hellem Lichte entwickelt werden können, und als weiter keinerlei besondere Kenntnisse oder Fertigkeiten zur Beherrschung des Verfahrens erforderlich sind. Auch Kosten verursacht die Behandlung nicht, da die verdünnten Lösungen von Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb sehr oft nacheinander benutzt werden können. Im übrigen klären die von der Agfa herausgegebenen Druckschriften über Hellichtentwicklung den für die praktische Seite der Sache interessierten Leser in jeder gewünschten Weise auf. (Siehe auch die Literatur am Schlusse.)

Die Leser dieser Zeitschrift werden sich indessen mehr für die wissenschaftliche Seite der Plattennarkose interessieren. Da ist zunächst die historische Entwicklung von einigem Interesse. Der Verfasser fand schon 1901 die ersten Desensibilisationserscheinungen bei mehreren der in gewöhnlicher Weise zusammengesetzten Entwicklerlösungen der Paramidophenolklasse, sowie beim Eisenoxalat, während der Hydrochinonentwickler die Empfindlichkeitsverminderung vermissen ließ. Es stellte sich im Laufe der Zeit heraus, daß die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen für die Reaktion entscheidend sein müssen, und daß daher von mir oft beobachtete Unstimmigkeiten bei den Versuchen mit diesen darauf zurückzuführen waren, daß die Lösungen unkontrollierbar verschiedene Mengen jener Oxydationsprodukte enthalten.

Besonderen Anreiz für die Untersuchung der Empfindlichkeitsverminderung (Desensibilisierung) boten mir in späteren Jahren das Amidol (salzsaures Diaminophenol) und seine Verwandten, bei deren Anwendung

Unregelmäßigkeiten nie vorkamen, und deren Wirkung auch ungleich stärker war als die der andern Entwicklersubstanzen. Die desensibilisierende Wirkung einer verdünnten Lösung von Amidol ist so groß, daß die Agfa in ihrem Handbuche der Kinematographie die Desensibilisierung der Negativfilme mit Amidol für die Praxis empfiehlt, wobei eine Verdünnung 1:10 000 genügt, um die Entwicklung in etwa 4 m Abstand von einer 25kerzigen, mit einer gewöhnlichen Mattscheibe abgedeckten, indirekt den Raum erhellenden Glühlampe zu ermöglichen.

Die Desensibilisierung mit Amidol gelingt in der Tat gut, doch hat sie den Nachteil, daß derartige Lösungen nicht stabil sind: das salzsaure Diaminophenol wird hydrolytisch gespalten, wobei die Wasserstoffionen-Konzentration und der Kalkgehalt des Wassers eine große Rolle spielen. Die sich an der Luft zu Farbstoffen oxydierende Base flockt dabei allmählich aus und wird unwirksam. Auch genügt das Amidol nicht zur Narkose farbenempfindlicher Platten. Aber für die historische Entwicklung der Desensibilisierung und die theoretische Erkenntnis der Vorgänge sind diese meine Vorversuche doch von der größten Bedeutung gewesen.

Die systematische Untersuchung der Wirkung einer einfachen Luftoxydation auf die verschiedenen Entwicklersubstanzen hatte unverkennbar erwiesen, daß die Oxydationsprodukte für die Desensibilisierung entscheidend sind. Zugleich wurde aber die Beobachtung gemacht, daß der gewaltige Überschuß an Reduktionsmittel über die Spuren von oxydiertem Produkt die Desensibilisierung nicht verhinderte, daß vielmehr neben der „photographischen“ Desensibilisierung sogar eine starke „photochemische“ Sensibilisierung durch jene schwach oxydierten Entwicklerlösungen erzielt wurde.

Es war nach allen vorliegenden Versuchen kaum mehr zu bezweifeln, daß lediglich die Oxydationsprodukte der Entwickler die Ursache von deren desensibilisierender Wirkung sind. Die Tatsache aber, daß der große Ueberschuß an nicht oxydiertem Material die Wirkung der Oxydationsprodukte nicht überkompensiert, schien sich allerdings nicht mit der „alten“ Chemie ohne weiteres erklären zu lassen. Hier handelt es sich um das in der Kolloidchemie bekannte Phänomen, daß bei der Adsorption die adsorbierten Stoffe an der Grenzfläche des Adsorbens angereichert werden, ihre Konzentration also lokal erhöht wird. Solche Adsorptionen zeigen nun kolloide Substanzen in ganz besonders ausgeprägtem Maße; die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen sind aber ganz ausgesprochene Kolloide. Auf unser Problem angewandt, kann man sagen: an der Kornoberfläche des mit einer teilweise oxydierten Entwicklerlösung benetzten Bromsilbers befindet sich ausschließlich das Oxydationsprodukt und dieses kann daher auch seine oxydierende Wirkung unabhängig von dem Überschuße der (nicht adsorbierten) reduzierenden Entwicklerlösung auf das latente Bild in statu nascendi ausüben. Erst bei weiter fortgeschrittener Lichtwirkung, d. h. im Stadium der direkten photochemischen Schwärzung, diffundiert das Brom weiter fort und kann dann von der bromabsorbierenden Entwicklersubstanz aufgenommen werden.

