

264. Zur katalytischen Abscheidung von Silber¹⁾

von J. Eggert.

(25. X. 47.)

Zur Hervorrufung des photographischen Bildes bedient man sich normalerweise eines geeigneten Entwicklers, durch den die belichteten Silberbromid-Körnchen zu metallischem Silber reduziert werden, während das unveränderte Silbersalz durch Natriumthiosulfat entfernt wird. Anstelle dieser „chemischen“ Entwicklung kann man auch eine „physikalische“ anwenden, bei der die belichtete Schicht zuerst mit Natriumthiosulfatlösung und anschliessend mit einem Lösungsgemisch behandelt wird, das, wie die Versilberungsflüssigkeiten, Silber abscheidet und aus einer Mischung von Silbernitrat und einem langsam wirkenden Reduktionsmittel besteht. Bei diesem Vorgange wirken die durch das Licht abgeschiedenen Silberpartikel katalytisch als Keime für die nachfolgende Silberabscheidung.

Da das latente photographische Bild in der fixierten photographischen Schicht in einer recht definierten Form vorliegt, sind solche Systeme eingehender mit einigen Mitarbeitern, besonders mit *H. Arens*²⁾, studiert worden, wobei wir namentlich auch das Verhalten von Schichten betrachteten, die aus Gelatine als Bindemittel und aus definiert hergestellten Lösungen kolloiden Silbers bekannter Teilchenmasse und Teilchenzahl bestanden. Über einige Einzelheiten berichtet der experimentelle Anhang. Von den gewonnenen Ergebnissen seien folgende genannt:

1. Bei gleicher Gesamtgewichtsmenge von künstlich hergestellten kolloiden Silberkeimen auf der Flächeneinheit der Schicht wird um so mehr zusätzliches Silber katalytisch abgeschieden, je kleiner die Teilchen sind.

Figur 1 zeigt eine Anzahl von Versuchen, bei denen die in 2 Stunden in der später beschriebenen Wachstumslösung abgeschiedenen Silbermengen in Abhängigkeit von der Keimmenge (logarithmisch) für einige Keimgrößen (in 10^{-15} g Ag) aufgezeichnet sind. Man erkennt z. B. für 10^{-7} g Keimsilber, dass von den senkrecht übereinander liegenden Kurvenpunkten der höchste den kleinsten Keimsilberteilen entspricht. — Ohne Angabe näherer Zahlenwerte sei hinzugefügt, dass die Zunahme der abgeschiedenen Silbermenge

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der 127. Generalversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft Genf, 31. 8. 1947.

²⁾ *H. Arens* und *J. Eggert*, Z. El. Ch. **35**, 728 (1929); *H. Arens*, Agfa-Veröffentlichungen III, 32 (1933). Dasselbst weitere Literatur.

anfangs mit gleichbleibender Geschwindigkeit, dann aber trotz konstant gehaltener Zusammensetzung der Wachstumslösung verzögert erfolgt, und zwar ist die Verzögerung um so grösser, je höher die Keimkonzentration ist. Dies Verhalten ist wohl durch eine gegenseitige Behinderung der Teilchen, z. B. durch die stetig verminderte Durchlässigkeit des Bindemittels für die Wachstumslösung zu erklären.

