

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Leiden).

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 20. **Amsterdam, 15 Mei 1909.** **6^e Jaargang.**

INHOUD: A. P. H. TRIVELLI, De fotografische plaat als physico-chemisch systeem. — Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Personalialia, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Correspondentie.

De fotografische plaat als physico-chemisch systeem.

DOOR

A. P. H. TRIVELLI.

(Voordracht, gehouden Zaterdag 17 April j.l. op het 12e Natuur- en Geneeskundig Congres te Utrecht).

DAGUERRE en NIEPCE hebben de fotografische plaat langs experimenteelen weg gevonden, zonder eenige kennis van een goed ontwikkelde fotochemische wetenschap, die toen nog nauwelijks bestond. Zoo trad de fotografie direkt als toegepaste wetenschap op en werd in handen van HERSHEL, DRAPER, BECQUEREL, ARAGO, MOSER, NATTERER, BAYEUX, GODDARD, KRATOCHWILA, CLAUDET, TALBOT, HUNT, CHOISELAT, RATEL, e.a. een onderwerp van ernstige studie, waaruit al heel spoedig bleek, dat de theorie der fotografische verschijnselen niet zoo eenvoudig was, als men zich die had voorgesteld. En ofschoon heden onze kennis van de fotografische plaat zeer groot mag genoemd worden, is de praktijk de theorie nog altijd ver vooruit gebleven, juist andersom als bij de kleurenfotografie, waarbij de praktijk in zeer vele gevallen een belangrijken steun in de theorie heeft gevonden. Dit is wel voor een groot deel aan de groote gekomplieerdheid der fotografische verschijnselen toe te schrijven. In het

onderstaande zal ik, om dit duidelijk te maken, slechts die fotografische platen kort bespreken, waarbij uitsluitend het zilverjodide, -bromide en -chloride in toepassing zijn gebracht. Verder kent men nog platen met zilvecyanide, zilvelaktaat, zilvecitraat, zilverphosphaat, loodjodide, cuprojodide, cuprobromide, cuprochloride, mercurijodide, mercuribromide, mercurojodide, calomel, mercurioxydammoniak, oxydimercuriammoniumjodide, mercuriammoniumoxalaat, mercurotartraat, mercuroxalaat, cinnaber, enz., welke alle in staat zijn een ontwikkelbaar latent beeld te geven en waarvan vele ook snel eene zichtbare fotochemische ontleding vertoonen.

In het algemeen gebruikt men :

AgJ	}	voor de latente (licht) inwerking ;	wordt zichtbaar door	{	ontwikkelaar.
AgBr					zelfontwikkeling.
AgCl	}	voor de zichtbare lichtinwerking.			
					daglicht.

Deze zilverhaloïden worden gebruikt òf bindmiddelvrij, zooals bij de oude daguerreotypieën, òf in een of ander kolloïd als bindmiddel zoo regelmatig mogelijk verdeeld, hetgeen men een emulsie noemt. Als bindmiddel kunnen dienen: kollodion, gelatine, agar-agar, albumine, caseïne, stijfsel, arabische gom, kiezelzuurgel, enz., waarvan het kollodion en de gelatine groote praktische toepassing hebben gekregen. In de praktijk onderscheidt men zoodoende 3 hoofdtypen van platen :

1. De bindmiddelvrije plaat.
2. De kollodionplaat.
3. De gelatineplaat.

Wel heeft men beproefd gelatine-houdende kollodionplaten te maken, om de voordeelen van de kollodionplaat met die van de gelatineplaat kombineeren, maar de resultaten hebben tot nog toe niet aan het doel beantwoord.

Een vooral bij de gelatine-emulsie's sterk op den voorgrond tredend verschijnsel is de stijging der lichtgevoeligheid, die men o. a. verkrijgt door de emulsie eenigen tijd zacht te verwarmen en die de „rijping” genoemd wordt. Al naar den rijpingstoestand, waarin het zilverhaloïd der fotografische plaat verkeert, onderscheidt men in de praktijk de volgende hoofdindeeling :

- | | | |
|---|-----------------|--------------------------|
| 1. onrijpe emulsie's
ook wel kornlooze emulsie's genoemd | $l = 1$ | } bij AgBr-
gel.emul. |
| 2. zwak gerijpte emulsie's
ook wel diapositief-platen genoemd | $l = \pm 500$ | |
| 3. sterk gerijpte emulsie's
ook wel hooggevoelige platen genoemd | $l = \pm 25000$ | |

(Met l wordt ook verder korthedshalve de lichtgevoeligheid aangegeven.)