Aus der Erkenntnis allein, daß die Oxydationsprodukte der Entwickler bei der Desensibilisierung mit ihnen ausschlaggebend sind, folgte aber natürlich noch lange nicht, daß diese Substanzen auch wirklich eine photochemische Oxydation des naszierenden Silbers

ausübten, im Gegenteil, ich dachte zunächst gar nicht an diese Möglichkeit, bis eine weiter unten zu besprechende Reaktion mich auf diese Hypothese führte.

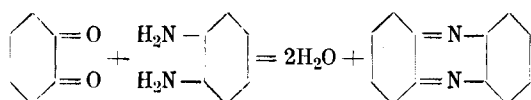
Veranlaßt durch die Beobachtung, daß die stärkste desensibilisierende Wirkung anscheinend stets an das Vorhandensein von Aminogruppen in den ursprünglichen Substanzen gebunden ist, prüfte ich auch andere Körper ähnlicher Konstitution, die keine Entwickler-substanzen sind, die aber auch vom Bromsilber stark adsorbiert werden. Da insbesondere die Oxydationsprodukte des Amidols und seiner Verwandten ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzen, so lag es nahe, unter den Aminogruppen enthaltenden Farbstoffen Umschau nach Desensibilisatoren zu halten. So wurde die Klasse der Safranin- und verwandte Farbstoffe als Desensibilisatoren erkannt, die praktisch wesentlich besser wirkten als die oxydierten Entwicklersubstanzen. Das Phenosafranin wurde 1920 von mir in die photographische Praxis eingeführt und fand damals ungeteilten Beifall. Es zeigte sich sogar der seltene Fall, daß das alte Wort nicht zutrifft: „das gute daran ist nicht neu und das neue daran ist nicht gut“, vielmehr hatte ich die Genugtuung, den allgemeinen Beifall der Fachwelt zu finden und doch keinerlei Prioritätsansprüchen zu begegnen.

Das Phenosafranin, das sich einige Jahre lang ohne Konkurrenz hielt, hatte nur einen Mangel: es zeigte als Farbstoff die unangenehme Eigenschaft, auch die Gelatine, die Finger und Kleider des Photographierenden ziemlich echt anzufärben. Mit der Einführung des Pinakryptolgrüns und des Pinakryptolgelbs durch die Höchster Farbwerke wurde aber auch dieser Übelstand beseitigt.

Über die chemische Natur der zuletzt genannten Desensibilisatoren ist bisher nichts bestimmtes bekannt geworden; doch veröffentlichte B. Homolka²⁾ eine Abhandlung, die wenigstens in allgemeinen Zügen erkennen läßt, um was für eine Art von Farbstoffen es sich hierbei handelt. Homolka schreibt:

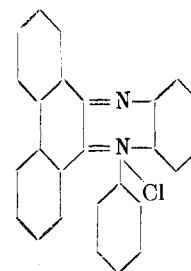
„Das Pyrazin bildet in Form des Phenazins (oder richtiger des Diphenazins) die Muttersubstanz zahlreicher basischer Farbstoffe, so der Safranine, Eurhodine und Induline. Zu den Safraninen gehören bekanntlich die ersten von Lüppo-Cramer entdeckten Desensibilisatoren. Die desensibilisierende Wirkung des Phenosafranins läßt kaum etwas zu wünschen übrig, es hat nur die unerwünschte Nebenwirkung, die Gelatineschicht der Trockenplatten anzufärben. Es gibt wohl Mittel und Wege, diese Rotfärbung zu entfernen, die hierzu erforderlichen Operationen sind aber umständlich und unter Umständen für das Negativ verderblich.

Das oben erwähnte Phenazin entsteht in glatter Reaktion durch Einwirkung von o-Diketonen auf o-Diamine, im Sinne folgender Formelgleichung:



Demnach muß man annehmen, daß das leicht zugängliche Phenanthrenchinon, als o-Diketon, sich ganz besonders zur Herstellung von Azinen und Azinfarbstoffen eignen müsse. In der Tat sind im Laufe der letzten Jahre wiederholt Azine der Phenanthrenreihe hergestellt worden. Die Anzahl der bisher bekannten Phenanthrazoniumfarbstoffe ist jedoch sehr beschränkt; von technischer Bedeutung für die Textilindustrie

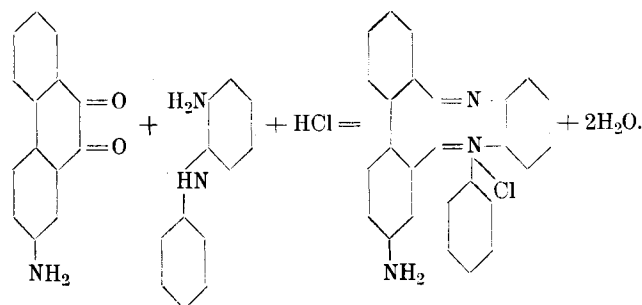
ist nur einer derselben geworden, nämlich das Flavindulin, ein auxochromloser Farbstoff von folgender Formel:



Dieser Farbstoff erzeugt auf tannierter Baumwolle orange-gelbe, wenig ansehnliche, aber sehr echte Töne und ist als Desensibilisator nicht verwendbar.

Es wurde nun gefunden, daß durch Einführung von auxochromen Gruppen in den Phenanthrenkern des Flavindulins grüne basische Farbstoffe entstehen, die ganz vorzügliche desensibilisierende Eigenschaften besitzen. Als auxochrome Gruppen kommen hauptsächlich Aminogruppen in Frage.

