

## 210. Die Bedeutung des Reduktions-Oxydations-Potentials für die photographische Entwicklungstechnik

von Friedrich Bürki und Louis Jenny.

(26. VIII. 47.)

### 1. Einleitung.

Über die qualitative Bedeutung des Reduktions-Oxydations-Potentials für die Entwicklung eines latenten photographischen Bildes ist im Verlauf der letzten Jahrzehnte eine Reihe aufschlussreicher Arbeiten erschienen. Viele dieser Abhandlungen stellen aber rein theoretische Betrachtungen dar, ohne Bezugnahme auf die Praxis. Des weiteren befassen sie sich, soweit aus den uns zugänglichen Veröffentlichungen zu ersehen ist, meistens nur mit einem oder zwei Entwicklersystemen.

Es war das Ziel unserer Arbeit, zu untersuchen, ob zwischen dem Reduktions-Oxydations-Potential (Redox-Potential) einer Entwicklerlösung und deren Entwicklungsgeschwindigkeit eine generell gültige Beziehung bestehe. Sollte dies der Fall sein, so wäre man in der Lage, anhand einer Potentialmessung sofort auf die zur Hervorrufung eines latenten Bildes benötigte Entwicklungszeit zu schliessen.

Die Lösung dieses Problems suchten wir in systematischen Vergleichen von Potentialen von Entwicklerlösungen mit jenen Hervorrufungszeiten, die Negative bestimmter Schwärzungsabstufung ergaben.

### 2. Arbeitsmethoden.

#### a) Photographischer Teil:

Als Entwicklungstest diente uns die Hervorrufung von identisch belichteten Graukeilkopien, wobei wir aus ihren Schwärzungskurven, bzw. deren geradlinigen Teil  $\gamma$ , die Schwärzungsabstufung oder Gradation ermittelten. (Unter Gradation verstehen wir die Neigung des geraden Kurvenstücks nach

$$\gamma = \frac{dS}{d \log I \cdot t} \quad (I)$$

Als Vergleichsbasis wählten wir für  $\gamma$  den Wert von 0,60 (im folgenden als Iso-Gamma bezeichnet), einesteils zwangsläufig, weil einige der untersuchten Entwickler-substanzen (o- und p-Phenylendiamin) nur geringe Deckung und damit nur geringes Gamma liefern und andererseits, weil die heutige Entwicklungstechnik unter dem Einfluss der Feinkornentwicklung längst nicht mehr auf kräftige Negative mit grossem Gamma tendiert.

Jene Entwicklungszeiten, welche uns Schwärzungsabstufungen  $\gamma = 0,60$  lieferten, brachten wir hernach in Beziehung zu den entsprechenden Redox-Potentialen. Die Ermittlung dieser Hervorrufungszeiten erfolgte durch graphische Interpolation unter Verwendung eines erstmals von *Elvegård*<sup>1)</sup> beschriebenen Zusammenhangs zwischen der Entwicklungs-

<sup>1)</sup> *E. Elvegård*, Z. wiss. Phot. **41**, 4 (1942).

zeit  $\vartheta$  und  $\gamma$ . Nach seinen Erfahrungen kann diese Beziehung in bestimmtem Bereich der Entwicklung durch die Formel

$$\gamma = A + m \log \vartheta \quad (II)$$

wiedergegeben werden. Diese Gleichung gilt weder im Bereich der Anentwicklung, noch im Gebiet von  $\gamma_{\infty}$  und lässt sich infolgedessen nicht mit der üblichen Formel

$$\gamma = \gamma_{\infty} (1 - e^{-k\vartheta}) \quad (III)$$

verknüpfen. Sie ist rein empirisch, wird aber im Bereich der gebräuchlichsten Entwicklungszeiten mit guter Genauigkeit erfüllt. Trägt man die Logarithmen der Hervorrufungszeiten auf gegen die zugehörigen Gamma-Werte, so resultieren gerade Linien, die die Interpolation der Entwicklungszeit für Iso-Gamma gestatten. Zur Ermittlung dieser Geraden entwickelten wir Graukeilkopien verschieden lang in der Lösung, deren Potential zuvor bestimmt worden war.

Zu unsern Untersuchungen verwendeten wir *Gevaert*-Superchrom-Platten der Emulsion 44213 C. Hinter einem  $9 \times 12$  cm grossen *Zeiss*-Graukeil mit der Keilkonstanten 0,5 belichteten wir die Platten 4 Sekunden mittels einer „Krypton“-Lampe von 57 Watt, die sich in 48 cm Abstand von der lichtempfindlichen Schicht befand und mit einer *Hirsch*-Kopieruhr gesteuert wurde. Nach der Exposition wurden die  $9 \times 12$ -Platten in Streifen von rund 1,5 cm Breite zerschnitten, numeriert und hernach entwickelt.

Die Hervorrufung erfolgte in einem Becherglas von 400 ml Inhalt und 13 cm Höhe (die 12 cm langen Plättchen wurden also vom Entwickler vollständig bedeckt). Die Entwicklungstemperatur betrug  $18^{\circ}$  und wurde durch Einhängen des Bechers in ein Wasserbad konstant gehalten. Im Moment des Eintauchens des ersten Streifens liessen wir eine Stoppuhr laufen; in Intervallen von 15 Sekunden wurden dann die weiteren Platten in die Lösung gebracht. Die Zahl der gleichzeitig entwickelten Keilkopien betrug bis zu sechs. Sie wurden in bestimmter Reihenfolge mit der Glasseite gegen die Wand des Bechers gestellt. Die Entwicklung erfolgte konsequent „unbewegt“. Bei vertikaler Lage des Entwicklungsgutes lässt sich diese Methode ohne besondere Gefahr der Fleckenbildung anwenden; es ergibt sich einzig eine gewisse konstante Verlängerung der Hervorrufungszeit gegenüber „bewegter“ Entwicklung<sup>1)</sup>.

Die Temperatur des Entwicklers wurde ständig kontrolliert. Da einige der untersuchten Lösungen sehr ausgedehnte Entwicklungszeiten erheischten — bis zu 10 Stunden —, durfte in der unmittelbaren Nähe des Entwicklungsgefässes, um störendes Verschleiern zu vermeiden, kein rotes Licht dauernd brennen. Aus diesem Grund erfolgten die Temperaturkontrollen, sowie das Herausnehmen der fertig entwickelten Streifen nur beim gedämpften roten Licht einer Taschenlampe. Eingestellt und herausgenommen wurden die Plättchen mit einer geeigneten Pinzette.

Die Streifen, deren verschieden lange Entwicklungszeiten zum voraus festgelegt waren, wurden nach Ablauf der vorgesehenen Zeit sofort in ein Stoppbad (2% Essigsäure) gebracht, dann im üblichen sauren Fixierbad fixiert und gründlich gewässert. Nach der Trocknung an einem staubfreien Ort bei Raumtemperatur wurden ihre Gamma-Werte bestimmt.

Diese Bestimmung erfolgte nach einer vereinfachten Methode, die u. W. noch nirgends beschrieben wurde. Wir bedienten uns dazu des üblichen Densographen nach *Goldberg*<sup>2)</sup>. Statt aber, wie es normal gehandhabt wird, die gemessenen Dichten mittels der Übertragungseinrichtung des Apparats in einem Koordinatennetz zu markieren, aus den einzelnen Messpunkten die gesamte Schwärzungskurve zu erstellen, deren geradlinigen Teil zu ermitteln, diesen rückwärts zu verlängern bis zum Schnitt mit der Achse  $\log I. t$  und schliesslich den so gebildeten Winkel (dessen Tangens definitionsgemäss =  $\gamma$ ) mit einem Transporteur zu messen, stellten wir lediglich die zu bestimmten Werten von

<sup>1)</sup> *Ph. Strauss*, Phot. Ind. **35**, 974 (1937).