Welke rol het bindmiddel bij deze aanzienlijke stijging der lichtgevoeligheid vervult, is nog niet bekend. Vrij zeker weet ik, dat het meer dan één rol vervult. Langen tijd geloofde men, dat de gelatine als halogeenabsorbeerende stof werkte en daardoor de fotochemische ontleding van het zilverhaloïd bevorderde. Maar daartegen spreken eenige feiten, o. a. dat een halogeenabsorbeerende stof, die tevens geen oxydatiemiddel is, de lichtgevoeligheid van het zilverhaloïd bij de latente lichtinwerking in het geheel niet verhoogt.

Dat het probleem van de rol van het bindmiddel nog gekomplieerder is, blijkt uit het volgende lijstje, dat betrekking heeft op emulsie's, die twee aan twee onder zooveel mogelijk gelijkwaardige omstandigheden zijn bereid.

$$\begin{aligned}
 l. \text{ AgCl-gelatine} &= \frac{1}{2} \text{ à } \frac{1}{3} \times l. \text{ AgCl-gummi arabicum} \\
 l. \text{ Agbr. } &= 4 \text{ à } 5 \times l. \text{ AgBr. } \\
 l. \text{ AgJ. } &= \frac{1}{60} \text{ à } \frac{1}{100} \times l. \text{ AgJ. } \\
 l. \text{ Hg}_2\text{J}_2 &= 3 \text{ à } 4 \times l. \text{ Hg}_2\text{J}_2
 \end{aligned}$$

Vergelijkt men bij de latente lichtinwerking de lichtgevoeligheid der zilverhaloiden onderling, dan blijkt bij de bindmiddelvrije platen met kwikdampontwikkeling (daguerreotypieën) en de gelatine-platen:

Bindmiddelvrije plaat.	Gelatine-plaat.
$l. \text{ AgJ} > l. \text{ AgBr}$	$l. \text{ AgJ} < l. \text{ AgBr} (?)$
$l. \text{ AgJ, Br} > \left\{ \begin{array}{l} l. \text{ AgBr} \\ l. \text{ AgJ} \end{array} \right.$	$l. \text{ AgJ, Br} > \left\{ \begin{array}{l} l. \text{ AgBr} \\ l. \text{ AgJ} \end{array} \right.$
$l. \text{ AgJ, Cl} > \left\{ \begin{array}{l} l. \text{ AgCl} \\ l. \text{ AgBr} \\ l. \text{ AgJ} \end{array} \right.$	$l. \text{ AgBr} > l. \text{ AgCl}$
$l. \text{ AgJ, Cl} < l. \text{ AgJ, Br}$	$l. \text{ AgBr, Cl} = l. \text{ AgBr}$

Vergelijkt men de lichtgevoeligheid der latente lichtinwerking met de lichtgevoeligheid der zichtbare fotochemische ontleding bij de bindmiddelvrije zilverhaloiden, dan blijkt:

Latente lichtinwerking	Zichtbare lichtinwerking
$l. AgJ > l. AgBr > l. AgCl$	$l. AgBr > l. AgCl$
	$l. AgJ < \left\{ \begin{array}{l} l. AgCl \\ l. AgBr \end{array} \right.$

Voor de gevoeligheid door druk (wrijving) vond ik bij de zichtbare chemische ontleding:



Vergelijkt men onderling de lichtgevoeligheid der latente en der zichtbare fotochemische ontleding bij hetzelfde zilverhaloid, dan geldt deze regel voor het uit eene zilvernitraatoplossing met alkalihaloid gepraecipiteerde zilverhaloid, al naarmate men een overmaat van het eene of andere zout neemt:

AgBr (resp. AgCl) met overmaat aan AgNO₃ gepraecipiteerd is meer lichtgevoelig bij de zichtbare fotochemische ontleding dan minder latente wanneer het met een overmaat aan alkalibromide (resp. -chloride) wordt gepraecipiteerd.

Voor het zilverjodide geldt evenwel:

AgJ met overmaat aan AgNO₃ gepraecipiteerd is, zoowel voor de latente als de zichtbare fotochemische ontleding, lichtgevoeliger dan wanneer het met overmaat aan alkalijodide wordt gepraecipiteerd.