Der einfachste Repräsentant dieser Farbstoffgruppen entsteht durch Erwärmen molekularer Mengen von o-Aminodiphenylamin und 2-Amino-phenanthrenchinon in Gegenwart von Salzsäure in alkoholischer Lösung, bis die anfangs orange-gelbe Flüssigkeit grün erscheint. Die Farbstoffbildung geht im Sinne folgender Formelgleichung vor sich:



Man erhält den Farbstoff in Form von großen violetten, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Kristallen von der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Der Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe und wirkt selbst in den größten Verdünnungen sehr gut desensibilisierend, ohne die Gelatineschicht anzufärben.

Verwendet man an Stelle des o-Aminodiphenylamins Homologe oder Substitutionsprodukte desselben, so erhält man homologe und substituierte Abkömmlinge des einfachsten Farbstoffes von gleichen photochemischen Eigenschaften. Die Herstellung dieser Farbstoffe ist von den Höchster Farbwerken zum Patent angemeldet.

Außer den erwähnten praktisch wichtigen sind im Laufe der letzten Jahre sehr viele Farbstoffe bekannt geworden, die wenigstens im theoretischen Sinne desensibilisieren. Sie gehören verschiedenen Klassen an, haben aber alle das gemeinsam, daß sie verhältnismäßig leicht zur Leukobase reduziert werden können, was meine Hypothese stützte, daß es bei der Bromsilbernarkose darauf ankommt, daß die adsorbierten Farbstoffe ein allerdings sehr schwaches Oxydationsvermögen für das Silber in statu nascendi ausüben können. Das Verhalten von bestimmten Farbstoffen einerseits, ihrer Leukobasen andererseits gegenüber der photographischen Platte ist in dieser Beziehung von besonderer Bedeutung. Geeignete, wenig empfindliche Bromsilberplatten wurden in den Lösungen der Leukobasen (1 : 20 000) imprägniert und einerseits mit der ursprünglichen, andererseits mit der in der entsprechenden Farbstofflösung gebadeten Platte verglichen. Unter Eder-Hecht-Skalen belichtet und in

²⁾ B. Homolka, Photogr. Industrie 1925, 347.

Metolhydrochinon entwickelt ergaben sich folgende (relative) Empfindlichkeitszahlen:

| | |
|-------------------------------------|----|
| Ungefärbte Kontrollplatte | 80 |
| Leukomalachitgrün | 90 |
| Malachitgrün | 44 |
| Leukobillantgrün | 88 |
| Brillantgrün | 40 |
| Leukokristallviolett | 88 |
| Kristallviolett | 40 |
| Leukanilin | 90 |
| Leukoblau | 86 |

Während also die Farbstoffe die Empfindlichkeit um etwa 40% erniedrigen, wird durch die Leukobasen die Empfindlichkeit sogar nicht unwesentlich erhöht. Uns interessiert hier nur die Tatsache, daß die Leukobasen derselben Farbstoffe, die so stark desensibilisieren, diese Eigenschaft vollständig vermissen lassen. Dies spricht doch dafür, daß die desensibilisierende Wirkung der Farbstoffe auf ihrer oxydativen Wirkung beruht.

Eine besonders drastische Reaktion in dieser Richtung liefern das Methylenblau und einige verwandte Farbstoffe, wie von J. I. Crabtree entdeckt wurde.

Bei Untersuchungen über die Wirkung des üblichen sauren Fixierbades auf gefärbte Kinofilme beobachtete Crabtree, daß mit gewissen Farbstoffen gefärbte Bilder durch das Fixierbad an denjenigen Stellen ausgebleicht wurden, wo sich das Silber befand, während die Lichter unverändert blieben. Entfernte man darauf das gesamte Silber durch Farmerschen Abschwächer oder ähnliche Agenzien, so erhielt man umgekehrte, lediglich aus gefärbter Gelatine bestehende Bilder. Lüppo-Cramer untersuchte diese Reaktion näher und fand, daß man das durch Methylenblau in saurer Lösung oxydierte und dann in Thiosulfat lösliche Silber photographischer Negative sogar analytisch nachweisen kann.

Der Chemiker hat im allgemeinen nicht mit so außerordentlich reaktionsfähigen Formen der Substanzen zu tun, wie es das latente Bild der photographischen Platte, noch dazu in statu nascendi, darstellt. Meine Hypothese, daß bei der Desensibilisierung ein Oxydationsprozeß mitspielt, stieß daher auch anfänglich bei den Chemikern auf einen allerdings meist nur latenten Widerspruch. Allerdings darf man an derartige feine Reaktionen nicht den gewöhnlichen grobchemischen Maßstab anlegen. Daß man überhaupt bei der Beurteilung dieser Fragen vorsichtig sein muß, zeigte mir der freundschaftliche Hinweis des leider so früh verstorbenen E. König auf die von ihm beobachtete Tatsache, daß Bindschedlersgrün trotz ziemlich ausgeprägter oxydativer Eigenschaften kein Desensibilisator sei. König hatte jenen Farbstoff unter denselben Bedingungen, wie man das Safranin in der Praxis anwendet, als Entwicklerzusatz benutzt und bei gelbem Lichte eine totale Verschleierung der Platte erzielt, woraus er auf das Fehlen einer desensibilisierenden Wirkung geschlossen hatte. Zufälligerweise lagen aber bereits Untersuchungen gerade des genannten Farbstoffes vor, die ihn (wenigstens im theoretischen Sinne) als ausgezeichneten, in der Wirkung den Safraninen ähnlichen Desensibilisator festgestellt hatten. Da aber Bindschedlersgrün, ebenso wie Janusgrün B, Methylenblau und viele andere basische Farbstoffe, einen starken „chemischen“ Schleier bei der gewöhnlichen Entwicklung erzeugen, so hatte dieser Schleier bei den mir berichteten Versuchen den Mangel einer desensibilisierenden Wirkung vorgetäuscht, die man in