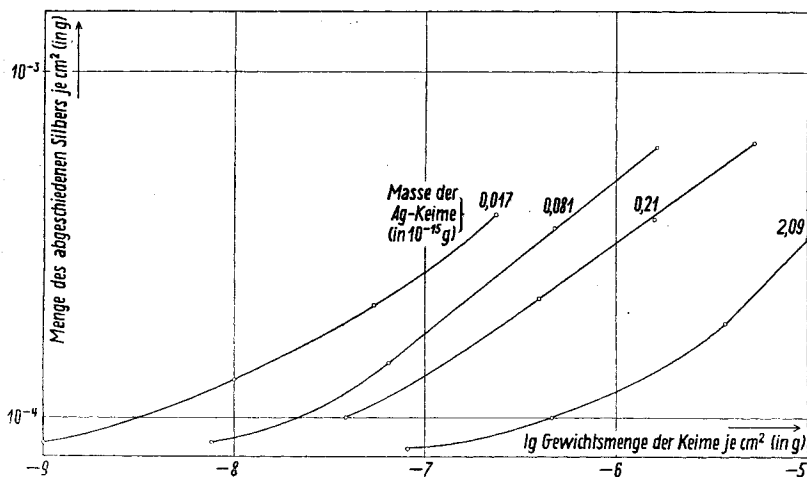


Fig. 1.

Die in zwei Stunden in einer Wachstumslösung abgeschiedene Silbermenge (g. cm^{-2}) in Abhängigkeit von dem Logarithmus des Gesamtgewichtes der Keime (g. cm^{-2}).

2. Bei gleicher Anzahl von künstlich hergestellten Silberkeimen je Flächeneinheit werden dagegen gleiche zusätzliche Silbermengen ausgeschieden, unabhängig von der Teilchenmasse. — Keime von kolloidem Gold oder Silbersulfid wirken in gleicher Weise. — Keime, die durch Belichtung photographischer Schichten unter nachträglichem Fixieren entstanden sind, wirken ebenso.

Der Bereich für die Gültigkeit dieser Sätze geht aus Figur 2 hervor, in der nunmehr an Stelle der Keimmengen die Keimzahlen (Abszisse) gegenüber den katalytisch abgeschiedenen Silbermengen in g (Ordinate), beide in logarithmischer Masse, aufgetragen sind. Wie man aus der Legende der Figur 2 ersieht, liefern Keime der verschiedensten Substanz, Grösse und Entstehungsart Silberabscheidungen, die in relativ engen Grenzen nur von der Zahl der Keime abhängen. Um die Übersichtlichkeit des Zusammenhanges nicht zu stören, wurde die Mittelwertskurve nicht ausgezogen; die mittlere Abweichung der Beobachtungen von jener Kurve beträgt etwa $\pm 15\%$. Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Silbermenge von der Keimzahl ist wiederum nicht linear, sondern, wie bei der