Voor alle drie zilverhaloiden geldt in het algemeen, dat met eene verhooging der lichtgevoeligheid bij de latente fotochemische ontleding door de rijping gepaard gaat eene afname der lichtgevoeligheid bij de zichtbare fotochemische ontleding. Deze regel moet echter onder zeker voorbehoud aanvaard worden, omdat zij m. i. den toets der kritiek niet geheel kan doorstaan.

Behalve de rijping staan ons nog andere middelen ten dienste, om de lichtgevoeligheid van het zilverhaloid te verhoogen. In het algemeen noemt men dit de *sensibilisatie*, welke ik onderscheid in:

1. de rijping.
2. de autosensibilisatie.
3. de chemische sensibilisatie.
4. de optische sensibilisatie.

1. Omtrent de rijping wil ik alleen opmerken, dat er tot nog toe geen bevredigende theorie daarover bestaat.

2. Onder de autosensibilisatie versta ik de verhooging der lichtgevoeligheid, die een fotografische plaat door eene korte, beneden hare drempelwaarde liggende voorbelichting of gedurende het bewaren in het donker op den duur verkrijgt. Bij de latente lichtinwerking veroorzaakt deze autosensibilisatie eene 2- à 3-voudige verhooging der lichtgevoeligheid, terwijl zij bij de zichtbare fotochemische ontleding nog niet met zekerheid is kunnen gekonstateerd worden. Eene verklaring is voor de autosensibilisatie nog niet gegeven.

3. Wanneer men de fotochemische ontleding der zilverhaloïden laat plaats grijpen in tegenwoordigheid van een halogeenabsorbeerende stof, dan kan eene belangrijke versnelling van het zichtbare fotochemische ontledingsproces optreden. Dit noemt men de chemische sensibilisatie en de halogeenabsorbeerende stof noemt men den chemischen sensibilisator of chemischen sensor. Eigenlijk treedt hierbij geene verhooging der lichtgevoeligheid van het zilverhaloïd op, maar eene opheffing van het fotochemisch evenwicht tusschen het vrijgekomen halogeen en de subhaloïden, resp. zilver. Volgens LÜPPO-CRAMER werkt de chemische sensibilisator dan alleen versnellend op het fotochemisch ontledingsproces, wanneer het zilverhaloïd in een bindmiddel geëmulsionneerd is. Ik heb proefondervindelijk kunnen aantonen, dat dit laatste ook niet altijd opgaat, hetgeen er zeker niet toe bijdraagt de kwestie eenvoudiger te maken.

Op het gedrag van den chemischen sensibilisator bij de latente fotochemische ontleding heb ik reeds gewezen. Van eene versnelling der fotochemische ontleding is daarbij niets te bemerken, wel daarentegen van eene verminderde toename der ontwikkelbaarheid.

Eene uitzondering hierop vormen de oxydeerend werkende chemische sensibilisatoren en wel speciaal bij de kollodionplaten.

4. Onder de optische sensibilisatie verstaat men de stijging der lichtgevoeligheid van het zilverhaloïd voor bepaalde kleuren. Dit geschiedt door het zilverhaloïd met bepaalde organische kleurstoffen, de z.g. optische sensibilisatoren of optische sensitoren, te kleuren. Volgens de theorie van EDER en WIRT moet de oorzaak van dit verschijnsel worden toegeschreven aan eene overdracht van de door de kleurstof geabsorbeerde stralende energie op het zilverhaloïd. Hoe dit proces plaats heeft, is nog niet bekend. Merkwaardigerwijs valt het absorptiespektrum van de kleurstof niet samen met het „sensibilisatiespektrum” van het zilverhaloïd, maar is dit laatste ten opzichte van het eerste altijd min of meer naar het rood verschoven.

Terwijl het zilverbromide en -chloride zeer goed optisch te sensibi-

liseeren zijn, is de optische sensibilisatie bij het zilverjodide van nagenoeg geen invloed. Dit is zelfs zoo sterk, dat zoodra een zilverbromide-emulsie ook maar een weinig zilverjodide bevat, de optische sensibilisatie der emulsie nagenoeg geheel faalt.

