

L'action de la papaïne est déterminée dans un mélange tampon de  $p_H = 5,5$  avec l'acide cyanhydrique comme activateur<sup>1)</sup> sur 30 cm<sup>3</sup> d'une solution de produit glandulaire à 2,5%. Les titrages se font aussi d'après la technique de *Waldheim-Leitz*.

Résultats:	Attaque par la papaïne en % au bout de		
	1 semaine	7 semaines	8 semaines
	26%	58%	58%

#### RÉSUMÉ.

Les recherches montrent que plusieurs protéines se trouvent dans les sériptères en solution sursaturée. La sursaturation est supprimée par action mécanique: c'est ainsi que se forme le fil de soie solide.

Le contenu glandulaire dissous dans l'eau contient deux protéines en solution micellaire sursaturée: une protéine dont les propriétés sont analogues à celles de la « fibroïne » et une autre protéine qui est probablement identique à la « séricine ».

La première peut être séparée par action mécanique, la deuxième gélatinise après séparation de la « fibroïne ».

La copulation des protéines dissoutes, avec l'acide diazobenzène-sulfonique, conduit à la désagrégation des micelles avec formation de produits solubles dans l'eau.

Nous avons enfin étudié l'action d'enzymes protéolytiques.

Genève, Laboratoire de Chimie inorganique et organique de l'Université.

---

#### 4. Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in photographischen Entwicklern und ihren Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschwindigkeit

von Friedrich Bürki und Urs Ostwalt.

(23. XI. 38.)

Die verschiedenen photographischen Entwickler unterscheiden sich voneinander vornehmlich durch die Geschwindigkeit, mit der sie das latente Bild hervorrufen. Allgemein lässt sich sagen, dass eine Erhöhung des Alkaligehaltes auch die Geschwindigkeit erhöht. Brenzkatechin z. B. gibt mit Pottasche einen langsamen, mit Natriumhydroxyd einen sehr rapiden Hervorrufener. Es scheint also zwischen dem Alkaligehalt, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration, und der Entwicklungsgeschwindigkeit ein enger Zusammenhang zu bestehen. Die vorliegende Arbeit setzt sich zur Aufgabe, diesen Zusammenhang zu studieren.

<sup>1)</sup> *Bertho et Grassmann*, Biochemisches Praktikum, Berlin und Leipzig 1936.

*Experimentelle Hilfsmittel.*

A. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

a) Apparatur. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wurde nach der potentiometrischen Methode durchgeführt. Als Instrument zur Spannungsmessung diente uns ein von *Hartmann & Braun A.G.* (Frankfurt a/Main) hergestellter Kompensationsapparat, das „Pehawi“, dessen Schaltung aus dem beigegebenen Schema hervorgeht (Fig. 1). Fig. 2 zeigt die Aussenansicht von oben<sup>1)</sup>.

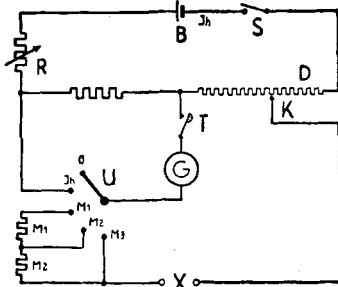


Fig. 1.

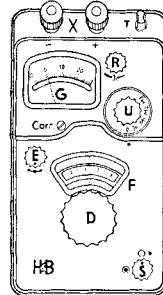


Fig. 2.

Das Instrument besitzt ein sehr empfindliches Zeiger galvanometer und erlaubt sowohl eine Ablesung des Potentials in Millivolt (MV), als auch, auf besonders abdeckbaren, für eine Temperatur von 18° C geeichten Skalen, direkt des  $p_H$  für Wasserstoff- und Chinhydronelektrode; eine mitgelieferte Tabelle erlaubt die Korrektur für andere Temperaturen.

Die Gegenspannung wird von einer Taschenlampenbatterie erzeugt. Wir haben dieses Instrument mit einem Potentiometer von *A. Schwanefeldt & Co.* (Stützerbach/Th.) verglichen und eine einwandfreie Übereinstimmung sowohl der MV- wie der  $p_H$ -Werte gefunden.

b) Messelektroden. Alle Messungen wurden gegen die gesättigte Kalomel-elektrode durchgeführt.

1) Wasserstoff- und Chinhydronelektrode. Für die Messungen mit diesen beiden Elektroden stand uns ein kleines, handliches Gerät (ebenfalls von *H. & B.*) zur Verfügung, das Messungen mit kleinen Flüssigkeitsmengen erlaubt. Anordnung und Arbeitsweise gehen aus der beigegebenen schematischen Zeichnung hervor (Fig. 3).

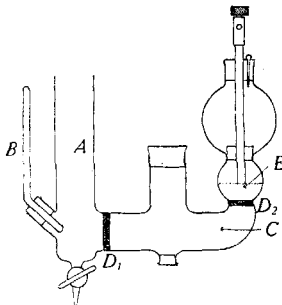


Fig. 3.

- A. Gefäß zur Aufnahme der Messflüssigkeit und der Elektroden.
- B. Thermometer.
- C. Gesättigte KCl-Lösung.
- D. (1, 2) Diaphragmen.
- E. Gesättigte Kalomelektrode.

<sup>1)</sup> Gebrauchsanweisung *H. & B.* GA 681 f.

2) Antimonelektrode. Die von *H. & B.* angegebene Anordnung<sup>1)</sup> wurde etwas abgeändert. Es erwies sich als zweckmässig, statt Luft durch die Messflüssigkeit zu pumpen, sie mit einer möglichst konstant eingestellten Wasserstrahlpumpe durchzuzugaugen; auch vergrösserten wir die Kaliumchlorid-Brücke, wodurch wir die Kalomel-Stift-Elektrode und das Gefäss mit der Messflüssigkeit getrennt eintauchen und auf diese Weise rascher arbeiten konnten. Dieser Anordnung entspricht die schematische Zeichnung Fig. 4.

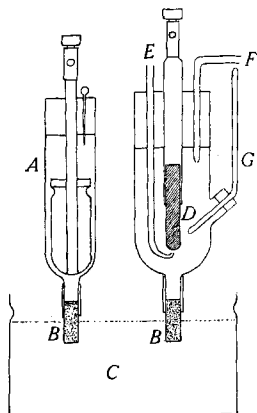


Fig. 4.