<sup>2)</sup> *E. Goldberg*, „Der Aufbau des photogr. Bildes“, 2. Aufl., Knapp, Halle 1925, S. 100—105.

log I. t gehörenden Werte von S an der neben dem Vergleichskeil des Densographen angebrachten Skala fest. Mit einer Lupe war es möglich, die Werte von S auf 0,02 genau abzulesen. Diese Dichtebestimmungen erfolgten an den Stellen log I. t = 1,0 – 1,25 – 1,5 usw. bis 3,5. Diese Werte waren an der Führungsschiene des Schlittens mit der zu messenden Platte durch verschieden starke Kerben markiert.

Beginnend bei log I. t = 1,0 und weiterschreitend um je 0,5 erfolgten die Messungen bis zum Wert 3,5. Dann wurde rückwärts messend bei 3,25 begonnen und bei 1,25 aufgehört. Diese Art der Bestimmung wurde angewendet, weil bei kleineren Schritten als 0,5 die Unterschiede  $\Delta S$  in vielen Fällen für eine zuverlässige Messung zu gering sind und bei Ermüdungszuständen der Augen zu Fehlresultaten führen. Um die Augen tunlichst zu schonen, erfolgten die Messungen im verdunkelten Raum. Nur zum Ablesen der Skala, zum Notieren der Werte und zum Einstellen des Schlittens auf die nächste Kerbe wurde eine nach rückwärts abgeschirmte 4-Volt-Lampe eingeschaltet.

Durch die Festlegung der Belichtungszeit mit 4 Sekunden erreichten wir, dass die Schwärzungskurven im grossen und ganzen um log I. t = 1,5 geradlinig zu werden begannen.

Die abgelesenen Werte trugen wir sofort in ein vorgedrucktes Schema ein. Hernach bestimmten wir, wiederum in Schritten von  $\Delta \log I. t = 0,5$  die Unterschiede  $\Delta S$  und schlossen aus der Änderung oder Konstanz dieser Differenzen auf die Lage des geradlinigen Stücks der Schwärzungskurve. Aus jenen Werten für  $\Delta S$ , die im Rahmen der Messgenauigkeit konstant waren, zogen wir das arithmetische Mittel und verdoppelten den gefundenen Wert, um die Schwärzungszunahme für  $\Delta \log I. t = 1,0$  zu erhalten, was nach Gleichung (I) der Gradation entspricht.

Zur Bestimmung von  $\gamma$  scheint uns dieses Verfahren zuverlässiger zu sein als das übliche, da es weniger Fehlerquellen birgt und zudem erlaubt es ein rascheres Arbeiten, was sich bei der Auswertung sehr vieler Streifen angenehm bemerkbar macht.

#### b) Untersuchte Entwicklersysteme und Zusammensetzung der Lösungen:

Unsere Untersuchung dehnte sich aus auf folgende Körper: Brenzcatechin, Hydrochinon, o-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Pyrogallol, p-Aminophenol-hydrochlorid, Metol (Monomethyl-p-aminophenol-sulfat), Glycin (p-Oxyphenylamino-essigsäure) und die Kombination Metol-Hydrochinon, umfasste also die gebräuchlichsten Entwicklungssubstanzen.

Von diesen Stoffen stellten wir Vorratslösungen mit konstanten Konzentrationen des Reduktions- und des Konservierungsmittels  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  her. Diese Stammlösungen wurden zum Gebrauch im Verhältnis 1:1 verdünnt. Die Mischung erfolgte jeweils unmittelbar vor der Verwendung durch Zusammengiessen von 200 ml Stammlösung und 200 ml Verdünnungsmittel, bestehend aus x ml Alkalilösung und (200 – x) ml dest. Wasser. Als Alkali verwendeten wir Soda in Form von 1-proz., 10-proz. und 30-proz. Lösung.

Die Entwicklerstammlösungen wurden nach folgendem Grundrezept bereitet:

dest. Wasser	4500 ml
Entwicklersubstanz	0,545 Mol
$\text{Na}_2\text{SO}_3$ wasserfrei	120 g

Ein Liter gebrauchsfertiger Entwickler enthielt somit rund 0,06 Mol Reduktions- und 0,11 Mol Konservierungsmittel. Für die Kombination Metol-Hydrochinon wurden je 0,273 Mol der beiden Entwicklersubstanzen eingewogen. Der Ansatz erfolgte mit luftfreiem Wasser jeweils mehrere Tage vor dem Gebrauch. Um Autoxydation beim Stehen zu verhindern, wurden die Stammlösungen unter Stickstoff aufbewahrt.

Nach Verdünnung erhielten wir somit Entwickler, deren Konzentrationen ungefähr jenen der Praxis gleichkamen, doch enthielten sie kein Kaliumbromid aus einem Grund, auf den wir hier kurz eingehen müssen.

Kaliumbromid hat an sich keinen Einfluss auf das Redox-Potential, wie es z. B. aus der bekannten Formel von *Peters*<sup>1)</sup> hervorgeht,

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+] \quad (\text{IV})$$

Nun ist aber bekannt, dass KBr-Zusätze in gewissen Entwicklern beträchtliche Erniedrigung der Entwicklungsgeschwindigkeit verursachen. Diesen Einfluss klärte *Reinders*<sup>2)</sup> auf, indem er feststellte, dass eine Entwicklung des latenten Bildes nur erfolgen kann, wenn das  $E_h$  des Entwicklers um einen definierten Betrag negativer ist als das Potential des zu reduzierenden Silberhalogenids. Je grösser diese Differenz ist, umso mehr und umso rascher wird die Reduktion erfolgen. Das Silberhalogenid-Potential hängt aber ab von der Konzentration der Silberionen im Entwickler nach folgender Beziehung:

$$E_{Ag} = E_{Ag_0} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ag}^+]^3 \quad (\text{V})$$

Ersetzen wir den unbekanntem Wert von  $[\text{Ag}^+]$  mittels der Beziehung:

$$L_{AgBr} = [\text{A}^+] \cdot [\text{Br}^-]$$

durch das Löslichkeitsprodukt und die bekannte Bromionenkonzentration des Entwicklers, so gelangen wir zur folgenden Gleichung, aus der der Einfluss von  $[\text{Br}^-]$  ersichtlich wird.

$$E_{Ag} = E_{Ag_0} + \frac{RT}{nF} (\ln L_{AgBr} - \ln [\text{Br}^-]) \quad (\text{VI})$$

*Reinders* ermittelte nun, dass um eine Entwicklung zu ermöglichen,  $E_h$  bei  $[\text{Br}^-] = 0,01$ -n. um 100 mV negativer sein muss als  $E_{Ag}$ . *Evans* und *Hanson*<sup>4)</sup> fanden zudem, dass die Verdoppelung von  $[\text{Br}^-]$  bei 20° C eine Verkleinerung der Differenz zwischen  $E_{Ag}$  und  $E_h$  um 18 mV bewirkt, infolge Negativerwerden von  $E_{Ag}$  nach Gleichung (VI).