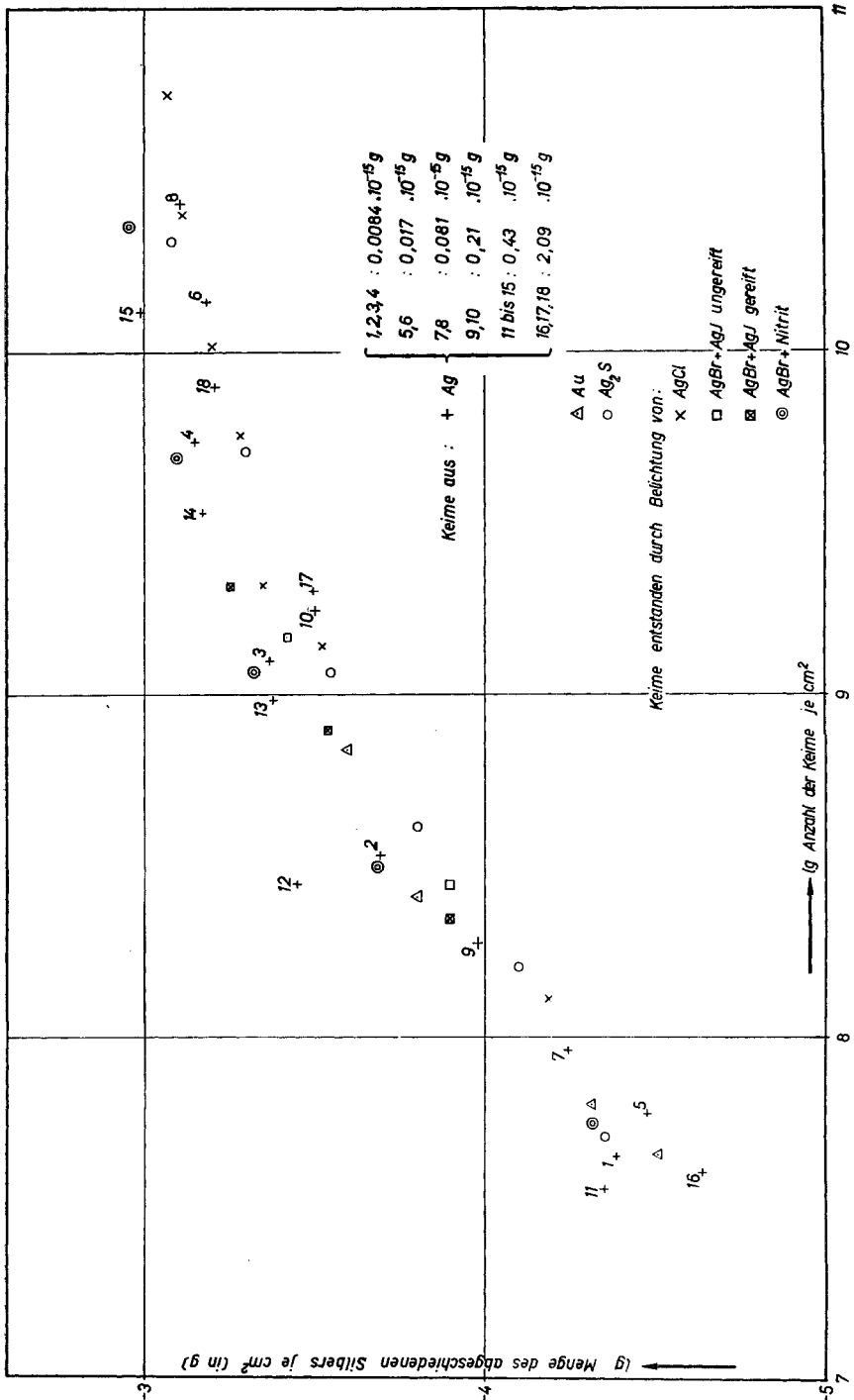


Fig. 2. Der Logarithmus der in zwei Stunden in einer Wachstumlösung abgeschiedenen Silbermenge (g. cm⁻²) in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Keimzahl je cm².

zeitlichen Zunahme der Silbermenge, subproportional, vermutlich aus dem schon angedeuteten Grunde der gegenseitigen Behinderung bei höheren Konzentrationen der Teilchen.

3. Die Masse der Keime im oberen Gebiet der photographischen Schwärzungskurve einer sehr unempfindlichen Silberchloridschicht wurde zu 10^{-17} g bis 10^{-15} g bestimmt.

In der Figur 3 sind als Abszisse die Lichtmengen in Luxsekunden (logarithmisch) angegeben, mit denen diese Schicht bestrahlt wurde.