solchen Fällen nach dem Vorgänge des Verfassers nur bei physikalischer Entwicklung einwandfrei feststellen kann. Denn bei dieser findet keine Verschleierung durch Farbstoffe statt.

Unter den Farbstoffen finden sich auch zahlreiche, die bei einer Imprägnierung der photographischen Schicht diese zwar weniger empfindlich machen, die man aber doch aus andern Gründen in der Praxis gar nicht gebrauchen kann. Denn die Verwendung zur Hellichtentwicklung setzt vor allem voraus, daß die Narkose des Bromsilbers auch solange vorhält, wie das Bild entwickelt wird; der Farbstoff darf also auch nicht durch den Entwickler zerstört oder die Anfärbung des Bromsilbers durch ihn unwirksam gemacht werden. Weil diese Bedingung von sehr leicht reduzierbaren Farbstoffen, die teilweise schon durch das Sulfid des Entwicklers entfärbt werden, nicht erfüllt wird, ist die desensibilisierende Natur solcher Farbstoffe nicht immer erkannt worden.

Unter Umständen kann aber auch ein Desensibilisator zwar selbst durch Sulfid entfärbt werden, die Anfärbung des Bromsilbers durch ihn aber doch genügend beständig sein, um seine praktische Anwendung zu ermöglichen. Dies trifft auch bei dem Pinakryptolgelb zu, das man aus diesem Grunde zwar nicht im Entwickler, sehr wohl aber als Vorbad verwenden kann. Als Beispiel einer an sich gut desensibilisierenden Substanz, die aber wegen ihrer Entfärbung durch Sulfid nicht verwendbar ist, möge das Fuchsin genannt werden.

Soweit bisher bekannt, werden alle Desensibilisatoren besonders leicht durch Hydrosulfid reduziert, und auch die Reduktion mit Zinkstaub gelingt bei den meisten leicht. Schon deshalb lag die Oxydationshypothese der Desensibilisierung nahe; denn warum sollte nicht auch das Silber in der außerordentlich hochdispersen Form, wie es in dem latenten Bilde im Augenblicke seiner Entstehung vorliegen muß, ähnlich wirken können wie das Zink?

Man sollte unter diesen Umständen auch vermuten, daß, wenn auch nicht mehr das latente Bild, so doch die viel höher dispersen Reifungskeime der Trockenplattenschicht von den desensibilisierenden Farbstoffen angegriffen werden würden. Diese Vermutung wurde durch folgende Versuche bestätigt.

Es wurden hochempfindliche Platten durch Behandlung mit Chromsäuremischung unter den selbstverständlichen Vorsichtsmaßregeln von den Reifungskeimen befreit, dann mit Desensibilisatoren imprägniert und der Rückgang der Empfindlichkeit mit dem auf den Originalplatten verglichen. Die Originalplatten zeigten 86° Eder-Hecht. Um die Vergleiche übersichtlicher zu gestalten, wurden die natürlich verhältnismäßig sehr wenig empfindlichen entkeimten Platten mit einer sehr viel intensiveren Lichtquelle belichtet, aber so, daß sie auch denselben Schwellenwert von 86° lieferten. Die Desensibilisatoren wurden in der Verdünnung 1 : 10 000 angewendet, Badedauer 1½ Minuten. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle:

| Desensibilisator: | Rückgang der Empfindlichkeit | | Differenz: |
|------------------------------|------------------------------|-------------------|------------|
| | Originalplatte: | Entkeimte Platte: | |
| Pinakryptolgrün | 46 | 16 | 30 |
| Phenosafranin | 38 | 18 | 20 |
| Tolusafranin | 50 | 18 | 32 |
| Brillanthodulinrot | 34 | 12 | 22 |
| Amidol | 36 | 8 | 28 |

Man sieht, daß der in der Rubrik „Differenz“ zum Ausdruck kommende Anteil der ursprünglichen Reduk-

tionskeime an der Desensibilisierung so überwiegend ist, daß man wohl den größten Anteil der Wirkung der Desensibilisatoren tatsächlich auf die Zerstörung der bereits vorhandenen, die Ursache der hohen Empfindlichkeit darstellenden Keime setzen muß.

Wie A. von Hübl²⁾ feststellte, verhindert das Pinakryptogelb sogar auch das direkte Anlaufen der Bromsilberplatte im Lichte (d. h. ohne Entwicklung) so gut wie vollständig. Ich kann dies durch die Beobachtung ergänzen, daß auch die bereits eingetretene direkte photochemische Schwärzung feinkörniger Bromsilberschichten durch eine zweite Belichtung unter der Lösung jenes Farbstoffes wieder fast vollständig ausgebleicht wird. Die gerade bei dem Pinakryptogelb so charakteristische photochemische Keimzerstörung wird auch durch die beigegebenen Densogramme in Abb. 1 und 2 veranschaulicht.