- A. Ges. Kalomelektrode.
- B. Poröse Tonstifte.
- C. Ges. KCl-Brücke.
- D. Antimon-Stabelektrode.
- E. Eintritt der Luft.
- F. zur Saugpumpe.
- G. Thermometer.

Die angesogene Luft passierte vor dem Eintritt in das Messgefäss einen mit Natronkalk beschickten Glaskurm zur Absorption des Kohlendioxyds.

3) Glaselektrode. Die von uns verwendeten Glaselektroden sind aus dem Jenaer-Glas 4073 III hergestellt. Dieses Glas zeigt ähnliche Eigenschaften wie das von *Mac Innes* und *Dole*<sup>2)</sup> angegebene, das sich unter der Bezeichnung „Corning 015“ in Handel befindet.

Da diese Elektroden einen sehr hohen inneren Widerstand haben, lässt sich die Messung nur mit einem sehr empfindlichen Spiegelgalvanometer durchführen. Wir arbeiteten nach der von *H. & B.* angegebenen Messanordnung mit dem kleinen Spiegelgalvanometer „Mirrawi-pH“, dessen Empfindlichkeit für 1 mm Lichtzeigerausschlag bei 1,5 m Skalenabstand ca.  $10^{-10}$  Amp. beträgt<sup>3)</sup>.

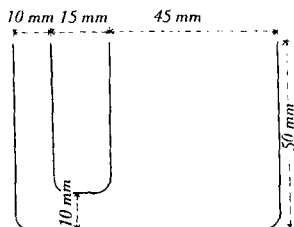


Fig. 5.

Zur Aufnahme der Messflüssigkeit stellten wir uns ein kleines Glasgefäss her, dessen Bau Fig. 5 zeigt. Diese Anordnung erlaubt mit kleinen Flüssigkeitsmengen ein rasches und sicheres Arbeiten. Als Ableitungsflüssigkeit verwendeten wir mit Chinhydrone gesättigte 0,1-n. HCl, mit der die Kugel der Glaselektrode bis zum Halsansatz gefüllt wurde, und in die ein blankes Platinblech eintauchte.

4) Indikatoren. Um einen Überblick für das richtige Arbeiten unserer Elektroden zu bekommen, zogen wir zum Vergleich pH-Bestimmungen mit Indikatoren zu Hilfe. Zu diesem Zweck verwendeten wir hauptsächlich den „B.D.H. Universal Indicator“, teilweise auch das Universal-Indikator-Papier „Merck“ (Nr. 9525).

#### B. Belichtung der Probestreifen und Sensitometrie.

a) Lichtquelle. Zur Belichtung wurde die von *Bürki* und *Pfrunder*<sup>4)</sup> angegebene Einrichtung verwendet. Der Abstand der Probestreifen wurde so reguliert, dass wir

1) Gebrauchsanweisung *H. & B.* GA 681 f.

2) *Mac Innes* und *Dole*, Soc. 52, 29 (1930).

3) Gebrauchsanweisung l. c.

4) *Helv.* 13, 238 (1930).

bei einer Belichtung von 1 Minute den gleichen Schwellenwert erhielten wie mit einer Hefner-Kerze in 1 m Abstand.

b) Graukeil. Als Keil wurde ein *Eder-Hecht*-Graukeil (Herlango, Wien) mit einer Keilkonstanten von 0,4 verwendet.

c) Als Densograph zur Bestimmung der Gradation gebrauchten wir einen Apparat nach *Goldberg*<sup>1)</sup>.

### C. Temperaturkontrolle.

Um die Temperatur möglichst genau bei 18° C konstant halten zu können, bauten wir uns für die warme Sommerzeit einen Kasten, dessen Masse und Konstruktion aus der beigegebenen Zeichnung ersichtlich sind (Fig. 6). In der Decke ist eine aus Zinkblech

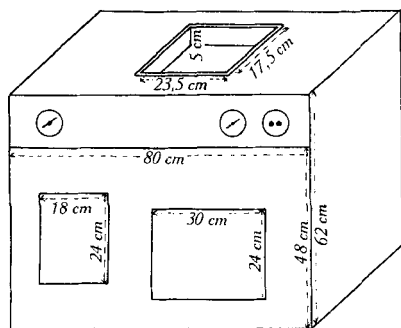


Fig. 6.

Beobachtung sowohl der Thermometer, wie des Entwicklungsvorganges.

### D. Aufnahmematerial.

Alle Versuche wurden auf einheitlichem Material ausgeführt, um die Vergleichbarkeit der Resultate zu garantieren, und zwar verwendeten wir den uns in liebenswürdiger Weise von der *S. A. Tellko*, Fribourg (Schweiz) zur Verfügung gestellten Rollfilm der Em. Nr. 548.

### E. Chemikalien.

a) Entwicklersubstanzen. Für die vorliegende Arbeit beschränkten wir uns auf folgende drei Substanzen:

Brenzcatechin	<i>Schering-Kahlbaum</i>	Nr. 0803
Hydrochinon	<i>Schering-Kahlbaum</i>	Nr. 01816
Pyrogallol (kryst.)	<i>Schering-Kahlbaum</i>	Nr. 03366

b) Natriumsulfit wasserfrei. *Sch.-K.* Nr. 02785. Um uns über den Einfluss etwa vorhandener Verunreinigungen des Natriumsulfits klar zu werden, machten wir Parallelversuche mit dem Produkt *Sch.-K.* „pro analysi“ Nr. 02782. Die Differenzen im  $p_H$  waren jedoch derart klein, dass wir für unsere weiteren Arbeiten unbedenklich das unter b) aufgeführte Produkt verwendeten.

c) Alkalien. Für unsere Reihenversuche wurden folgende Alkalien verwendet:

Natriumcarbonat wasserfrei	pro analysi	<i>Sch.-K.</i>	Nr. 02674
Pottasche	pro analysi	<i>Sch.-K.</i>	Nr. 01974
Kaliumhydroxyd in Plätzchen	pro analysi	<i>Sch.-K.</i>	Nr. 05189
Natriumhydroxyd in Plätzchen	rein	<i>Merck</i>	Nr. 6472
Trinatriumphosphat	reinst	<i>Sch.-K.</i>	Nr. 02752

<sup>1)</sup> *Goldberg*, Der Aufbau d. fotogr. Bildes. 2. Aufl. Halle 1925; s. a. *Helv.* **13**, 242 (1930).