Ook het bindmiddel schijnt bij de optische sensibilisatie een belangrijke rol te vervullen. Terwijl de broomzilvergelatine-emulsies na de optische sensibilisatie een maximale lichtgevoeligheid in het spektrale blauw (bij G) blijven behouden, stijgt die bij de broomzilverkollodion-platen, de bindmiddelvrije broomzilverplaten, de chloorzilvergelatine-platen en zeer waarschijnlijk ook bij de chloorzilverkollodion-platen en de bindmiddelvrije chloorzilver-platen voor een bepaalde spektrale kleur ver voorbij het vroegere maximum in het blauw. Hoe weinig dit verschijnsel zelfs onder de fotochemici bekend is, blijkt wel uit het volgende.

Toen de Gebr. LUMIÈRE nu bijna twee jaren geleden hun autochrom-platen in den handel brachten, ontspan zich vooral in Duitschland en Oostenrijk een debat over de kwestie of de autochromplaat een gelatine- of een kollodion-emulsie bevat. Deze strijd dreigde scherp te worden, tot NEUHAUSS de gemoederen kon kalmeeren met de uitkomst van zijn onderzoek, dat de Gebr. LUMIÈRE autochromplaten met gelatine- en kollodion-emulsie's door elkander in den handel hadden gebracht. Daarmede had iedereen gelijk gekregen, tot v. HÜBL er op wees, dat de emulsie van de autochromplaat een maximale lichtgevoeligheid voor blauw bezit, hetgeen toch iedereen wist, en *dus* geen kollodion-, maar een gelatine-emulsie moest bevatten. Kort daarop kwamen de Gebr. LUMIÈRE, die dezen strijd zonder een woord te zeggen van verre hadden aangezien, met de mededeeling, dat zij voor hunne autochromplaten nooit iets anders dan gelatine-emulsies hadden gebruikt. En niettegenstaande deze kwestie nu toch wel als voldoende opgelost kon worden beschouwd, kon men tot bijna een jaar daarna nog in enkele Nederlandsche tijdschriften lezen, dat de autochromplaat een kollodionemulsie bevatte.

Het is langen tijd de gewoonte geweest om de kleurgevoeligheid van een orthochromatische (d.i. een optisch gesensibiliseerde) plaat spektrokopisch te onderzoeken, maar de praktijk toonde weldra aan, dat bij platen, welke voor een bepaalde spektrale kleur een flink verhoogde gevoeligheid vertoonden, bij de opname van natuurobjekten dikwijls geen spoor van eenig verhoogde gevoeligheid voor die kleur was te bespeuren. Spoedig ontdekte men dat de oorzaak hiervan lag in de onderbelichting. Een orthochromatische broomzilvergelatine-plaat geeft

n.l. dan alleen de kleuren der natuurobjecten in eene andere toonverhouding en dan nog zeer zwak weer, wanneer men een ruimen belichtingsduur neemt. Om dezen belichtingsduur nu voor een bepaalde kleur te kunnen verlengen, zonder dat het blauw en violet overbelicht worden, heeft men de z.g. kompensatiefilters ingevoerd, die het blauw en violet sterk en de andere kleuren weinig of niet absorbeeren. Om nu de optische sensibilisatie van een plaat te beoordeelen gebruikt men een kleuren-tabel, zooals die van EDER, v. HÜBL, ABNEY, CHAPMAN, JONES, e. a.

Bij de autochromplaat treedt echter een tegenstelling op. Deze plaat, die met zijn filtersysteem de kleuren der natuurobjecten buitengewoon nauwkeurig reproduceert, is niet in staat een voldoende beeld van het zonnep spectrum te geven.

Tegenover de sensibilisatoren staan de désensibilisatoren, welke de lichtgevoeligheid der fotografische plaat verminderen. De werking der désensibilisatoren verklaren SHEPPARD en MEES in het algemeen door eene omkeering der fotochemische reactie. Ook kent men sensibilisatoren, die tevens désensibilisatoren zijn. Zoo heeft men b.v. onder de cyaninen eenige verbindingen, die optisch sensibiliseerend werken voor het spektrale rood en tevens optisch désensibiliseerend werken voor het spectrale blauwgroen.

M.H. Ik heb U een algemeen overzicht gegeven van eenige lichtgevoeligheidsverhoudingen der zilverhaloïden en hoe deze zijn te veranderen door het bindmiddel, de sensibilisatie en de désensibilisatie. Verder zal ik enkele punten bespreken van de ontwikkeling, de chemische en physische inwerkingen.

De ontwikkeling.