Feinkörnige Bromsilberplatten wurden unter Graukeilen reichlich, natürlich gleichmäßig belichtet, mit Pinakryptogelblösung 1 : 1000 imprägniert, sodann mit einer 60kerzigen Osramlampe in 1 m Entfernung verschieden lange unter einem Blaufilter diffus nachbelichtet und alle gleich entwickelt.

Kurve 1 in Abb. 1 zeigt die unter dem Keil vorbelichtete, nur mit Farbstoff imprägnierte aber nicht nachbelichtete Platte.

| | | |
|----------|-------------|-------------------------------------|
| Kurve 2: | 20 Sekunden | ... unter Blaufilter nachbelichtet. |
| " 3: | 1½ Minuten | |
| " 4: | 3 " | |
| " 5: | 10 " | |
| " 6: | 20 " | |

Die photochemische Keimzerstörung geht aus dem Diagramm ohne weiteres hervor.

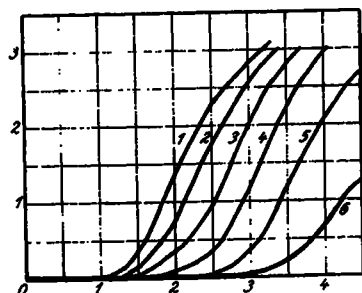


Abb. 1.

Photochemische Zerstörung des latenten Bildes durch Pinakryptogelb unter Blaufilter.

Als Ergänzung gibt Abb. 2 die photochemischen Ausbleichkurven auf verschieden weit diffus vorbelichteten und alsdann mit Pinakryptogelb imprägnierten Platten unter dem Graukeil wieder. In jedem Falle fand eine Nachbelichtung von 5 Minuten mit einer 120kerzigen Osramlampe in 75 cm Entfernung ohne Filter statt.

Man sieht hier auch, daß mit steigender Vorbelichtung auch eine weniger durchgreifende Ausbleichung erfolgt, d. h. ein zunehmender Bildrest bestehen bleibt.

Die mitgeteilten Reaktionen sprechen ausnahmslos dafür, daß die desensibilisierenden Farbstoffe unter dem Einflusse des Lichtes eine oxydierende Wirkung ausüben, was ohne weiteres die Verminderung der Lichtempfindlichkeit des mit jenen Farbstoffen angefärbten Bromsilbers verstehen läßt. Ich bin daher trotz mehrfacher eigener Bedenken stets wieder zu der Annahme zurückgekehrt, daß die Desensibilisierung auf eine Oxy-

dition des bei seiner photochemischen Entstehung noch als atomar verteilt zu denkenden Silbers zurückzuführen sei. Schon lange vor der Kenntnis der so sinnfälligen photochemischen Keimzerstörung gerade durch das Pinakryptogelb war ich aber durch eine andere Beobachtung schon auf die Annahme der oxydierenden

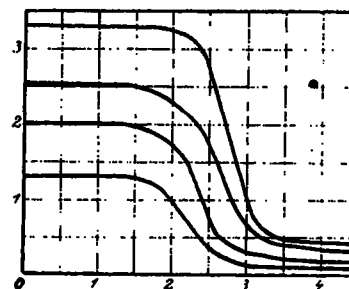


Abb. 2.

Ausbleichung verschieden weit diffus vorbelichteter Platten durch Pinakryptogelb im Lichte.

Wirkung der Desensibilisatoren gekommen. Imprägniert man nämlich Diapositivplatten nach einer diffusen Vorbelichtung mit Phenosafranin bei Gegenwart von Bromionen, so erhält man bei einer zweiten abgestuften Belichtung direkte Positive, also eine photochemische Ausbleichung, während sensibilisierende Farbstoffe, wie etwa Erythrosin oder Rhodamin, oder gar Bromionen allein ohne Wirkung sind. Ich schloß daher schon damals, daß die desensibilisierenden Farbstoffe oxydierend wirken müßten. Doch wurde diese Annahme stark erschüttert, als ich später fand, daß auch mehrere sensibilisierende Farbstoffe in Gegenwart von Bromionen jene Ausbleichbilder liefern, so zum Beispiel Äthylcyanin und Isochinolinrot. Zweifellos haben viele basische Farbstoffe, einerlei, ob sie sensibilisieren oder desensibilisieren, noch eine andere Wirkung auf das Bromsilber, bzw. auf das Bromsilber mit adsorbierten Silberkeimen, die durch Belichtung aus ihm entstanden sind. Ich habe diese Wirkung als Keimisolation bezeichnet, eine Reaktion, die anscheinend darin besteht, daß die betreffenden Farbstoffe durch Austauschadsorption das Silber aus dem Adsorptionsbereich des schützenden Bromsilbers verdrängen und so dem chemischen Angriffe von Brom- oder Wasserstoffionen zugänglich machen. Die kolloidchemische Wirkung dieser Adsorptionsverdrängung überwiegt also in den angedeuteten Fällen die rein chemische so sehr, daß die Natur des desensibilisierenden Farbstoffes ganz in den Hintergrund tritt. Daher kann die Ausbleichung vorbelichteter Platten in Gegenwart von desensibilisierenden Farbstoffen und bei gleichzeitiger Gegenwart von Bromionen nicht mehr zur Stütze der Oxydationstheorie herangezogen werden.