### Arbeitsmethode.

#### A. Prinzipielles.

Der ausserordentlich verwickelte Mechanismus des Entwicklungsvorganges, bei dem eine Unzahl von verschiedenen Faktoren mit-spielen, liess es geboten erscheinen, von vorneherein möglichst viele dieser Variablen konstant zu halten und unsere Versuche mit wenigen, dafür aber möglichst einfachen Systemen durchzuführen. Wir beschränkten uns deshalb auf Entwicklerlösungen, die ein Minimum an verschiedenen notwendigen Agentien enthielten. Diese sind: Entwicklersubstanz, Natriumsulfit, Alkali. Wir verwendeten für alle Versuchsreihen die gleichen Konzentrationen und variierten nur die Alkalimenge. Dadurch konnten wir die Veränderung des  $p_H$  und in Abhängigkeit davon die Entwicklungsgeschwindigkeit studieren. Es sei noch speziell bemerkt, dass wir jeden Zusatz von Kaliumbromid oder ähnlichen „schleierverhindernden“ Substanzen unterliessen. Andere Bedingungen, wie Entwicklertemperatur, Flüssigkeitsmenge, Aufnahmematerial, die auf den Entwicklungsvorgang von entscheidendem Einfluss sein können, wurden durch alle Versuchsreihen konstant gehalten.

#### B. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.

a) mit der Wasserstoffelektrode. Die Versuche, die wir damit durchführten, ergaben keine reproduzierbaren Resultate. Schon früher hatte Prof. Dr. *Bürki* in privaten, nicht veröffentlichten Versuchen festgestellt, dass bei  $p_H$ -Bestimmungen in sulfithaltigen Entwicklerlösungen Vergiftungserscheinungen der Wasserstoffelektrode auftraten, die einwandfreie Messungen unmöglich machten. Auch andere Autoren haben diese Vergiftung festgestellt<sup>1)</sup>.

b) Antimonelektrode. Sie wird speziell für potentiometrische Messungen von Lösungen, die Elektrodengifte (Sulfite, Cyanide usw.) enthalten, empfohlen. Deshalb schien uns ihre Verwendung das geeignete Mittel, um die beim Arbeiten mit der Wasserstoffelektrode festgestellten Schwierigkeiten zu überwinden. Allerdings muss dabei eine etwas geringere Genauigkeit mit in Kauf genommen werden. Ein weiterer Nachteil für das Arbeiten mit der Antimonelektrode ergibt sich aus ihrer starken Temperaturabhängigkeit, die z. T. grosse Korrekturen nötig macht. So stellen wir z. B. bei einem  $p_H = 8$  Differenzen von 2 MV pro  $^{\circ}C$  fest, bei  $p_H = 12$  sogar 3,5 MV. Für Temperaturen über  $18^{\circ}C$  sind diese Werte vom abgelesenen Potential zu subtrahieren, für solche unter  $18^{\circ}C$  zu addieren.

Wir stellten uns für unsere Arbeit eine Eichkurve her, indem wir in verschiedenen Pufferlösungen, deren  $p_H$  wir vorher mit der

<sup>1)</sup> *Lehmann*, Die Wasserstoffionen-Messung, S. 128, Leipzig 1928; *Kordatzki*, Taschenbuch d. prakt.  $p_H$ -Messung, S. 102. 2. Aufl., München 1935.

Wasserstoff- und, soweit möglich, auch mit der Chinhydronelektrode bestimmt hatten, die Potentialeinstellung der Antimonelektrode gegen die gesättigte Kalomelektrode bei einer Temperatur von 18° C beobachteten, und dann das  $p_H$  als Funktion des in MV abgelesenen Potentials auftrugen (Tab. 1 und Fig. 7).

Tabelle 1.

Nr.	Art der Pufferlösung	t°	H <sub>2</sub> -Pt.	Sb-Elek-
			Elektr.	trode
			$p_H$	MV
1	Borax-Borsäure-NaCl . .	18°	6,77	- 348
2	Borax-Borsäure-NaCl . .		7,13	- 367
3	Borat-HCl . . . . .		7,99	- 414
4	Borat-HCl . . . . .		9,02	- 470
5	Borat-NaOH . . . . .		10,02	- 526
6	Borat-NaOH . . . . .		10,76	- 568
7	0,01-n. NaOH . . . . .		11,91	- 632
8	0,1-n. NaOH . . . . .		12,98	- 747

Wie die Eichkurve zeigt, verläuft die Elektrodenfunktion in dem für unsere Messungen gebrauchten Gebiet bemerkenswert gerade und ergibt zwischen  $p_H = 6$  und  $p_H = ca. 12$  für eine  $p_H$ -Einheit, d. h. für die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz, eine Potentialänderung von 55,25 MV.

Leider mussten wir im Laufe unserer Arbeit feststellen, dass sich auch die Antimonelektrode nicht in allen Fällen zu  $p_H$ -Messungen verwenden lässt, so z. B. in Lösungen von Oxyssäuren<sup>1)</sup>, wie wir bei der Aufnahme der Eichkurve mit Zitratpuffern beobachteten. Aber auch mehrwertige ortho-ständige Phenole ergeben Falschresultate, was besonders für unsere Untersuchungen mit Brenzkatechin und Pyrogallol ins Gewicht fiel. Einen Vergleich von Messresultaten, die mit verschiedenen Elektroden erhalten wurden, zeigt folgende Zusammenstellung:

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Lösung	$p_H$		
	Sb-El.	Glas-El.	B.D.H.-Indikator
100 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O, 2 g Hydrochinon, 4 g Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> wasserfrei . . . . .	8,76	8,77	grünlich-blau = 8,5 - 9
100 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O, 2 g Brenzkatechin, 4 g Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> wasserfrei . . . . .	9,93	8,13	grün = ca. 8

Während die Messungen bei Hydrochinon für die Antimon- und die Glaselektrode gleiche Werte liefern, ergeben sich bei Brenzkatechin ausserordentlich grosse Differenzen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Antimon mit mehrwertigen o-Phenolen unlösliche Verbindungen eingeht<sup>2)</sup>, die sich sogar zur quantitativen Bestimmung von Sb<sup>+++</sup> eignen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Ball, Schmidt und Bergstresser, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **6**, 60 (1934).

<sup>2)</sup> H. Causse, C. r. **114**, 1072 (1892); avec Bayard, C. r. **115**, 507 (1892).