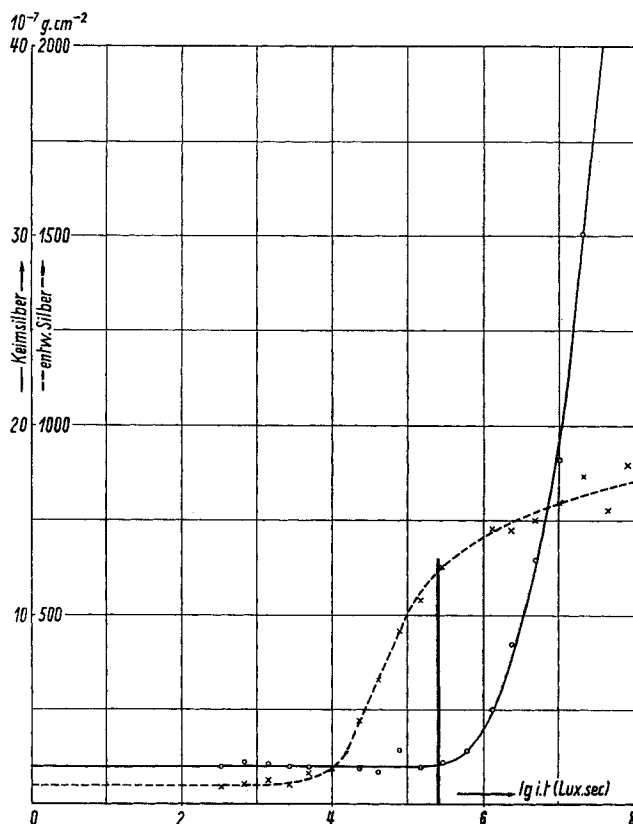


Fig. 3.

Die durch Belichtung einer unempfindlichen photographischen Silberchlorid-Gelatine-Schicht entstandene Keimsilbermenge, sowie die in etwa 15 Minuten aus einer Wachstumslösung zusätzlich abgeschiedene (physikalisch entwickelte) Silbermenge, beide in 10^{-7} g Ag cm^{-2} , in Abhängigkeit von dem Logarithmus der aufgestrahlten Lichtmenge in Luxsec.

Von den zwei eingezeichneten Kurven gehört die ausgezogene den durch die Belichtung gebildeten Keimsilbermengen, die gestrichelte den nachträglich katalytisch abgeschiedenen, also „physikalisch entwickelten“ Silbermengen zu. Links von der beim Werte 5,4 einge-

tragenen Ordinate liegt das vom Licht erzeugte Keimsilber (ausgezogene Kurve) noch innerhalb der analytischen Bestimmbarkeit, rechts von dieser Ordinate lässt sich die Massenzunahme des latenten Bildes mit wachsender Belichtung jedoch genau verfolgen. Seine Keimeigenschaften sind für 2-stündige Behandlung in Figur 2, für etwa 10mal kürzere Wachstumsdauer in Figur 3 enthalten. — Photographisch von Bedeutung war bei ähnlich angelegten Versuchen an einer solarisierenden Schicht das Ergebnis, dass die Abnahme der katalytischen Silberabscheidung mit steigender Belichtung mit einer Verringerung der Keimzahlen (offenbar durch Koagulation verursacht) zusammenhängt.

Im Anschluss an diese Feststellungen, die den Vorgang der katalytischen Silberabscheidung im grossen und ganzen als einen verhältnismässig einfachen Mechanismus darstellen, sei daran erinnert, dass der gleiche Prozess einer schon vor längerer Zeit¹⁾ beschriebenen photographischen Methode zugrunde liegt, die unlängst²⁾ eine eingehendere Beachtung gefunden hat („One-Step-Process“).

Bringt man eine belichtete photographische Schicht mit einer Papierschiicht in Kontakt, deren Oberfläche eine Keimschicht der genannten Art, also z. B. kolloides Silber enthält, und sorgt man dafür, dass die Schichten vor dem Zusammenpressen mit einer Lösung benetzt werden, die gleichzeitig ein Reduktionsmittel und ein Lösungsmittel für Silberhalogenide enthält, so entsteht gegenüber dem normalen Negativ (auf der belichteten Schicht) durch katalytische Silberabscheidung ein positives Bild (auf der die keimhaltige Oberfläche tragenden Schicht). Dort, wo das Reduktionsmittel auf der Negativseite nicht oder nur wenig einwirkt, löst das Natriumthiosulfat unverändertes Silberhalogenid auf, welches nach der Positivseite diffundiert und dort an den Keimen niedergeschlagen wird.