Neuere Versuche führten mich indessen zu der Erkenntnis, daß auch bei dem Phenosafranin und andern älteren Desensibilisatoren eine photochemische Ausbleichung bei Abwesenheit von Bromionen erfolgt, die natürlich niemals bei sensibilisierenden Substanzen eintreten kann. Es kommt hier nur auf eine bestimmte Bedingung an, die erst neuerdings⁴⁾ von mir entdeckt wurde, nämlich den Zeiteffekt.

Ich hatte bei meinen Versuchen mit Phenosafranin zur Herstellung von Duplikatnegativen im allgemeinen die Beigabe von Bromsalz zur Farblösung für unbedingt erforderlich gefunden, hin und wieder aber auch beobachtet, daß auch bei Abwesenheit von Bromionen eine

²⁾ A. von Hübl, Photogr. Rundschau 1925, 72.

⁴⁾ Lüppo-Cramer, Ztschr. wiss. Photogr., Photo physik u. Photochem. 24, 380 [1927].

Ausbleichung (im ungefilterten Lichte) eintrat. Weiter fortgesetzte Beobachtungen über den Zeiteffekt bei der Ausbleichung führten nun zu der Erkenntnis, daß es darauf ankommt, dem photochemischen Prozesse der Ausbleichung in Gegenwart des Safranins die nötige Zeit zu verschaffen, damit auch bei Abwesenheit von Bromionen im gewöhnlichen Lichte brauchbare Umkehrungsbilder entstehen.

Um diese Versuche recht schlagend und zugleich auch bequem zu gestalten, empfiehlt es sich, mit einer intensiven Lichtquelle zu arbeiten, die auch bei großer Annäherung noch eine genaue Abmessung der Entfernung von der Platte gestattet. Dies gelingt einfach mit einem (lichtsicher ventilierten) Kasten, der im Innern eine 120kerzige Lampe trägt, und der nach außen durch eine Milchglasscheibe abgeschlossen ist. Diese Scheibe zerstreut das Licht vollständig und stellt somit eine ganz gleichmäßig beleuchtete Fläche als Lichtquelle dar.

Wurden nun passend diffus vorbelichtete und alsdann mit Phenosafraninlösung 1:10 000 imprägnierte Diapositivplatten unter Eder-Hecht-Skalen in nur 10 cm Entfernung 30 Sekunden lang belichtet, so entstand bei der Entwicklung ein dunkles Bild auf dem verschleierte Grunde; nur der Gelbstreifen der Skala ist auch unter diesen Umständen stets umgekehrt, d. h. hell auf dunklem Grunde. Wurde dagegen in 50 cm Abstand, dem gleichen Produkt aus Intensität und Zeit entsprechend, 12½ Minuten lang belichtet, so entstand in allen Teilen der Skala ein gutes Ausbleichbild. Die Zeitvariierung hat hier also bei gleichem $i \cdot t$ vollständig entgegengesetzte Reaktionen zur Folge!

Verlängert man unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen die absoluten Bestrahlungszeiten auf das 12fache, so wird die Ausbleichskala auf der in größerer Entfernung (aber immer bei gleichem $i \cdot t$) belichteten Platte ganz bedeutend (bis zu 30° E.-H.!) länger, die in geringerer Entfernung kürzer belichtete Platte zeigt aber im Beginn der Skala ein dunkleres Bild auf dem verschleierte Grunde, während hiervon bei der anderen Platte nur eine schwache Andeutung zu erkennen ist.

Die Abbildungen 3 und 4 stellen einen solchen Vergleich dar, Abb. 3 in 10 cm Entfernung 6 Minuten, Abb. 4 in 50 cm Abstand 150 Minuten belichtet.

Bei raschem Zuströmen der Lichtenergie entsteht also je nach der absoluten Bestrahlungszeit entweder ein ganz oder teilweise „normales“ Bild, während man bei langsamerem Zuströmen ein gleichmäßiges Ausbleichbild erhält, das auch die beträchtlich größere „Empfindlichkeit“ der Ausbleichreaktion infolge des Zeiteffektes zeigt.

Abb. 3 zeigt eine unverkennbare Ähnlichkeit mit früher⁵⁾ von mir reproduzierten Ausbleichbildern auf Jodsilberplatten. In beiden Fällen hat anscheinend die an den einer „zweiten Umkehrung“ ähnlichen, stärkst belichteten Stellen herrschende größere Intensität des Lichtes bewirkt, daß der umkehrende Prozeß gegenüber der normalerweise schwärzenden Wirkung des Lichtes zurücktritt. Hierbei spielen wahrscheinlich auch die topographischen Verhältnisse in dem angefärbten Bromsilberkorn eine Rolle.