<sup>3)</sup> R. Duckert, Helv. **20**, 362 (1937); P. Wenger, R. Duckert, Cl. P. Blancpain. Helv. **20**, 1427 (1937).

c) Glaselektrode. Da die Wasserstoffelektrode in Lösungen mit Sulfitgehalt, die Antimonelektrode in Lösungen von Brenzcatechin und Pyrogallol versagte, waren wir auf die Verwendung der Glaselektrode angewiesen.

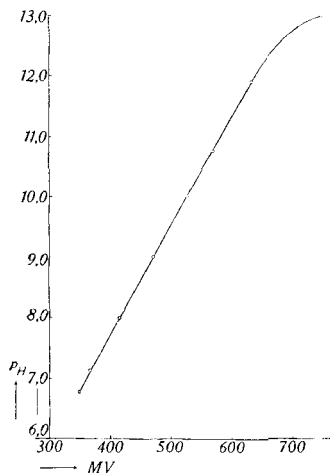


Fig. 7.

Eichkurve zur Antimonelektrode  
t = 18° C.

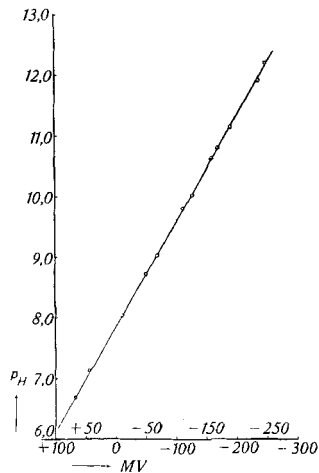


Fig. 8.

Eichkurve zur Glaselektrode  
○ erste Aufnahme    □ spätere Punkte  
t = 18° C    1 p<sub>H</sub> = 57,625 MV.

Die Potentialeinstellung ist eine sehr rasche, was die Glaselektrode zu einem geeigneten Instrument für Reihenversuche macht. Für unsere Versuche schlugen wir wieder den Weg über eine Eichkurve ein, die wir für den in Frage stehenden Bereich durch eine grössere Anzahl von Punkten festlegten. Dies geschah wiederum so, dass die MV-Einstellungen für eine Reihe von Pufferlösungen mit genau bekanntem p<sub>H</sub> notiert, und dann das p<sub>H</sub> als Funktion des Potentials aufgetragen wurde. Tab. 3 zeigt die Zusammenstellung der so erhaltenen Werte, Fig. 8, die danach gezeichnete Eichkurve.

Tabelle 3.

Nr.	Art der Pufferlösung	Wasserstoff-Elektrode p <sub>H</sub>	t°	Glas-Elektrode MV
VI.	Borax-Borsäure-NaCl. . . . .	6,68	18°	+ 68
VII.	Borat-HCl . . . . .	8,03		- 9
VIII.	Borax-Borsäure-NaCl. . . . .	8,72		- 49
IX.	Borat-NaOH . . . . .	9,80		-110
X.	Borat-NaOH . . . . .	10,63		-158
XI.	Borat-NaOH . . . . .	11,14		-185
XII.	Borat-NaOH . . . . .	11,91		-231
VIa.	Borax-Borsäure-NaCl. . . . .	7,13		+ 45
VIIIa.	Borat-HCl . . . . .	9,02		- 67
IXa.	Borat-NaOH . . . . .	10,02		-125
Xa.	Borat-NaOH . . . . .	10,80		-168
XIIa.	Borat-NaOH . . . . .	12,20		-247

Nach jeder Messung wurde die Elektrode erst mit gewöhnlichem, dann mit dest. Wasser gründlich abgespült und bei Nichtgebrauch in reinem destilliertem Wasser aufbewahrt.

d) Messgenauigkeit. Da bei allen alkalischen Entwicklerlösungen die Gefahr besteht, dass sie ihr  $p_H$  durch Oxydation und durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft ändern, ist es illusorisch, eine übertrieben grosse Messgenauigkeit anzustreben. Wir begnügten uns deshalb mit einer Genauigkeit von  $p_H \pm 0,05$ . Die Fehlergrenzen für die Wasserstoffelektrode wurden enger festgelegt, da wir diese Elektrode nur für die Bestimmung des  $p_H$  der Pufferlösungen verwendeten. Die hierfür angegebenen Resultate verstehen sich zu  $p_H \pm 0,02$ , was der Schätzungsgenauigkeit für die MV-Skala des Pehawi entspricht.

### C. Entwicklerlösungen und Entwicklung.

a) Grundrezept. Alle für die Entwicklungsversuche verwendeten Entwicklerlösungen enthielten die Entwicklersubstanz und Natriumsulfit in konstanter Konzentration nach folgendem Schema:

X (Entw. Subst.)	= 0,1 Mol
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> wasserfrei	= 22,3 g = 0,2 Mol
Dest. Wasser	= 500 cm <sup>3</sup>

Als „Lösung 1“ wurde jeweils eine Lösung von obiger Zusammensetzung in doppelter Konzentration angesetzt.

Als „X“ wurden verwendet: Brenzcatechin, Hydrochinon und Pyrogallol.

b) Lösungen der Alkalien. Von den Alkalicarbonaten stellten wir uns 10-proz., von den Hydroxyden 2-proz. Lösungen her.

c) Gebrauchslösungen. Die Lösungen für die Entwicklungsversuche und die  $p_H$ -Messungen wurden immer folgendermassen zusammengestellt: 50 cm<sup>3</sup> „Lösung 1“ + eine genau bekannte Menge der Alkalilösung, + Wasser bis zu 100 cm<sup>3</sup>. Von diesen Lösungen wurden je 30 cm<sup>3</sup> für die  $p_H$ -Bestimmung, der Rest von 70 cm<sup>3</sup> für den Entwicklungsversuch verwendet. Auf diese Weise erreichten wir, dass bei variablem Alkali-gehalt die Konzentrationen von Entwicklersubstanz und Natriumsulfit konstant blieben.

d) Entwicklung. Die Entwicklung wurde bei einem ziemlich hellen roten Licht vorgenommen, das ein einwandfreies Beobachten der ersten Bildspuren ermöglichte.