Die Änderung der Spanne zwischen Redox-Potential des Entwicklers und Potential des Silberhalogenids durch KBr-Zusatz hat bei verschiedenen Entwicklern unterschiedlichen Einfluss auf die Entwicklungsgeschwindigkeit. Um nun die an und für sich schon reichlich verwickelten Verhältnisse im Entwicklungsvorgang nicht noch mehr zu komplizieren, verzichteten wir bei unsern Ansätzen auf Beigabe von KBr. Auf die Bedeutung dieses Zusatzes werden wir im Verlauf unserer Ausführungen nochmals kurz eingehen.

Durch das Mischen unserer Entwicklerstammösungen mit Lösungen unterschiedlichen Alkaligehaltes konnten wir die  $p_H$ -Werte der Hervorrüfer in bestimmten Grenzen variieren. Im Gegensatz zu andern Autoren, z. B. *Evans* und *Hanson*, untersuchten wir nur Lösungen mit  $p_H > 7$ , d. h. wir beschränkten uns auf die Gegebenheiten der Praxis. Die obere Grenze des betrachteten  $p_H$ -Bereichs lag in der Gegend von 10,5, sie ergab sich uns zwangsläufig durch die chemische Natur der Entwicklersubstanz, die Konzentrationen der verwendeten Chemikalien und auch durch die Überlegung, dass oberhalb  $p_H = 11$  infolge der raschen Autoxydation der Hervorrüfer die Verhältnisse unübersichtlich und nicht reproduzierbar werden.

#### c) Bestimmung der Wasserstoffionenaktivität:

Die  $p_H$ -Werte unserer Entwickler bestimmten wir mit einer niederohmigen Glaselektrode von *Schott*, Jena, und zwar gingen wir in der von *Bürki* und *Ostwald*<sup>5)</sup> angegebenen Weise vor. Zur grössenordnungsmässigen Kontrolle der  $p_H$ -Werte verwendeten wir die bekannten LYPHAN-Indikatorstreifen, die sich wegen der relativ feinen Abstufung von 0,3  $p_H$  sehr bewährten.

1) *R. Peters*, Z. physikal. Ch. **26**, 196 (1898).

2) *W. Reinders*, Procès-Verbaux du 9e Congr. Intern. de Phot. appl. et scient., Paris 1936, S. 345.

3)  $E_{Ag_0}$  = Normalpotential des Silbers.

4) *R. M. Evans* und *W. T. Hanson jr.*, J. Phys. Chem. **41**, 513 (1937).

5) *F. Bürki* und *U. Ostwald*, Helv. **22**, 36 (1938).

## d) Bestimmung des Reduktions-Oxydations-Potentials:

Gleichzeitig mit der Bestimmung des  $p_H$  erfolgte die Messung des Redox-Potentials. Eine Krystallisierschale von 200 ml Inhalt wurde mit einem Teil der gemischten Entwicklerlösung gefüllt, dann Glaselektrode, gesättigte Kalomelektrode und eine blanke Platinelektrode (1,5 cm<sup>2</sup> Fläche) eingehängt. Die Platinelektrode wurde zur Redox-Messung verwendet. Sie musste ziemlich tief in die Lösung eintauchen, damit das Potential nicht von den störenden Bedingungen der Grenzregion beeinflusst wurde. Da auf dem Platinblech niedergeschlagene Oxydationsprodukte der Entwickler beträchtliche Fehler ergeben können, musste es öfters durch leichtes Ausglühen gereinigt werden. Bei Nichtgebrauch wurde die Elektrode in verdünntem Alkohol aufbewahrt. Vor der Verwendung wurde sie gründlich mit dest. Wasser abgespült.

Als Bezugs elektrode verwendeten wir für die Redox-Messungen die gleiche gesättigte Kalomelektrode, wie für die  $p_H$ -Bestimmung, sowohl um die Versuchsanordnung nach Möglichkeit zu vereinfachen, als auch um die für Reihemessungen unhandliche Normal-Wasserstoffelektrode zu vermeiden<sup>1)2)</sup>. Um die gemessenen Potentiale aber als  $E_H$  auf die Wasserstoffskala beziehen zu können, addierten wir das auf die n-H<sub>2</sub>-Elektrode bezogene Potential der Kalomelektrode zum Wert, der am Kompensationsgerät abgelesen wurde. So erhielten wir die in unsern Figuren gezeigten Potentiale  $E_H$ .

Das Potential  $E_{Kal}$  der Kalomelektrode wurde von Zeit zu Zeit mit der n-H<sub>2</sub>-Elektrode kontrolliert. Da es sich beim verwendeten Exemplar um ein älteres, also gut abgelagertes Stück handelte<sup>3)</sup>, besass es eine ausgezeichnete Potentialkonstanz. Die Kontrollmessungen ergaben stets für  $E_{Kal}$  den theoretischen Wert von + 250 mV bei 18°C.

Die Potentialdifferenz zwischen Platin- und Kalomelektrode wurde durch Anlegen einer Kompensationsspannung unter Verwendung des der  $p_H$ -Bestimmung dienenden hochempfindlichen Spiegelgalvanometers (MIRRAVI- $p_H$ , *Hartmann & Braun*) ermittelt. Die Messgenauigkeit betrug  $\pm 1$  mV. Ebenso wie die Entwicklung, erfolgten auch die Messungen bei 18°C.

Die Schaltung der verschiedenen Geräte zeigt schematisch Figur 1.

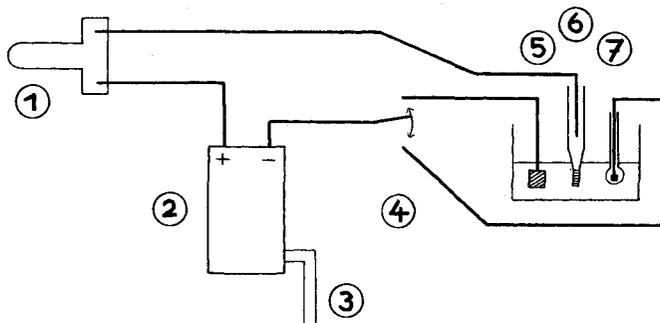


Fig. 1.

- (1) Spiegelgalvanometer MIRRAVI- $p_H$  (*Hartmann & Braun*)
- (2) Kompensationsgerät PEHAVI (*Hartmann & Braun*)
- (3) Hilfsstrom
- (4) Umschalter (Glas- oder blanke Platinelektrode)
- (5) Platinelektrode
- (6) gesättigte Kalomelektrode
- (7) Glaselektrode

<sup>1)</sup> *L. Michaelis*, „Reduktions-Oxydations-Potentiale“, 2. Aufl., Springer, Berlin 1925, S. 83.

<sup>2)</sup> *C. E. K. Mees*, „The Theory of the Photographic Process“, *The Macmillan Company*, New York 1944, S. 472—473.

<sup>3)</sup> *L. Michaelis*, l. c.