Mit der im vorstehenden festgestellten, auch qualitativen Abhängigkeit der Bilder von der Lichtintensität erklärt sich auch die oben angedeutete Unstimmigkeit bei meinen Versuchen zur Herstellung von Duplikatnegativen mittels Phenosafranin im ungefilterten Lichte

bei Abwesenheit von Bromionen. Bei der Gewinnung eines gewöhnlichen Duplikatnegativs kommen natürlich noch wesentlich kürzere Belichtungszeiten in Frage als bei den Sensitometerbelichtungen, und deshalb ent-

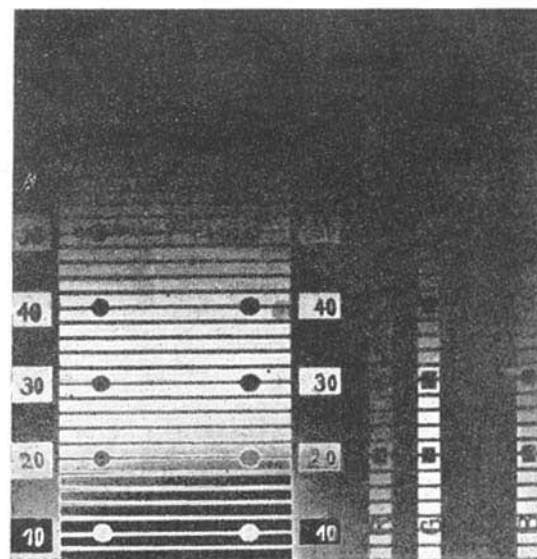


Abb. 3.

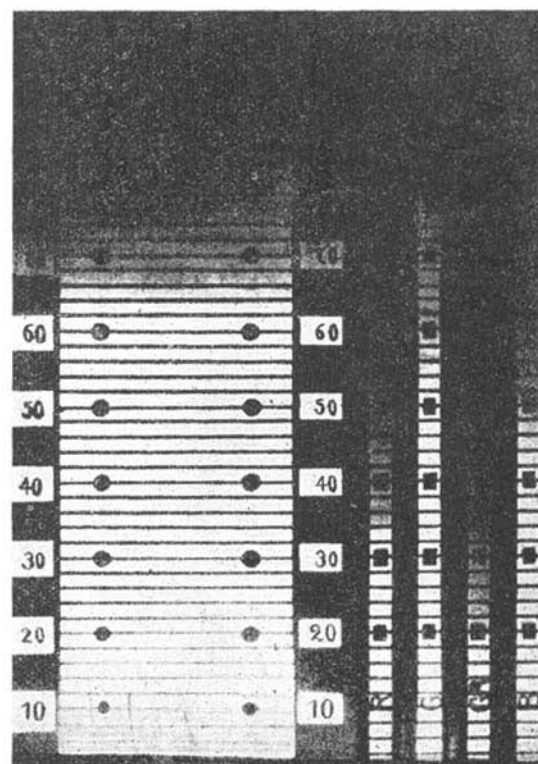


Abb. 4.

Abb. 3 u. 4.

Photochemische Ausbleichung durch Phenosafranin (ohne KBr.) in Abhängigkeit von dem Zeiteffekt bei gleichem Produkt aus Intensität und Zeit. Abb. 3 in 10 cm Entfernung von der Lichtquelle 6 Minuten, Abb. 4 in 50 cm Abstand 150 Minuten belichtet.

standen bei jenen älteren Versuchen überhaupt keine Ausbleichbilder, so daß man entweder zu einem Gelbfilter oder zum Bromsalzzusatz bei der Imprägnierung greifen mußte.

Das Pinakryptolgrün zeigte unter gleichen Verhältnissen bei Belichtungen von 30 Sekunden bzw. 12½ Minuten keine ähnliche Anomalie wie das Pheno-

⁵⁾ Lüppo-Cramer, Negativentwicklung usw. S. 155.

safranin in bezug auf Ausbildung eines „normalen“ Bildes, sondern gab nur eine Ausbleichung, die aber auch bei der lange belichteten Platte um etwa 20° E.-H. weiter reichte und vor allem viel intensiver war. Ebenso verhielt sich das Pinakryptogelb. Ähnlich, wenn auch in verschieden hohem Grade, wirken auch Kristallviolett, Fuchsin, Malachitgrün, Brillantgrün, Brillanthodulinrot. Auch unter strengem Blaufilter erfolgt eine gute Ausbleichung durch Phenosafranin (ohne KBr), wenn dem Prozesse genügende Zeit gewährt wird. Es ist dies vielleicht nicht unnötig zu erwähnen, da man aus der in den Abbildungen ersichtlichen starken Farbenempfindlichkeit derartigen Schichten schließen könnte, daß im weißen Lichte die langwelligen Strahlen mit ausschlaggebend gewesen seien.

Die photochemisch ausbleichende Wirkung der Desensibilisatoren ist also auch bei Abwesenheit von Bromionen stets zu konstatieren und damit auch die Annahme eines Oxydationsprozesses in allen diesen Fällen berechtigt.

Für die Beurteilung des Wesens der Desensibilisierung vom chemischen Standpunkte aus ist es wichtig, daß der alte Eisenoxalatentwickler ohne Zusätze eine fast ebenso starke Desensibilisierung ausübt wie die organischen Farbstoffe in den alkalischen Entwicklern. Es liegt nahe, auch hier die Oxydationsprodukte, die sich ja sehr rasch an der Luft bilden, für den Vorgang der Desensibilisierung verantwortlich zu machen, doch ist bisher noch kein einwandfreier Beweis erbracht worden für die Richtigkeit dieser Annahme.

In dieser Beziehung ist nun auch ein neues Verfahren von K. Binder⁶⁾ beachtenswert, das geeignete komplexe Eisen-Phenol-Verbindungen zur Herstellung von „Tageslicht-Entwicklern“ verwendet. Es kommen nach diesem patentierten Verfahren vor allem die von Weinland und Binder⁷⁾ isolierten Alkalisalze der

⁶⁾ K. Binder, Photogr. Korrespondenz 1927, 11; vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Photogr. Rundschau 1927, Nr. 3.