### D. Entwicklungsgeschwindigkeit.

Als Mass für die Entwicklungsgeschwindigkeit nahmen wir die mit der Stoppuhr ermittelte Zeit zwischen dem Eintauchen der Probestreifen in den Entwickler und dem Erscheinen der ersten Bildspuren. Zahlenmässig ergibt sich die „Geschwindigkeit“ aus dem reziproken Wert des absoluten Betrages dieser Zeit<sup>1)</sup>. Unsere Angaben der „relativen Geschwindigkeit“ beziehen sich auf die Festsetzung, dass 10 Sek. als Zeit für das Erscheinen der ersten Spuren einer Geschwindigkeit = 100 entsprechen.

<sup>1)</sup> A. Hübl, Die Entwicklung d. phot. Bromsilber-Platte usw., 5. Aufl., Halle 1922, S. 33.



Versuchsergebnisse.

Es folgen zunächst die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse. Zu diesen Tabellen sind folgende Bemerkungen zu machen: Jeweils am Kopf der Zusammenstellung sind die Entwickler-substanz und das Alkali angegeben. Die Kolonne unter „Glaselektrode“ enthält links die mit dieser Elektrode gemessenen Potentialdifferenzen und daneben die aus der Eichkurve bestimmten  $p_H$ -Werte (Fig. 8). (Aus dieser Eichkurve lassen sich auch die Daten für die Berechnung der  $p_H$ -Werte gewinnen. Sie ergeben für die  $p_H$ -Einheit eine Potentialdifferenz von 57,625 MV.) Die Zahl für die „ersten Spuren“ ist in Sekunden angegeben, diejenige unter „Entwicklungszeit“ bezieht sich auf die sog. *Watkins'schen* Entwicklungsfaktoren, auf die wir später zurückkommen.

Tabelle 4.  
Hydrochinon- $Na_2CO_3$ .

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte	
		M.V.	$p_H$	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0	- 52,5	8,78	420	sec. × 5	2,4	88	74
2	0,1	- 72,5	9,12	238		4,2	90	82
3	0,3	- 92	9,47	133		7,5	90	86
4	0,5	-103	9,66	93		10,75	92	90
5	0,7	-109	9,76	76,5		13,1	88	92
6	1,0	-116	9,88	56,5		17,7	88	90
7	3,0	-133	10,18	33,5		29,9	88	90
8	5,0	-143	10,35	24,5		41,0	86	86
9	10,0	-153	10,525	14		71,4	86	86

Tabelle 5.  
Hydrochinon- $K_2CO_3$ .

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	$p_H$	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0	- 54	8,81	420	sec. × 5	2,4	88	74
2	0,1	- 76	9,19	270		3,7	92	92
3	0,5	-108	9,74	111		9	90	92
4	1,0	-122	9,99	70		14,3	90	90
5	3,0	-137	10,25	38		26,3	94	92
6	5,0	-152	10,51	20		50	88	90
7	10,0	-164	10,72	12,6		79,5	88	88

**Tabelle 6.**  
Hydrochinon-KOH.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	P <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	- 94	9,50	178	sec. × 5	5,6	88	86
2	0,3	- 124	10,02	65		15,2	90	90
3	0,5	- 133	10,18	48		20,8	90	90
4	0,75	- 162	10,68	26,5		37,8	86	86
5	1,0	- 181	11,01	17,4		57,6	88	84

**Tabelle 7.**  
Hydrochinon-NaOH.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	P <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	- 108	9,74	113	sec. × 5	8,85	80	80
2	0,25	- 127	10,07	56		17,8	90	86
3	0,5	- 160	10,65	27		37	90	86
4	1,0	- 207	11,46	9,6		104	80	78

**Tabelle 8.**  
Brenzcatechin-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	P <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0	- 18	8,18	1200	sec. × 10	0,83	86	92
2	0,1	- 31	8,41	625		1,6	88	90
3	0,2	- 42	8,60	300		3,33	86	86
4	0,3	- 49	8,72	170		5,9	92	92
5	0,4	- 57	8,86	105		9,5	90	90
6	0,5	- 62	8,94	87		11,5	92	92
7	0,6	- 66	9,01	65		15,4	90	80
8	0,7	- 69	9,07	55		18,2		
9	1,0	- 82	9,29	39		25,7	92	94
10	2,0	- 99	9,59	27		37,1	94	92
11	3,0	- 112	9,82	21		47,7	92	92
12	4,0	- 117	9,90	19		52,6	90	90
13	5,0	- 121	9,97	18		55,5	92	94
14	6,0	- 124	10,02	17		58,8	90	90
15	10,0	- 132	10,16	14		71,4	88	90

**Tabelle 9.**  
Brenzcatechin-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>0</sup>	
		M.V.	p <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	— 31	8,41	615	sec. × 10	1,6	86	76
2	0,3	— 46	8,67	180		5,5	88	78
3	0,5	— 57	8,86	100		10	88	80
4	0,7	— 66	9,01	70		14,3	86	78
5	1,0	— 77	9,20	51		19,6	90	90
6	2,0	— 95	9,52	35		28,6	92	92
7	3,0	— 108	9,74	28		35,7	90	92
8	4,0	— 117	9,90	23		43,5	88	90
9	5,0	— 124	10,02	19		52,6	90	90
10	10,0	— 144	10,37	10,5		95,2	92	92

**Tabelle 10.**  
Brenzcatechin-NaOH.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>0</sup>	
		M.V.	p <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	— 51	8,75	164,4	sec. × 10	5,9	90	86
2	0,3	— 83	9,31	43,8		23,3	90	90
3	0,5	— 110	9,78	21		47,6	90	90
4	0,75	— 157	10,59	9		111,1	88	86

**Tabelle 11.**  
Brenzcatechin-KOH.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>0</sup>	
		M.V.	p <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	— 52	8,77	203	sec. × 10	4,9	94	90
2	0,3	— 80	9,26	75		13,2	92	90
3	0,4	— 87,5	9,39	55		18,2	92	94
4	0,5	— 97	9,55	38,5		26	92	94
5	0,75	— 120	9,95	22		45,5	90	88
6	1,0	— 141	10,32	12		83,3	90	88

**Tabelle 12.**  
Pyrogallol- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte	
		M.V.	pH	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	- 11	8,06	124	sec. × 8	8,1	84	92
2	0,3	- 27	8,34	68,2		14,7	90	92
3	0,5	- 42	8,60	40,6		24,7	84	90
4	1,0	- 55	8,82	26,2		38,2	88	84
5	3,0	- 82	9,29	13,4		74,8	86	88
6	5,0	-108	9,74	8,4		122	88	86