Sofort nach dem Einhängen beginnt der Potentialausgleich; das Potential nimmt ab und nähert sich mehr oder weniger rasch einem Gleichgewichtszustand, wie es auch von *Clark*<sup>1)</sup> beschrieben wird. Dieser stationäre Zustand hält sich je nach dem  $p_{\text{H}}$ -Wert verschieden lang, bis zu einer halben Stunde bei Lösungen mit relativ niederem  $p_{\text{H}}$ , um hernach zu negativeren Werten abzusinken, wobei nach mehreren Stunden ein Grenzpotential erreicht wird. (Vgl. dazu auch die Redox-Messungen von *Aubel*, *Genevois* und *Wurmser*<sup>2)</sup> an Glucoselösungen.) Diesen Potentialverlauf beschreiben auch *Evans* und *Hanson*<sup>3)</sup>. In Anlehnung an diese Autoren benutzten auch wir diesen Gleichgewichtszustand als charakteristisches Redox-Potential, umso mehr, als sich später zeigte, dass diese Gleichgewichtslagen mit guter Genauigkeit reproduzierbar sind. Auch *Clark* benutzt in seiner Arbeit „Studies on Oxidation“<sup>4)</sup> dieses Potentialniveau als wahres Gleichgewichtspotential.

Es muss hier noch bemerkt werden, dass wir uns bemühten, die Zeit zwischen Mischung und Messung des Potentials möglichst für alle Versuche gleich zu halten.

Durch den in die Stromkreise eingebauten Umschalter (siehe Figur 1) war es möglich, sowohl das Redox-Potential, als auch das Potential der Glaselektrode, bzw. das  $p_{\text{H}}$  gleichzeitig zu messen. Während der Redox-Messung wurde die Lösung mit einem Glasstab langsam umgerührt. Die Geschwindigkeit des Rührens hatte keinen Einfluss auf das Potential, es ergeben sich aber beträchtliche Differenzen, wenn die Lösung unbewegt bleibt<sup>3)</sup>.

Wie bereits bemerkt, erfolgt die Potentialeinstellung verschieden rasch, und zwar in Abhängigkeit von der chemischen Natur der untersuchten Substanz und dem  $p_{\text{H}}$ . Bei Brenzcatechin, Hydrochinon, o-Phenylendiamin, Metol und Glycin stellt sich der Gleichgewichtszustand nach rund 5 Minuten ein, während er bei Pyrogallol, p-Phenylendiamin und p-Aminophenol erst nach ungefähr 12 Minuten erreicht wurde, wobei diese Zeitangabe bezogen ist auf den Moment des Einhängens der Elektroden.

Für die oben zitierte Untersuchung verwendeten *Evans* und *Hanson* zur rascheren Einstellung auf ein Potentialniveau sogenannte „Potentialvermittler“. Sie gebrauchten diese Überträger aus dem Grunde, weil nach ihren Erfahrungen manche organische Redox-Systeme bei Potentialmessungen nur langsame oder unvollkommene Einstellung zu einer Gleichgewichtslage ergeben, so dass es schwer halten soll, ein Potentialniveau zu erkennen. Zur Behebung dieser Schwierigkeiten gaben *E.* und *H.* den Lösungen kleine Mengen der reduzierten Stufe eines Redox-Systems mit positiverem Potential als dem zu messenden zu. Dieses zugefügte System kann infolgedessen nicht oxydiert werden, im Gegenteil wird die bei jedem Reduktionsmittel stets vorhandene Konzentration an oxydierter Stufe (das System besäße ja sonst ein Potential von  $-\infty$ ) so weit reduziert, bis aus dem Verhältnis  $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$  ein Potential resultiert, das gleich ist dem Potential des zu untersuchenden Systems. Dieser Zusatz soll das wahre Potential nicht merklich verändern. Als günstigsten Überträger erkannten sie  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , das ein Normalpotential  $E_0$  von +487 mV besitzt und dessen Potential vom  $p_{\text{H}}$  im Bereich 4–12,5 unabhängig ist. *E.* und *H.* verwendeten diesen Zusatz in Mengen von 0,5–1 ml 0,1-n. Lösung auf 150 ml Entwickler.

Da wir aber bei unsern Versuchen analog der photographischen Praxis vorzugehen wünschten —  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wird in Entwicklern nicht verwendet — glaubten wir auf die Anwendung solcher Überträger verzichten zu können, umso mehr als Kontrollversuche mit und ohne den erwähnten Zusatz praktisch die gleichen Resultate ergaben. Im übrigen konnten wir die von den beiden Autoren beschriebene Erscheinung der mangelhaften Einstellung auf ein Potentialniveau an den von uns untersuchten Systemen nicht beobachten.

<sup>1)</sup> *W. M. Clark*, „The Determination of Hydrogen Ions“, 3rd Edition, *Baillièrè, Tindall & Cox*, London 1928, S. 414.

<sup>2)</sup> *E. Aubel*, *L. Genevois* und *R. Wurmser*, *C.r.* **184**, 407 (1927).

<sup>3)</sup> *Evans* und *Hanson*, l. c.

<sup>4)</sup> *W. M. Clark*, *Publ. Health Repts.* **38**, 933 (1923).

Zur Kontrolle unserer Messmethode bestimmten wir für eine Anzahl Entwickler der Praxis die Redox-Potentiale und verglichen unsere Resultate mit den verfügbaren Literaturangaben. In der folgenden Tabelle sind einige solcher Gegenüberstellungen aufgeführt, aus denen die grössenordnungsmässig gute Übereinstimmung zu ersehen ist. Diese und weitere Kontrollmessungen, die wir nicht alle aufführen können, waren uns Gewähr für die Anwendbarkeit unseres Messverfahrens.

Tabelle 1.

Entwickler	p <sub>H</sub>	Eigene Messung	Literaturangabe
Hydrochinon	10,2	-355 mV <sup>1)</sup>	-357 mV <sup>2)</sup>
Metol	10,0	-298 mV	-308 mV <sup>2)</sup>
Pyrogallol Kodak D-1	9,6	-370 mV	-364 mV <sup>3)</sup>
Metol-Hydrochinon-Borax Kodak D-76	8,1	-258 mV	-259 mV <sup>3)</sup>

Nach beendigten Potentialmessungen gossen wir die hierfür verwendeten 200 ml Entwickler zum andern Teil der Lösung und gebrauchten das ganze zu den Entwicklungsversuchen. Nach der Hervorrufung nahmen wir keine Redox-Messungen vor, da kolloidales Silber — aus der photographischen Emulsion stammend — selbst in sehr kleinen Konzentrationen als Autoxydationskatalysator wirkt und damit einen störenden Potentialabfall zu negativeren Werten verursacht<sup>4)</sup>.

Die nach der geschilderten Methode ermittelten Potentiale dienten uns als Kennzeichen des Redox-Potentials. Wir benutzten sie zur Feststellung der Beziehung zwischen E<sub>h</sub> und Entwicklungszeit für Iso-Gamma, sowie zwischen E<sub>h</sub> und p<sub>H</sub>.

#### c) Kritische Bemerkungen zu den Redox-Potentialmessungen:

Wir haben stillschweigend die Annahme gemacht, dass das gemessene Potential identisch sei mit dem „wahren“ Redox-Potential. Diese Annahme bedingt die weitere, dass die Oxydation des Entwicklers reversibeln Charakter besitze. Wir schlossen uns dabei den Ausführungen von *Evans* und *Hanson*, sowie von *Clark* an, die aus der Tatsache, dass sich ein Potentialniveau während einer gewissen Zeit einstellt und hält, den Systemen bedingte Reversibilität zuerkennen.