⁷⁾ Weinland u. Binder, Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 148, 1113, 1117 [1912].

Tribrenzcatechin-ferrisäure in Betracht, so z. B. das normale Kaliumsalz von der Formel: $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{K}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das in haltbarer Form dargestellt werden kann. Diese Salze lösen sich in Wasser mit intensiv rubinroter Farbe, vermöge deren sie schon eine starke Schirmwirkung ausüben, die sich zu der offenbar auch vorhandenen rein chemisch desensibilisierenden Wirkung hinzuaddiert. Nach Untersuchungen des Verfassers a. a. O. erfüllt der Bindersche Tageslichtentwickler seine Aufgabe in zufriedenstellender Weise, doch hat er die unangenehme Eigenschaft, nach kurzem Gebrauch stark in seiner Entwicklungskraft einzubüßen. Auch ist es unwahrscheinlich, daß die heute sehr verwöhnten Photographierenden sich noch mit derartigen eisenhaltigen Lösungen befassen werden, zumal auch die Kontrolle des Negativs in der intensiv roten Flüssigkeit fast unmöglich ist. Immerhin ist die desensibilisierende Eigenschaft jener Eisenphenolverbindungen von hohem theoretischem Interesse.

Das Bestreben, die Erfindung der Desensibilisierung weiter auszubauen, zeigt sich auch in mehrfachen neueren Bemühungen, Einrichtungen zu konstruieren, vermittle deren man die exponierten Platten bei Tageslicht in die Desensibilisierungslösung bringen und somit ganz ohne Dunkelkammer auskommen will. Jedenfalls scheint die Bedeutung der Plattennarkose für die gesamte photographische Praxis doch allmählich erkannt zu werden. [A. 99.]

Literaturnachweis:

Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, 2. Aufl., Leipzig 1922.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, 2. Aufl., Dresden 1921.

Lüppo-Cramer, Grundlagen der photogr. Negativverfahren (Eders Handb., Bd. II, 1), Halle 1927.

A. von Hübl, Photogr. Rundschau 1924, Nr. 8; 1925, Nr. 6, 7, 10, 14.

Lumière u. Seyewetz, Bull. Soc. Chim. France 1921, S. 565–583.

Untersuchung der in schwedischem Nadelholzteer enthaltenen Phenole.

VON PETER KLASON UND HJ. MELLQUIST, Stockholm.

(Eingeg. 9. März 1927.)

M. Nencki und N. Sieber¹⁾ haben schon früher die in russischem Nadelholzteer vorhandenen Phenole untersucht. Sie destillierten hierbei den Teer, um ihn vom Pech zu befreien, unter gewöhnlichem Druck und schüttelten dann das Destillat mit Sodalösung, um die Fettsäuren zu entfernen. Der ungelöst bleibende Teil des Teers wurde einer Behandlung mit Alkali unterworfen, um die Phenole in Lösung zu bringen, die dann mit Säure in Freiheit gesetzt wurden. Die bei der Destillation der Phenole erhaltenen Fraktionen wurden in Äther gelöst und mit alkoholischer Kalilösung versetzt; hierbei wurden in gewissen Fällen in Äther unlösliche Kalisalze erhalten. Aus den Kalisalzen wurden die Phenole dargestellt, und von den so gereinigten Phenolen Analysen ausgeführt. Von anderen Fraktionen konnten kristallisierende Pikrate dargestellt werden. In den Fällen, in denen weder Pikrate noch unlösliche Kalisalze zu erhalten waren, wurde die Fraktion direkt analysiert.

In Anbetracht der Schwierigkeiten, durch Fraktionierung allein genügend reine Substanzen zu erhalten,

¹⁾ Arch. Sciences biol., Pétersbourg II, 359; Chem. Ztrbl. 1894, I, 223.

wurde in der folgenden Untersuchung besonders Gewicht darauf gelegt, wenn möglich kristallisierte Verbindungen herzustellen und deren Reinheit durch Ermittlung eines konstanten Schmelzpunktes festzustellen. Wir entfernten die Säuren durch Methylieren und darauffolgende Verseifung, eine Methode, die bequemer ist und ein bedeutend reineres Produkt ergibt als die früher benutzten Verfahren. Außerdem sind die methylierten Phenole bei wiederholter Destillation nicht so empfindlich und dunkeln nicht an der Luft nach. Das Abtrennen des Teers vom Pech wurde durch Vakuumdestillation vorgenommen.

Mit Ausnahme von Kresol, das im russischen Teer nicht vorhanden war, haben wir dieselben Phenole nachgewiesen wie Nencki und Sieber. Um genügend Ausgangsmaterial zur Verfügung zu haben, wurde in einem Carboofen bei Iggesund in Norrland hergestellter Teer (10 kg) in kleineren Portionen bei 30 mm Druck destilliert. Die beiden ersten Fraktionen waren lichtgelb und dünnflüssig, die letzte Fraktion war braun und dickflüssig. Jede dieser Fraktionen wurde mit einer 10%igen Kalilauge geschüttelt. Zweckmäßig verwendet man soviel Alkali, daß man eine klare Lösung erhält;