Volgens de OSTWALD-SCHAUM'sche ontwikkelingstheorie, welke door SCHEFFER's mikroskopische onderzoekingen bevestigd is, geschiedt het ontwikkelingsproces in het algemeen in drie tempo's:

- a. het zilverhaloïd wordt door den ontwikkelaar opgelost,
- b. de ontwikkelaar reduceert het opgeloste zilverhaloïd,
- c. het reductieprodukt of de reductieprodukten slaan door molekulair-attractie op de kiemen neer, die door de latente lichtinwerking zijn gevormd.

(In zijn oorspronkelijken vorm was deze ontwikkelingstheorie wel een weinig anders, maar zonder fundamenteele veranderingen aan te brengen ben ik door een kritisch onderzoek tot deze uitkomst gekomen).

De eerstgenoemde funktie van den ontwikkelaar als oplosmiddel

voor het zilverhaloïd wordt bevestigd door de versnelling der ontwikkeling bij fijnkorreliger (d.i. dus sneller oplossend) zilverhaloïd en de vermindering der ontwikkelingssnelheid bij afname der oplosbaarheid van het zilverhaloïd volgens de reeks $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgJ}$.

Beproeft men nu de ontwikkelingssnelheid te vergrooten door bij den ontwikkelaar een zilverhaloïdoplossendmiddel als kaliumbromide of ammoniak te voegen, dan neemt men juist het tegengestelde waar van hetgeen men zou verwachten: de ontwikkelingssnelheid en de bereikbare dichtheid van het beeld worden belangrijk verminderd. Dit geldt evenwel minder voor zwakker gerijpte emulsie's, zooals uit het volgende blijkt, waarbij de verhouding der belichtingstijden is opgegeven om zooveel mogelijk gelijkwaardige beelden te ontwikkelen.

Broomzilvergelatine-platen met hydrochinon ontwikkeld

	zonder NH_3	met NH_3
sterk	gerijpt belichting = 1a	belichting = 20 à 30a.
zwak	" " = 1b	" = 7 à 8b.
zeer zwak (ongerijpt)	" " = 1c	" = 1c.

Hieruit blijkt, dat hoe rijper het zilverhaloïd is, des te grooter het verschil der belichtingstijden genomen moet worden voor eene ontwikkeling met en zonder ammoniak. Dit geldt ook weer niet voor alle ontwikkelaars. Zoo is b.v. de parafenyleendiamine-ontwikkelaar voor de toevoeging van ammoniak nagenoeg volkomen ongevoelig.

Het is begrijpelijk, dat men de bovengenoemde functie van den ontwikkelaar als oplosmiddel voor het zilverhaloïd kan laten vervallen door vooraf aan den ontwikkelaar een reduceerbaar, opgelost zilverbzout, zooals zilvernitraat, toe te voegen. Het is dan ook verder volkomen overbodig nog zilverhaloïd in de emulsie te hebben en dit kan eerst door eene natriumthiosulfaatoplossing verwijderd worden. Men spreekt dan van een primair gefixeerde en sekundair ontwikkelde plaat en aangezien nu het lichtgevoelige, kiemgevende zilverhaloïd verwijderd is, bestaat er geen enkel bezwaar meer de ontwikkeling van de plaat bij volkomen daglicht te doen plaats grijpen.

Omtrent de tweede functie van den ontwikkelaar, de reductie van het opgeloste zilverhaloïd door den ontwikkelaar, is nagenoeg niets bekend. Alle opgestelde vergelijkingen van het verloop dezer reactie zijn onjuist, omdat zij als reductieprodukt het zilver aangeven, terwijl de ontwikkelingskorrels in den regel ook subhaloïden bevatten. Zeker weet men ook, dat er geen eenvoudige verhouding bestaat tusschen het reductiepotentiaal en de ontwikkelingssnelheid van den ontwikkelaar.

Het derde tempo van het ontwikkelingsproces is door het mikroskopisch onderzoek bevestigd, waaruit bleek, dat de ontwikkelingskorrel en de oorspronkelijke zilverhaloïdkorrel niet samenvallen. De mogelijkheid, dat de inwerking van een uiterst geringe energiehoeveelheid op de fotografische plaat door ontwikkeling zichtbaar wordt, wordt wel het beste door deze ontwikkelingstheorie geïllustreerd, waaruit blijkt, dat de ontleding van één enkel zilverhaloïdmolekuul door de vorming van een, zij het ook slechts mikroskopisch zichtbare, ontwikkelingskorrel verraden kan worden.