Es fragt sich nun aber, ob organische photographische Entwickler noch als Vertreter reversibler Systeme betrachtet werden dürfen. Wohl ist bekannt, dass Hydrochinon in Form der Chinhydron-Elektrode mit dem Verhältnis [Ox]/[Red] = 1 mit guter Genauigkeit zur Bestimmung des p<sub>H</sub> benutzt wird. Durch die Einstellung eines wohldefinierten und reproduzierbaren Potentials gibt sich dieses System somit als reversibel zu erkennen. Allerdings arbeitet diese Elektrode nur bis zu p<sub>H</sub> = 7,87 zuverlässig, bei höheren p<sub>H</sub>-Werten werden die Verhältnisse unsicher, weil die Oxydation des Hydrochinons nicht beim Chinon stehen bleibt, sondern weiter verläuft unter Disproportionierung des Chinons zu Oxychinon, Oxyhydrochinon und schliesslicher Polymerisation zu Huminsäuren der Summenformel (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub><sup>5)</sup>. Weil es kaum möglich sein wird, aus den höheren Oxydationsprodukten des Hydrochinons durch Umkehrung des Vorgangs wieder zu Hydrochinon zu gelangen, kann diesen Systemen in höheren p<sub>H</sub>-Bereichen kein reversibler

<sup>1)</sup> Diese Potentialwerte sind die am Kompensationsgerät abgelesenen, also auf die Kalomelektrode bezogen. Vergleichswerte sind ebenfalls nur auf Kalomelektrode bezogen.

<sup>2)</sup> *R. M. Evans* und *W. T. Hanson jr.*, *Sci. Ind. phot.* [2] **8**, 333 (1937).

<sup>3)</sup> *Evans* und *Hanson*, *J. Phys. Chem.* **41**, 513 (1937).

<sup>4)</sup> *A. E. Cameron*, *J. Phys. Chem.* **42**, 530 (1938).

<sup>5)</sup> *Eller*, *W.*, *A.* **442**, 160 (1925); *Eller*, *W.*, und *Schöppach*, *A.*, *Brennstoffch.* **7**, 17 (1926).

Charakter zugesprochen werden. Nach *Connant* und *Pratt*<sup>1)</sup> können wir einzig die Bildung der primären Oxydationsstufe als reversibel betrachten, alle folgenden Reaktionen in Richtung auf die polymeren Endprodukte dagegen müssen wir als irreversibel ansehen. Dadurch wird der ganze Redox-Vorgang irreversibel.

Aus diesen Gründen erhob *Cameron*<sup>2)</sup> Bedenken gegen die Deutung so gemessener Potentiale als Ausdruck eines reversiblen Redox-Systems und stellte fest, dass diese vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängen. Weil die Neigungen der Kurven  $E_H/p_H$  (siehe Figuren 4 und 5) den Erwartungen für reversible Redox-Systeme, vor allem Zwei-Elektronen-Systeme, widersprechen, schloss er daraus, dass die Entwicklersysteme nicht umkehrbar im thermodynamischen Sinne seien und dass das messbare Potential keinen Rückschluss auf die freie Energie erlaube. Ein möglicherweise vorhandenes reversibles System wird nach *Cameron* durch Sulfid zerstört, da er die Sulfonierung des primären Oxydationsprodukts als absolut irreversibel betrachtet. (Über die Wirkung des Natriumsulfids in photographischen Entwicklern siehe *Pinnow*<sup>3)</sup>, *Seyewetz* und *Szymson*<sup>4)</sup>, sowie *Lehmann* und *Tausch*<sup>5)</sup>. *Cameron* ordnet deshalb dem Potential in erster Linie die Bedeutung eines Sauerstoffpotentials zu.

Die von *Cameron* angebrachte Kritik richtet sich vor allem dagegen, den in Luft gemessenen Potentialen von Entwicklern die Bedeutung des „wahren“ Redox-Potentials zuzuschreiben. Er weist nach, dass die so gemessenen Potentiale sowohl vom Sauerstoffgehalt abhängen, als auch von der Reduktionsmittelkonzentration. Über die photographische Bedeutung schweigt sich *Cameron* allerdings aus.

In den Feststellungen *Cameron's* steckt ein wahrer Kern. Es ist logisch, dass das messbare Potential  $E_H$  vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängt, denn je grösser dieser wird, umso mehr Molekel „Red“ werden oxydiert, wobei durch Veränderung von  $[Ox]/[Red]$  eine Beeinflussung des Potentials folgen muss. So fand *Cameron* bei Messungen in 100-proz.  $O_2$  stets positivere Potentiale als bei solchen in 21-proz.  $O_2$ .

Den Potentialen aber nun zum Vornherein die Bedeutung einer Masszahl für die Entwickler absprechen zu wollen, scheint uns zu weit zu gehen. Die Ausschaltung des atmosphärischen Sauerstoffs und dessen Ersatz bei weiteren Messungen von *Cameron*<sup>6)</sup> durch Stickstoff scheint umso unzulässiger, als Sauerstoff im Entwicklungsvorgang beteiligt ist durch die Bildung von Entwickleroxydationsprodukten, ohne deren Vorhandensein in genügender Weise die Hervorrufung nur mangelhaft in Gang kommt. (Siehe dazu auch die Ausführungen von *Staude*<sup>7)</sup>, sowie von *Luther* und *Frötschner*<sup>8)</sup>).

Um ungefähre Bilder der energetischen Verhältnisse in den Entwicklern zu erhalten, wird es also geboten sein, die Potentialmessungen unter den gleichen Bedingungen vorzunehmen, unter denen die Hervorrufung erfolgt. Dann sehen wir uns berechtigt, die ermittelten Potentiale in Beziehung zu bringen mit den photographischen Eigenschaften der Lösungen; dies umso eher, als uns diese Verknüpfungen verschiedene empirische Feststellungen der Photopraxis erklären helfen. Wenn auch die untersuchten Systeme nicht als streng reversibel anzusehen sind, so genügen doch die Tatsachen, dass sich Potentialniveaus, wenigstens während kurzer Zeit, erfassen liessen und die in gewissem Rahmen vorhandene Reproduzierbarkeit ihrer Werte, um sie als Vergleichsbasis für die Wirksamkeit der Entwickler zu verwenden.

1) *J. B. Connant* und *M. F. Pratt*, *Am. Soc.* **48**, 3178, 3220 (1926).

2) *A. E. Cameron*, *J. Phys. Chem.* **42**, 530 (1938).

3) *J. Pinnow*, *Z. El. Ch.* **21**, 380 (1938).

4) *A. Seyewetz* und *S. Szymson*, *Bull. Soc. franç. phot.* **21**, 71 (1934).

5) *E. Lehmann* und *E. Tausch*, *Phot. Korr.* **71**, 17, 35 (1935).

6) *A. E. Cameron*, *J. Phys. Chem.* **42**, 1225 (1938).

7) *H. Staude*, *Z. wiss. Phot.* **38**, 65, 137 (1939).

8) *R. Luther* und *H. Frötschner*, *Phot. Ind.* **35**, 801 (1937).

## 3. Resultate und Deutung.

In der Darstellung unserer Versuchsergebnisse beschränken wir uns auf das Wesentlichste; für weitere Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden<sup>1)</sup>.