Das gleiche Prinzip ist schliesslich in noch anderer Form zum Aufbau eines Bildes — ohne Verwendung von Licht — in folgender Weise verwendet worden³⁾:

Schreibt oder zeichnet man mit einer der genannten Keimlösungen auf normalem Papier, so lässt sich diese (unsichtbare) Schrift durch katalytische Silberabscheidung nach wenigen Minuten lesbar machen.

¹⁾ *A. Rott*, *Science et Industries Photographiques* **13**, 151 (1942), sowie B. F. 873.507 (Priorität 1939): unabhängig davon: Schweiz. Pat. 240.472 (Priorität 1941, *J. G. Farben-Ind. A.-G.*, Erf. *Edith Weyde*).

²⁾ *E. H. Land*, *J. Opt. Soc. Am.* **37**, 61 (1947); *Lloyd E. Varden*, *J. Phot. Soc. Am.* **13**, 551 (1947).

³⁾ *J. Eggert* und *H. Schimank*, bisher unveröffentlicht, 1915.

Experimentelles.

Zur Herstellung der Keimsole wurde nach *Carey Lea*¹⁾ die Lösung: 20 g NaOH, 20 g Dextrin, 1 Liter Wasser portionsweise mit einer Lösung von 28 g AgNO₃ in 100 cm³ Wasser versetzt, nach einer Stunde das gebildete Silbersol mit Alkohol gefällt und mit Wasser wieder aufgenommen. Durch Zugabe abgestufter Mengen von Gelatine liess sich die Konzentration, durch eine Abänderung der genannten Vorschrift die Grösse der Keime variieren; näheres bringt die in Fussnote 2), S. 2114 genannte Quellenangabe.

Die Wachstumslösung hat folgende Zusammensetzung:

A. 180 g Na ₂ SO ₃ wasserfrei	B. 20 g Na ₂ SO ₃ wasserfrei
7,5 g AgNO ₃	20 g p-Phenylendiamin
1000 g H ₂ O	1000 g H ₂ O

Zum Gebrauch sind zu mischen: 5 A + 1 B.

Zur Bestimmung der Keimzahlen liess sich die unmittelbare Auszählung unter dem Ultramikroskop nur beschränkt anwenden. Es wurden daher die Zählplatten zunächst mit der Wachstumslösung behandelt, und die Teilchen nachträglich unter der Annahme gezählt, dass Teilchenzahl und Keimzahl übereinstimmen. Da sich die Teilchenzahl mit der Dauer der Wachstumsbehandlung nicht ändert, schien jene Annahme hinreichend gesichert.

Einzelheiten zu dem Modellversuch des One-Step-Process werden an anderer Stelle veröffentlicht werden²⁾.

Die im letzten Absatz des vorangehenden Kapitels genannte Zeichenflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 0,02 g kolloidem Silber (in Körnchen) in 1 Liter 10-proz. Alkohol.

Zürich, Photographisches Institut der Eidg. Techn.
Hochschule.

265. Zur Kenntnis der Triterpene.

(120. Mitteilung³⁾)

Überführung der tetracyclischen Elemadienolsäure in einen pentacyclischen Kohlenwasserstoff C₃₀H₅₀

von L. Ruzicka, A. Hiestand, H. Baumgartner und O. Jeger.

(27. X. 47.)

Das gemeinsame Vorkommen der isomeren pentacyclischen α - und β -Amyrine und der tetracyclischen Elemadienolsäure im Manila-Elementharz regte zu Versuchen an, die beiden Verbindungsreihen experimentell zu verknüpfen. In der vorliegenden Abhandlung beschreiben wir Umsetzungen, die zur Cyclisierung der Elemadienolsäure führten und in der Folge die Umwandlung dieser Triterpenverbindung in einen pentacyclischen Kohlenwasserstoff erlaubten.

¹⁾ Cf. *J. Voigt*, Das Kolloide Silber, S. 28, Leipzig 1929.

²⁾ Schweiz. Photo-Rundschau.

³⁾ 119. Mitt. Helv. **30**, 2045 (1947).