**Tabelle 13.**  
Pyrogallol- $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>0</sup>	
		M.V.	pH	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0	0	7,87	160	sec. × 8	6,25	88	88
2	0,1	- 11	8,06	128		7,8	90	86
3	0,5	- 34	8,46	54		17,5	90	86
4	1,0	- 53	8,78	28		35,7	88	86
5	2 g	- 75	9,17	15,4		65	88	86
6	3 g	- 88	9,40	10,6		94,4	90	84
7	5 g	-107	9,72	7,6		132	86	82

**Tabelle 14.**  
Pyrogallol-KOH.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>0</sup>	
		M.V.	pH	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	- 16	8,15	102	sec. × 8	9,8	88	88
2	0,3	- 44	8,63	40		25	90	86
3	0,5	- 61	8,93	22		45,5	86	84
4	0,75	- 85	9,35	11,6		86,2	90	86
5	1,0	-102	9,64	7,6		132	84	84

**Tabelle 15.**  
Pyrogallol-NaOH.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	p <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,1	- 25	8,30	77,4	sec. × 8	12,9	80	80
2	0,3	- 56	8,84	27,4		36,5	90	80
3	0,5	- 80	9,26	13,6		73,5	84	86
4	0,7	- 112	9,82	7,4		135,1	82	84
5	1,0	- 157	10,59	4,6		217,5	86	82

**Tabelle 16.**  
Pyrogallol-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 12 H<sub>2</sub>O.

Ver- suchs- Nr.	g Alkali in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	p <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0,5	- 17	8,17	100	sec. × 8	10	86	84
2	3,0	- 55	8,82	34,4		29,1	94	92
3	5,0	- 80	9,26	20		50	86	88
4	7,5	- 110	9,78	11		91	92	86
5	10,0	- 132	10,16	8		125	90	88

**Tabelle 17.**  
Pyrogallol + Zusatz von K-metabisulfit.

Ver- suchs- Nr.	g K- meta- bisulfit in 100 cm <sup>3</sup>	Glas-Elektrode		Entwicklung			Schwellenwerte E.-H. <sup>o</sup>	
		M.V.	p <sub>H</sub>	Erste Spur sec.	Entw.- Zeit	Relat. Geschw. 10''=100	Kon- trolle	Probe
1	0	0	7,87	160	sec. × 8	6,25		
2	0,2	+ 23	7,47	320		3,1	84	80
3	0,5	+ 37	7,23	660		1,5	84	78

Die Zusammenhänge, die sich aus diesem Zahlenmaterial ergeben, sind in den folgenden Figuren graphisch dargestellt, und zwar wurde die Entwicklungsgeschwindigkeit als Funktion des p<sub>H</sub> aufgetragen.

Die Kurven für die verschiedenen Alkalien sind für jede Entwicklersubstanz in einer Figur zusammengefasst; sie ergeben eine Bestätigung der eingangs ausgesprochenen Vermutung, dass nämlich zwischen der Entwicklungsgeschwindigkeit und dem p<sub>H</sub> einer

Entwicklerlösung ein enger Zusammenhang bestehe. Dabei fällt der im allgemeinen gleiche Charakter aller dieser Kurven auf. Anfänglich nimmt die Entwicklungsgeschwindigkeit mit steigendem  $p_H$  nur langsam zu, um dann aber linear anzusteigen, und zwar bei den

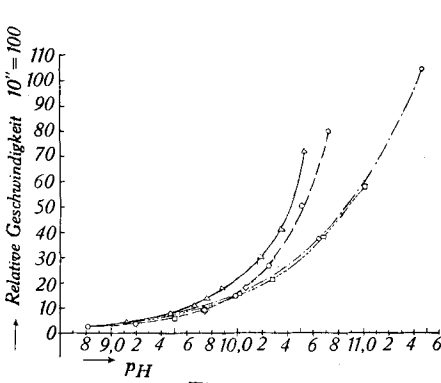


Fig. 9.  
Hydrochinon.

○  $K_2CO_3$    △  $Na_2CO_3$    □ KOH   ◇ NaOH.

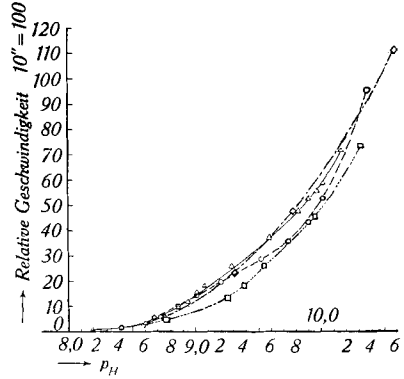


Fig. 10.  
Brenzcatechin.

○  $K_2CO_3$    △  $Na_2CO_3$    □ KOH   ◇ NaOH.

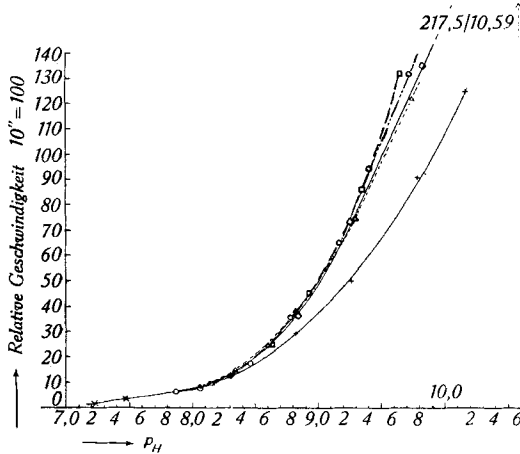


Fig. 11.  
Pyrogallol.

○  $K_2CO_3$    △  $Na_2CO_3$    □ KOH  
◇ NaOH   +  $Na_3PO_4 + 12 H_2O$    × K-metabisulfit.