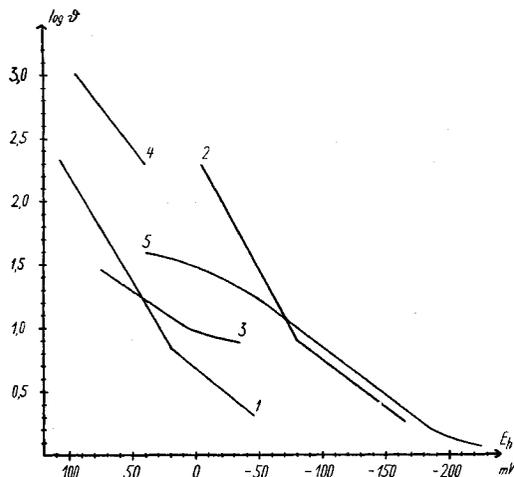


Fig. 2.

Funktion Entwicklungszeit/Potential

- |                  |                     |
|------------------|---------------------|
| 1) Brenzcatechin | 3) p-Phenylendiamin |
| 2) Hydrochinon   | 4) o-Phenylendiamin |
| 5) Pyrogallol    |                     |

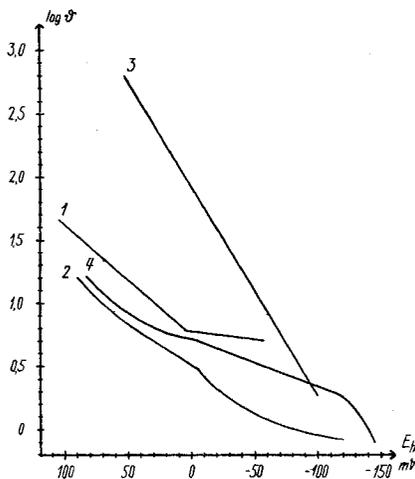


Fig. 3

- |                  |                      |
|------------------|----------------------|
| 1) p-Aminophenol | 3) Glycin            |
| 2) Metol         | 4) Metol-Hydrochinon |

<sup>1)</sup> L. Jenny, Diss. Basel 1947.

a) Beziehung zwischen dem Redox-Potential und der Entwicklungszeit für Iso-Gamma:

Die Figuren 2 und 3 zeigen die Beziehungen zwischen  $E_h$  und dem Logarithmus der Entwicklungszeiten ( $\vartheta$  in Minuten). Zur Vereinfachung haben wir ähnliche Substanzen in der gleichen graphischen Darstellung vereinigt.

Es wäre für die Praxis eine grosse Erleichterung, wenn für eine beliebige Entwicklerlösung durch eine einfache und rasch durchzuführende Potentialmessung und durch Anwendung einer unkomplizierten Formel sofort die richtige Entwicklungszeit ermittelt werden könnte. Doch zeigt bereits ein flüchtiger Vergleich der einzelnen Kurven, dass eine solche generell gültige Beziehung nicht existiert, d. h. dass aus dem gemessenen Potential nicht ohne weiteres auf die benötigte Hervorrufungszeit geschlossen werden kann. Wohl ist die Beziehung zwischen  $E_h$  und  $\log \vartheta$  bei allen untersuchten Systemen in gewissen Potentialbereichen eine lineare Funktion von der Form:

$$\log \vartheta = \log \vartheta_0 + s \cdot E_h \quad (\text{VII})$$

wobei  $s$  die Neigung der Kurve  $\log \vartheta/E_h$ ,  $E_h$  das gemessene Potential und  $\vartheta_0$  eine Konstante (Entwicklungszeit bei  $E_h = 0$  mV) bedeuten.

Nun erkennen wir aber beim Vergleich der Kurven, dass diese Neigung  $s$  nicht überall den gleichen Wert besitzt; ebenso müssen wir feststellen, dass  $\log \vartheta_0$  die verschiedensten Zahlenwerte annehmen kann. Die Abhängigkeit dieser beiden Konstanten von einer Vielzahl von Faktoren ist zu gross, um Formeln wie (VII) praktisch verwendbar zu machen. So hängt die Grösse  $s$  ab vom  $p_H$ -Bereich und von der Art der Substanz,  $\log \vartheta_0$  von der Substanz, ihrer Konzentration, von der Beschaffenheit der zu entwickelnden Schicht und vom Potential  $E_h$ , das seinerseits wiederum von den verschiedensten Faktoren beeinflusst wird, wie z. B. von den Konzentrationen des Reduktions- und des Konservierungsmittels.

In den Kurven tauchen zwar viele Analogien auf. So zeigen Brenzcatechin und Hydrochinon Kurvenzüge, bestehend aus je zwei geraden Strecken, die sich durch Verschiebung längs der  $E_h$ -Achse um einen Betrag, der angenähert der Differenz der Normalpotentiale ( $\Delta E_0 = 90$  mV<sup>1</sup>) entspricht, zur Deckung bringen lassen. Die Neigungen der beiden geraden Strecken verhalten sich bei beiden Dioxybenzolen ungefähr wie 2:1.

Auch andere der untersuchten Entwicklersubstanzen ergeben solche  $E_h/\log \vartheta$ -Beziehungen, wobei allerdings bei einigen der Übergang von der einen zur andern geraden Strecke nicht momentan, sondern stetig erfolgt.

<sup>1</sup>)  $E_0$  Brenzcatechin = 792 mV,  $t = 30^0$

Hydrochinon = 703 mV,  $t = 30^0$

beide Werte aus C. E. K. Mees, „The Theory of photogr. Process“, S. 480.

Bei näherer Untersuchung finden wir, dass die Neigungen der verschiedenen Kurven und ihrer Teile Zahlenwerte gleicher Grössenordnung besitzen. In Tabelle 2 führen wir diese Werte auf, angegeben willkürlich als  $\log \vartheta/100$  mV.

Tabelle 2.

Entwickler	Neigungen			
Brenzcatechin . . . . .			0,8	1,72
Hydrochinon . . . . .			0,76	1,80
o-Phenylendiamin . . . . .			0,69	
p-Phenylendiamin . . . . .	0,15	0,33		
Pyrogallol . . . . .		0,39		
p-Aminophenol . . . . .	0,14		0,86	
Metol . . . . .		0,34	0,80	
Glycin . . . . .				1,76
Metol-Hydrochinon. . . . .		0,38	0,7	1,70

Auf die Bedeutung dieser Neigungswerte kommen wir später zu reden. Die Knickstellen und stetigen Übergänge in den Kurven  $\log \vartheta/E_h$  finden ihre Erklärung in der Gestaltung der Beziehung  $E_h/p_H$ . Zur weiteren Deutung der Funktion  $\log \vartheta/E_h$  ist deshalb eine kurze Darstellung des Zusammenhangs  $E_h/p_H$  erforderlich.

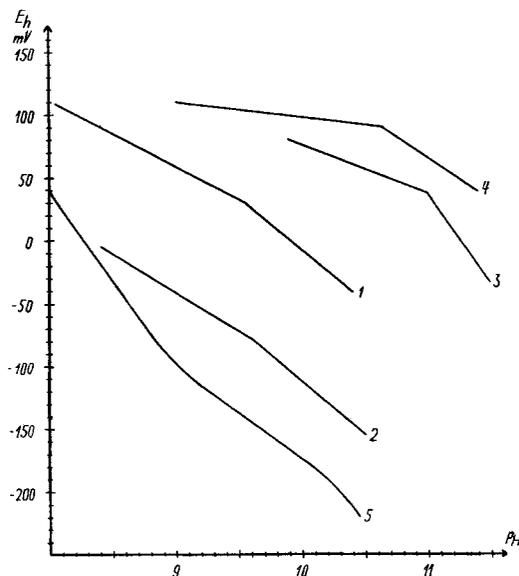


Fig. 4

Funktion Potential/ $p_H$ 

- 1) Brenzcatechin      2) Hydrochinon  
3) p-Phenylendiamin    4) o-Phenylendiamin  
5) Pyrogallol

b) Beziehung zwischen dem Redox-Potential und  $p_H$ .