Aangezien de eerste twee werkingen van het ontwikkelingsproces onafhankelijk van het derde tempo kunnen plaats grijpen, heb ik me afgevraagd, wat is het resultaat van de inwerking van een ontwikkelaar op een onbelichte, dus nog kiemvrije plaat?

Ik heb gevonden, dat in dit geval het zilverhaloïd in den regel tot kolloïdaal zilver gereduceerd wordt, dat den reeds bekenden dichroïtischen sluier bij langdurige ontwikkeling veroorzaakt.

Enkele ontwikkelaars worden door de reductie van het zilverhaloïd tot in water onoplosbare verbindingen geoxydeerd. Dit is b.v. het geval bij indoxyl en thio-indoxyl. Lost men het ontwikkelde beeld in cyaankalium op, dan houdt men een blauw beeld over, dat uit nagenoeg zuivere indigo of thio-indigo bestaat.

Alvorens van dit ontwikkelingsprocés af te stappen, lijkt het mij niet ongewenscht er even op te wijzen, dat naar mijne meening voor een groot deel de mislukte pogingen, om de problemen van de substantie van het latente beeld, van de solarisatie, enz. op te lossen, daaraan toegeschreven moeten worden, dat men of een verkeerde voorstelling van dit ontwikkelingsproces had, of niet voldoende rekening daarmede heeft gehouden.

Omtrent de zelfontwikkeling van een fotografische plaat is mij slechts één enkel geval bekend, door NATTERER in 1852 gepubliceerd. Wordt een gejodeerde zilverplaat (daguerreotyp-plaat) aan de dampen van chloor- of broomzwavel blootgesteld, totdat de gele kleur roodachtig is geworden, en daarna in de kamera belicht, dan is na 10 sekonden het beeld van een sterk belicht objekt op de plaat nog niet zichtbaar, maar het ontwikkelt zich vanzelf in het donker. Zeer waarschijnlijk heeft men hier met een katalytische werking te doen.

Niet minder merkwaardig is het te voorschijn roepen van latente indrukken op de fotografische plaat door middel van daglicht. Deze methode verschilt volkomen van het zoeven besproken ontwikkelingsproces. Aangezien een sterk gerijpte emulsie voor de zichtbare

fotocemische ontleding minder geschikt is, geschiedt de „daglichtontwikkeling” beter met onrijpe emulsies.

Een SCHLEUSSNER-broomzilver-diapositief-plaat kleurt zich aan daglicht blauw. Is deze plaat echter vooraf aan Röntgenstralen blootgesteld geweest, dan is de aanloopkleur in daglicht rood. Een röntgenogram op zoo'n plaat verschijnt dus in het daglicht in blauw en rood. Hetzelfde verschijnsel verkrijgt men door zoo'n plaat aan ultraviolet licht, BECQUEREL-stralen, kathodestralen en elektrische vonken bloot te stellen. Ultraviolet licht, afkomstig van elektrische vonkontladingen tusschen twee cadmiumpolen, kleurt op zich zelf deze plaat rood. LÜPPO-CRAMER wil deze verschijnselen door eene verstuuving van het zilverhaloid verklaren. Zonder de mogelijkheid van deze verstuuving direct te kunnen tegenspreken, moet ik er toch op wijzen, dat de aanloopkleur van het zilverhaloid in daglicht in het geheel niet van de korrelgrootte van het zilverhaloid afhankelijk is. Uit een nader door mij ingesteld, maar nog niet gepubliceerd onderzoek blijkt dit verschijnsel gecompliceerder te wezen. Van overwegenden invloed schijnt de chemische samenstelling der emulsie. Om slechts enkele voorbeelden te noemen. Op een Agfa-diapositief-plaat verschijnt een elektrische vonkontlading alleen donkerder dan de achtergrond. Wordt een SCHLEUSSNER-diapositiefplaat eerst in ammoniak gebaad, gedroogd en daarna aan een elektrische vonkontlading blootgesteld, dan verschijnt deze ontlading niet rood, maar lichtblauw-groen op een blauwgroenen achtergrond. Ook heb ik waargenomen, dat de bovengenoemde „daglichtontwikkeling” in rood en blauw alleen optreedt, wanneer de temperatuur der emulsie bij de blootstelling aan daglicht niet te laag is, in welk geval de kleuren licht- en donkerblauw optreden, maar in omgekeerde volgorde ten opzichte der ammoniakhoudende plaat. Een andere merkwaardigheid nam ik waar bij een te kort belicht röntgenogram: aan den eenen kant ziet men een beeld in rood en blauw en aan den anderen kant in blauw en blauwgroen. Chloorzilver-gelatineplaten geven de elektrische vonkontladingen bij daglichtontwikkeling in violet en oranjegeel weer.