Alkalihydroxyden allgemein, bei den Carbonaten jedoch nur bei Brenzcatechin und Pyrogallol, während Hydrochinon hier nicht so ausgeprägte Resultate zeigt. So scheinen auch hier wieder die beiden erstgenannten Substanzen, wie schon bei den Untersuchungen über die Antimonelektrode, eine Gruppe für sich zu bilden, wobei wahr-

scheinlich wiederum die Ortho-Stellung der OH-Gruppen von Bedeutung ist. Das lineare Stück der  $RG/p_H$ -Kurven dürfte auch den Bereich darstellen, in welchem die „Watkins'schen Entwicklungsfaktoren“ (mit welchen die Entwicklungszeit durch Multiplizieren mit der Zeit der ersten Spuren erhalten wird) Gültigkeit besitzen<sup>1)</sup>.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, sind in den beiden letzten Kolonnen der Tabellen 4—17 die Schwellenwerte in E.-H.<sup>0</sup> aufgeführt, wobei die unter „Probe“ genannten Zahlen die nach dem Faktor entwickelten Resultate darstellen, während die unter „Kontrolle“ genannten Werte durch Entwicklung eines jeweils gleichzeitig belichteten Streifens in einem Entwickler folgender Zusammensetzung erhalten wurden: Lösung 1 Wasser 500 cm<sup>3</sup>, Brenzcatechin 10 g, Natriumsulfit wasserfrei 20 g. Lösung 2, Wasser 500 cm<sup>3</sup>, Pottasche 75 g. Zum Gebrauch werden 1 Teil Lösung 1 und 1 Teil Lösung 2 gemischt und mit 1 Teil Wasser verdünnt. Der Entwicklungsfaktor für diesen Hervorrufner ist 10.

Eine weitere interessante Feststellung erlauben die Figg. 12, 13, 14 und 15, in welchen die Resultate nach Alkalien geordnet dargestellt sind. Hier zeigt sich, dass bei allen Alkalien für gleiches

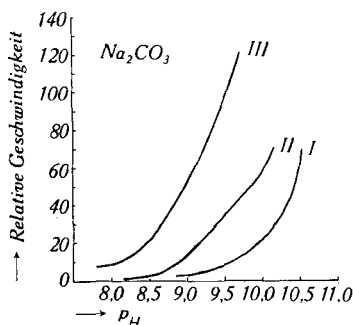


Fig. 12.

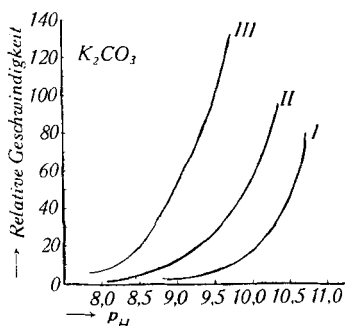


Fig. 13.

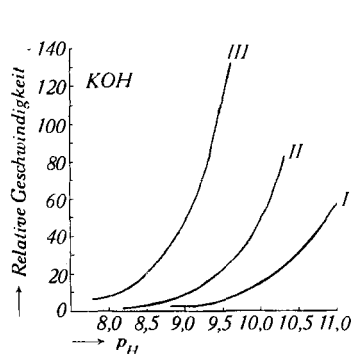


Fig. 14.

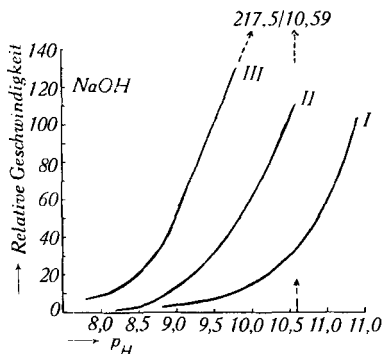


Fig. 15.

$p_H$  die Entwicklungsgeschwindigkeiten der drei untersuchten Substanzen immer in derselben Reihenfolge erscheinen, und zwar Hydrochinon (I), Brenzcatechin (II), Pyrogallol (III). Die gleiche Reihen-

<sup>1)</sup> Hübl, l. c. 39.

folge zeigen auch die Dissoziationskonstanten der genannten Substanzen: Hydrochinon  $1,1 \times 10^{-10}$ , Brenzcatechin  $3,3 \times 10^{-10}$  1), Pyrogallol  $22 \times 10^{-10}$  2).

Der letztere Wert wurde mit den Angaben für  $A_0 = 381$  und  $A_c = 0,056$  nach der Formel

$$\alpha = \frac{A_c^2}{A_0 [A_0 - A_c]}$$

berechnet. Leider ist der Wert dadurch nicht sicher. Jedenfalls zeigt es sich, dass die oben angeführte Reihenfolge trotzdem bestehen bleibt. Wir können aus diesen Zahlen den Schluss ziehen, dass von verschiedenen Entwicklersubstanzen diejenige, bei gleichem  $p_H$  die grössere Entwicklungsgeschwindigkeit zeigen wird, deren Dissoziationskonstante den höheren Wert besitzt.

Als weitere wichtige Erscheinung können wir feststellen, dass alle drei untersuchten Substanzen bereits in Lösungen entwickeln, die nur die Entwicklersubstanz und Natriumsulfit enthalten, also ohne jeden Zusatz von Alkali. Dieses Verhalten wurde schon früher zur Unterscheidung von Silberchlorid- und Silberbromidschichten angegeben<sup>3)</sup>, wobei letztere „selbst nach halbstündigem Entwickeln noch keine Bildspuren zeigen“ sollten<sup>4)</sup>. Unsere Versuche, die mit einer hochempfindlichen Silberbromidschicht unternommen wurden, zeigen, dass diese Feststellungen in dieser Form nicht haltbar sind.

Auffällig bei dieser Erscheinung ist das relativ hohe  $p_H$  der Lösungen, was auf die hydrolytische Spaltung des Natriumsulfit zurückgeführt werden muss. Dadurch wird die Bildung von Phenolaten ermöglicht, deren dissoziierter Anteil ja letzten Endes für die Entwicklung massgebend ist.

Die Eigenschaft, auch ohne Zusatz von Alkali zu entwickeln, führte uns dazu, mit Pyrogallol-Sulfit, dessen relative Entwicklungsgeschwindigkeit mit 6,25 nicht zu ungünstig ist, einige weitere Untersuchungen in anderer Richtung zu unternehmen.

Es ist bekannt, dass die modernen „Feinkornentwickler“ meistens ein relativ niedriges  $p_H$  besitzen<sup>5)</sup>, wodurch die Entwicklung so stark verzögert wird, dass eine bequeme Kontrolle der Hervorrufung möglich wird. In einer früheren Arbeit<sup>6)</sup> wurde gezeigt, dass „Pyrosulfit“ sich unter bestimmten Bedingungen gut zur Erreichung feinkörniger Bilder eignet. Wir untersuchten nun weiter den Einfluss der Entwicklertemperatur auf die Geschwindigkeit und die Gradation. Für diese Versuche wurde der Sulfitgehalt verdoppelt, um eine bessere Haltbarkeit der Lösung zu erzielen. Das  $p_H$  der

1) Landolt-Börnstein, Phys. Tab., 5. Aufl. (1923), 1139, 1142.