Die Funktionen  $E_h/p_H$  der untersuchten Substanzen sind in den Figuren 4 und 5 aufgezeichnet, wobei wiederum verwandte und ähnliche Stoffe in der gleichen Darstellung vereinigt sind.

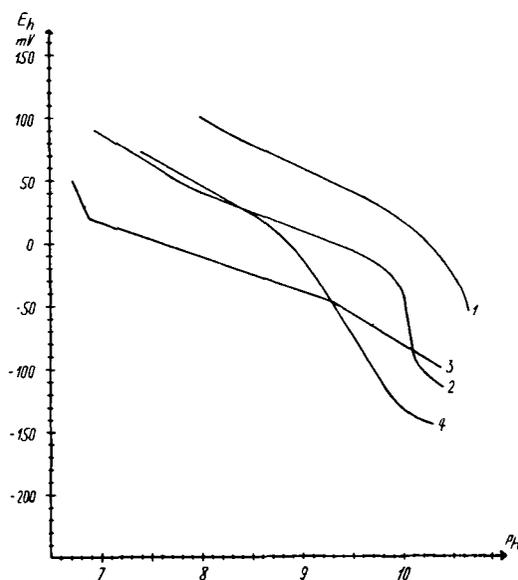


Fig. 5

Funktion Potential/ $p_H$ 

- |                  |                      |
|------------------|----------------------|
| 1) p-Aminophenol | 2) Metol             |
| 3) Glycin        | 4) Metol-Hydrochinon |

Auch diese Linienzüge zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Knickstellen. Diese zeigen die Lage der Dissoziationskonstanten, sowohl der reduzierten, als auch der oxydierten Stufen.

Nach *Michaelis*<sup>1)</sup> lässt ein bei wachsendem  $p_H$  erfolgender verflachernder Knick auf eine Dissoziationskonstante von „Red“ und ein steiler werdender auf eine Konstante von „Ox“ schliessen. Nun ist allerdings zu bemerken, dass unsere Kurven  $E_h/p_H$  eine andere Gestalt besitzen, als eigentlich erwartet werden müsste. So sehen wir an Stellen, da nach der Literaturangabe eine Dissoziationskonstante von „Red“ vorliegen sollte, verbunden mit einer Verflachung der Kurve, statt dessen ein bedeutendes Steilerwerden. Dies lässt sich durch die Annahme erklären, dass wohl primär die reduzierte Stufe dissoziiert, das entstehende Ion aber unter der Entwicklung des Luftsauerstoffs so rasch zu einer ganzen Reihe von Oxydationsprodukten oxydiert wird, die ihrerseits wieder dissoziieren und damit am Potentialfall

<sup>1)</sup> *Michaelis*, l. c. S. 74.

beteiligt sind. Ähnliches konnte auch *Cameron*<sup>1)</sup> bei Messung des Redox-Potentials von Hydrochinon-Lösungen feststellen. Er deutet das, allen Erwartungen zuwiderlaufende Steilerwerden der Kurve durch die Annahme, dass bei höherem  $p_H$  das originale System infolge verstärkter Autoxydation zu Chinon und folgender Disproportionierung zu Oxychinon verschwinde und das Potential zum grossen Teil von einem neuen, aus Oxychinon und Oxyhydrochinon gebildeten Redox-System verursacht werde. Oxyhydrochinon hat aber ein negativeres Normalpotential als Hydrochinon, 601 mV gegen 703 mV, wodurch sich der Potentialfall zu negativeren  $E_h$ -Werten erklären lässt. Die der Erwartung widersprechende Neigung wäre darnach die Resultante der Mischung des originalen Hydrochinon- und des neugebildeten Oxyhydrochinon-Systems. Die Annahme der Entstehung solcher zusätzlicher Redox-Systeme ist somit geeignet, die Abweichungen von den theoretischen Kurvenbildern zu deuten.

Untersuchen wir nun die Potentialwerte genauer, bei denen, oder in deren Umgebung, die Kurve  $E_h/p_H$  eine Neigungsänderung erfährt und vergleichen wir sie mit den  $E_h$ -Werten der Knickstellen in den Linienzügen  $\log \vartheta/E_h$ , so erkennen wir, dass diese identisch sind. Das heisst, dass bei erfolgter Dissoziation einer Gruppe primär die Beziehung  $E_h/p_H$  und sekundär  $\log \vartheta/E_h$  verändert wird. Ein Steilerwerden der Kurve  $E_h/p_H$  zieht eine entsprechende Verflachung der Funktion  $\log \vartheta/E_h$  nach sich, oder umgekehrt. Daraus folgt, dass die Veränderung der Entwicklungsgeschwindigkeit bei Variation des Potentials, oder was das gleiche bedeutet, des  $p_H$  in erster Linie von der chemischen Natur der Entwicklungssubstanz abhängt.

Dieser Zusammenhang lässt sich bei allen untersuchten Systemen mehr oder weniger deutlich erkennen. Bei jenen Körpern, wie p-Aminophenol oder Metol, die in den Kurven  $E_h/p_H$  keine ausgeprägten Knickstellen und nur stetige Übergänge zeigen, ergeben auch die Kurven  $\log \vartheta/E_h$  ein analoges Bild.

Aus der Grösse der Neigung  $s$  kann nun gefolgert werden, daß je größer sie ist, um so empfindlicher der betreffende Entwickler auf geringfügige Änderungen des Redox-Potentials, des  $p_H$ -Wertes (durch Substanzzugabe oder Verdünnung mit Wasser) und der KBr-Konzentration reagieren muss. Warum auch auf Konzentrationsänderung des KBr, geht aus den früheren Ausführungen hervor. Praktisch wird sich eine solche Reaktion darin auswirken, dass die Veränderung eines der drei Faktoren eine beachtliche Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit nach sich ziehen wird, d. h. wir erhalten bei gleichbleibender, festgehaltener Hervorrufungszeit von der Norm abweichende Ergebnisse. Dass Entwickler mit grossen  $s$ -Werten, wie

<sup>1)</sup> *A. E. Cameron, J. Phys. Chem.* **42**, 1225 (1938).

Brenzcatechin, Hydrochinon oder Glycin, nach Verdünnung mit Wasser wirklich langsamer arbeiten, zeigt ein Vergleich mit den Angaben von Hübl<sup>1)</sup>, der nachweisen konnte, dass bei den genannten Reduktionsmitteln die eintretende Verzögerung sehr viel grösser ist als bei den übrigen Körpern.

Wenn auch das angestrebte Ziel unserer Arbeit, die Feststellung einer allgemein gültigen Beziehung zwischen Potential und Entwicklungszeit nicht erreicht werden konnte, so gestatten doch unsere Ergebnisse die Erklärung verschiedener Erfahrungstatsachen der Praxis. Zu ihrer Erklärung ist das Redox-Potential ein brauchbares Hilfsmittel, wenn dafür Sorge getragen wird, dass nur absolut gleichwertige Entwicklerlösungen miteinander verglichen werden, wobei wir unter „gleichwertig“ äquimolare Konzentrationen des Reduktions- und des Konservierungsmittels verstehen wollen.

Eine solche empirische Erkenntnis ist die Einteilung der Hervorrufer, je nach ihrer Wirkungsweise, in Oberflächen- und Tiefenentwickler.

c) Deutung der Einteilung in Oberflächen- und Tiefenentwickler mittels der Beziehung Entwicklungszeit/Potential.

Betrachten wir die Zusammenstellung der Neigungen  $s$  der verschiedenen Entwicklersubstanzen (Tabelle 2) etwas genauer, so erkennen wir, dass — grob gesprochen — drei verschiedene Neigungstypen vorliegen. Neben einer „normalen“ Neigung mit dem mittleren Wert von 0,8, die den meisten Entwicklern gemeinsam ist, finden wir eine „flache“ mit den Werten zwischen 0,14 und 0,38 und eine „steile“ mit dem durchschnittlichen Zahlenwert 1,76. Gruppieren wir nun die Entwickler nach ihrer Zugehörigkeit, abgesehen vom Typ „normal“, zu „steil“ oder zu „flach“, so erhalten wir eine Einteilung,

Tabelle 3.

Entwickler	Neigungstypen	Entwicklerklasse
Brenzcatechin . . . . .	„steil“ + „normal“	Tiefenentwickler
Hydrochinon . . . . .	„steil“ + „normal“	Tiefenentwickler
o-Phenylendiamin . . . . .	? „normal“	Oberflächenentwickler
p-Phenylendiamin . . . . .	„flach“ + „normal“	Oberflächenentwickler
Pyrogallol . . . . .	„flach“ + „normal“	Oberflächenentwickler
p-Aminophenol . . . . .	„flach“ + „normal“	Oberflächenentwickler
Metol . . . . .	„flach“ + „normal“	Oberflächenentwickler
Glycin . . . . .	„steil“	Tiefenentwickler
Metol-Hydrochinon (bei hohem $p_H$ : . . . . .)	„flach“ + „normal“ „steil“	Oberflächenentwickler Tiefenentwickler)

<sup>1)</sup> A. Hübl, „Enzyklopädie der Photographie“, Heft 31, Knapp, Halle 1922, S. 34.

die sich deckt mit der üblichen Klassifizierung in Oberflächen- und Tiefenentwickler. Die Gruppe mit den Neigungstypen „steil“ und „normal“ entspricht der Klasse der Tiefenentwickler, die andere mit „flach“ und „normal“ ist identisch mit der Serie der Oberflächenentwickler.

Die Gruppierung ist also identisch mit der Einteilung in die beiden Entwicklerklassen, wie sie in jedem Photo-Handbuch aufgeführt wird. Eine Ausnahme bildet allerdings Pyrogallol, das in der obigen Zusammenstellung unter den Oberflächenentwicklern figuriert, während es sonst allgemein zu den Tiefenentwicklern gezählt wird. (Siehe z. B. *Eder*<sup>1</sup>). Für die Klassierung der Entwickler in eine der beiden Gruppen gibt es eine einfache Untersuchungsmethode. (Siehe z. B. *Anderau*<sup>2</sup>). Darnach angestellte Prüfungen mit Pyrogallol-entwicklern verschiedenen  $p_H$ -Wertes scheinen uns zur Annahme zu berechtigen, dass dieses Reduktionsmittel wirklich zu den Oberflächenentwicklern gehört und dass die anders lautenden Angaben falsch sind. Über diese Versuche werden wir an anderer Stelle berichten.

*Staudé*<sup>3</sup>) erwähnt nun, dass sich die Charaktere der beiden Entwicklertypen nicht scharf trennen lassen. Je nach dem Alkaligehalt der Lösung, d. h. je nach dem  $p_H$  bzw. dem Redox-Potential, kann ein Oberflächenentwickler Eigenschaften eines Tiefenentwicklers annehmen und umgekehrt. Diese Feststellung lässt sich nach unsern Ergebnissen leicht durch den beiden Klassen gemeinsamen Neigungstyp „normal“ erklären.

Identisch mit der Einteilung in T. E. und O. E. ist die früher übliche in „abstimmbare“ und „Rapid“-Entwickler. Diese Klassifizierung beruht auf dem verschiedenen Einfluss von KBr-Zusätzen und auf der unterschiedlichen Entwicklungsgeschwindigkeit. Wie wir bereits erkennen konnten, sind T. E. (= abstimmbare Entwickler) solche mit grosser Empfindlichkeit auf Potentialvariation infolge ihrer grossen Werte von  $s$ . Dieser Hervorrufertyp hat gleichzeitig eine ziemlich kleine Entwicklungsgeschwindigkeit, was sich besonders in der Zeit des Erscheinens der ersten Spuren zeigt. Das Gegenstück dazu sind die O. E. oder Rapid-Entwickler; sie reagieren nur in geringem Mass auf Zusatz von KBr und Variation von  $E_h$  (bedingt durch die kleineren Werte von  $s$ ) und haben, wie es schon der Name ausdrückt, grosse Entwicklungsgeschwindigkeit.

<sup>1</sup>) *J. M. Eder*, „Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften“, 16./17. Aufl., Knapp, Halle 1942, S. 42.

<sup>2</sup>) *W. Anderau*, „Gesehen durch die Kamera“, Cratander, Basel 1943, S. 102.

<sup>3</sup>) *H. Staudé* in „Fortschrittsberichte der Photographie“, Akad. Verlag, Leipzig 1938, S. 105.

Es zeigt sich somit, dass die Funktion  $\log \vartheta/E_h$  von Bedeutung für die Arbeitsweise der Entwickler ist.

Aus dem Vergleich der Kurven  $\log \vartheta/E_h$  resultiert schliesslich, dass die Beziehung zwischen Potential und Entwicklungszeit für jede Entwicklersubstanz anders geartet ist und dass somit aus dem gemessenen Potential kein allgemeingültiger Schluss auf die Dauer der Hervorrufung gezogen werden kann. Doch kann bei geeigneter Interpretation dieses Potential zur Erklärung empirischer Erfahrungen herangezogen werden.

#### 4. Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Bestimmung der Reduktions-Oxydations-Potentiale von photographischen Entwicklern beschrieben. Die Abhängigkeit dieser Potentiale vom  $p_H$ -Wert der Lösungen wurde ermittelt. Jedes gemessene Potential wurde in Beziehung gebracht mit der Entwicklungszeit, die notwendig war, um eine Graukeilkopie in der Lösung zu einem bestimmten Gamma-Wert, im vorliegenden Fall zu  $\gamma = 0,60$ , zu entwickeln.

Die Gamma-Werte wurden nach einer vereinfachten Methode ermittelt.

Eine allgemein gültige Beziehung zwischen Potential der Lösung und Entwicklungszeit konnte nicht gefunden werden.

Die Art der Funktion  $\log$  Entwicklungszeit/Potential beeinflusst die Arbeitsweise der Entwickler. Es konnte gezeigt werden, dass Entwickler mit grossen Werten der Neigung der Kurve  $\log$  Entw.-zeit/Potential bei Potentialänderung durch beträchtliche Variation der Entwicklungsgeschwindigkeit reagieren.

Die Einteilung der Entwickler in Oberflächen- und Tiefenentwickler lässt sich auf die Grösse der Neigung der Kurve  $\log$  Entw.-zeit/Potential zurückführen. Oberflächenentwickler sind solche mit kleinen, Tiefenentwickler solche mit grossen Werten der Neigung.

Basel, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

---