2) Intern. Critical Tables VI. 273 (1929).

3) Lumière und Seyewetz, Eder's Jahrbuch 1911, 506.

4) Stenger, in: Vogel, Handbuch d. Photogr., „Die Kopierverfahren“, S. 18.

5) Stenger und Mutter, IX. Congrès Int. de Photogr. Paris 1935, S. 396 ff. oder z. B. nach Windisch, W. 665 ( $p_H = 7,12$ , eigene Messung).

6) Ostwald, Camera 1937/38, Heft 6.



Lösung beträgt 8,13. Fig. 16 zeigt die Zeit der ersten Spuren als Funktion der Temperatur. Daneben zeigt Fig. 17, dass mit steigender Temperatur auch  $\gamma_{\infty}$  wächst. Dies dürfte seinen Grund einerseits in der silberbromidlösenden Eigenschaft der Pyrosulfit-Lösung, andererseits in ihrer gerbenden Wirkung auf die Gelatine haben.

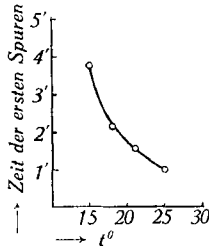


Fig. 16.

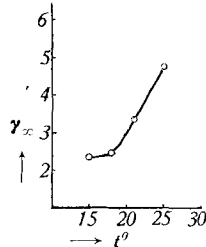


Fig. 17.

Die gerbenden Eigenschaften von Pyrogallol können noch verstärkt werden durch Verwendung von Trinatriumphosphat<sup>1)</sup> als Alkali, wodurch man einen mit hohem  $p_H$  relativ langsam arbeitenden Entwickler erhält (s. Fig. 11).

#### Zusammenfassung.

$p_H$ -Messungen in photographischen Entwicklern, ausgeführt mit der Wasserstoff-, der Antimon- und der Glaselektrode, führten zu folgenden Feststellungen:

1. Die Wasserstoffelektrode gibt in sulfithaltigen Lösungen infolge von Vergiftungserscheinungen keine sicheren Resultate.

2. Die Antimonelektrode ist ungeeignet zur Messung in Lösungen von Oxysäuren. Lösungen von mehrwertigen o-Oxyphenolen geben (durch Bildung unlöslicher Antimonverbindungen) unrichtige Resultate.

3. Diese Schwierigkeiten lassen sich mit der Glaselektrode vermeiden. Die Eichkurve zeigt einen linearen Anstieg bis zu  $p_H = 12$ .

Für die von uns untersuchten drei Entwicklersubstanzen: Hydrochinon, Brenzcatechin und Pyrogallol, ergeben sich folgende Schlüsse:

4. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des  $p_H$ , d. h. der Wasserstoffionenkonzentration.

5. Die verschiedenen Alkalien können einander, bei gleichem  $p_H$ , vertreten. Dies gilt bei Brenzcatechin und Pyrogallol allgemein, bei Hydrochinon mit der Einschränkung, dass sich die Hydroxyde einerseits, die Carbonate andererseits untereinander ersetzen können.

6. Trinatriumphosphat ergibt infolge seiner die Gelatine gerbenden Eigenschaften langsamer arbeitende Entwickler.

<sup>1)</sup> H. Staude in: Fortschritte der Photogr., 5. Bd. d. Ergebnisse der angew. physikal. Chemie, S. 120 (Leipzig 1938).

7. Die *Watkins*'schen Entwicklungsfaktoren bestehen in einem bestimmten  $p_H$ -Bereich zu Recht. Die bekannten Faktoren für Brenzcatechin = 10 und für Hydrochinon = 5 werden bestätigt, der Faktor für Pyrogallol wurde zu 8 bestimmt.

8. Die Entwicklungsgeschwindigkeiten bei gleichem  $p_H$  folgen der Reihe: Hydrochinon < Brenzcatechin < Pyrogallol und gehen parallel mit der Reihenfolge der Dissoziationskonstanten.

9. Alle drei Entwicklersubstanzen entwickeln bereits in sulfithaltiger Lösung ohne Alkalizusatz, was durch hydrolytische Spaltung des Natriumsulfits und Bildung von Phenolaten erklärt wird.

10. Es werden Versuche beschrieben über die Verwendung von Pyrogallol-Sulfit-Lösungen als langsame Entwickler:

a) Die Entwicklungsgeschwindigkeit wird von der Temperatur stark beeinflusst.

b) Das  $\gamma_\infty$  wächst mit steigender Temperatur linear.

c) Durch Zusatz von Kalium-metabisulfit wird das  $p_H$  der Lösung weiter herabgesetzt. Die relative Entwicklungsgeschwindigkeit fügt sich in das allgemeine Bild ein.

Basel, Physikal.-chem. Anstalt der Universität.

## 5. Zur Kenntnis der Farbreaktionen von Sterinen

von G. Woker und I. Antener.

(30. XI. 38.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> haben wir, in Verfolgung der Furfurolreaktionen der Ascorbinsäure, Vergleichsproben über das Verhalten einer Anzahl Sterinkörper mit Furfurolhandelspräparaten unter analogen Bedingungen (Schwefelsäureunterschichtung) angestellt und zugleich die Farbenreaktionen, welche die betreffenden Sterine mit Schwefelsäure allein geben, geprüft. Wie wir schon in der letzten Arbeit betonten, bedurften die betreffenden Versuche einer Erweiterung in verschiedener Hinsicht. Zunächst interessierte uns, in welcher Weise die einzelnen Gallensäuren an dem in der zitierten Arbeit erwähnten Gesamtverhalten eines Gallensäurepräparates des Handels beteiligt waren. Dank dem freundlichen Entgegenkommen der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.* war es uns möglich, die Schwefelsäure- und Schwefelsäure-Furfurolreaktionen reiner Präparate von Cholsäure, Desoxy-cholsäure, Glykocholsäure und Taurocholsäure zu untersuchen. Entsprechend unserer damaligen Arbeitsweise, für welche der Vergleich mit dem Verhalten der Ascorbinsäure mass-

<sup>1)</sup> Helv. 20, 732 (1937); 21, 1345 (1938).