Een interessante waarneming heeft P. H. EYKMAN gedaan gedurende het laatste internationale Röntgenologencongres te Amsterdam. Toen hij eenige met daglicht „ontwikkelde” röntgenogrammen den avond te voren naar de tentoonstelling zond, pakte hij ze in een pas beschreven blad papier; den volgenden dag was bij het uitpakken niets bijzonders te zien, maar toen de röntgenogrammen eenigen tijd aan het daglicht waren blootgesteld, werden de letters zichtbaar in een geel-

achtige kleur, zoowel op de roode als op de blauwe deelen der plaat. Hetzelfde gebeurde later met die plaatsen, waar punaises de röntgenogrammen op een tafel hadden bevestigd.

De chemische inwerkingen.

Beperken we ons slechts tot de latente chemische inwerkingen op de hooggevoelige broomzilvergelatine-plaat, welke door den gewonen ontwikkelaar zichtbaar worden gemaakt, dan kan ik van de complicatie der chemische reaktie's geen betere voorstelling geven dan door de mededeeling, dat het aantal chemische agentien, welke zich tegenover de fotografische platen volkomen indifferent gedragen, gering is. SCHAUM zegt: „Photographische Schichten werden von so zahlreichen chemischen Agenzien entwicklungsfähig gemacht, dass es fast leichter ist, die völlig unwirksamen, als die wirksamen Stoffe aufzuzählen. Eine Klassifizierung der einwirkenden Agenzien bietet zurzeit noch recht erhebliche Schwierigkeiten, da das chemische Verhalten der Silberhaloïde gegen die betreffenden Stoffe kaum bekannt ist und sich wegen der meist geringfügigen Umsetzungen nur äusserst schwierig wird studieren lassen”.

Reduktiemiddelen maken de hooggevoelige fotografische plaat evengoed ontwikkelbaar als oxydatiemiddelen. Zelfs looistoffen, die, voor zoover wij weten, zich tegenover het zilverhaloïd volkomen indifferent gedragen, zijn in staat deze plaat ontwikkelbaar te maken. Over de geheele plaat treedt dan na ontwikkeling een z.g. chemische sluier op.

Aangezien oxydatiemiddelen of stoffen, die halogeen afstaan, het latente beeld meer of minder snel vernietigen, en tevens de fotografische plaat ontwikkelbaar maken, kan men bij belichte fotografische platen een dubbele reactie waarnemen.

Zoo vernietigen b.v. broomwater, kaliumpermanganaat-, ferrichloride-, aurichloride- en cuprichloride-oplossingen het latente beeld en treedt tevens een chemische sluier op. Salpeterzuur, zwavelzuur, zoutzuur en ammoniumpersulfaat veroorzaken eveneens een sluier, maar het latente beeld wordt relatief weinig verzwakt, terwijl het waterstofperoxyd het latente beeld nog volkomen intact laat, wanneer zijne sluierende werking reeds tot een maximum is gestegen.

Merkwaardig is, dat enkele van deze chemische agentien een sluier veroorzaken, die door licht kan worden opgeheven, waarbij het spectrale rood het sterkst en het spectrale groen het zwakst werkt.

Op deze manier is het zelfs mogelijk met uiterst korte belichtingen in de kamera na ontwikkeling direct positieve beelden te verkrijgen.

Zoals bekend is, heeft men de ontdekking der radioactiviteit aan de fotografische plaat te danken. BECQUEREL ging bij zijne onderzoekingen van de daarbij toevallig juiste veronderstelling uit, dat de ontwikkelbaarheid der fotografische plaat door straling veroorzaakt wordt, wanneer de stof, welke die ontwikkelbaarheid veroorzaakt, daarmede niet in direkt kontakt is. Deze veronderstelling werd door anderen overgenomen en zoo brak een tijdperk aan, waarin bijna tolkens nieuwe stralen, van nieuwe stoffen afkomstig, ontdekt werden. RUTHERFORD was, zoover ik weet, de eerste, die met nadruk beweerde, dat de fotografische plaat voor deze onderzoekingen wel een zeer gevoelig, maar ook een onzeker criterium is.

De eerste waarnemingen op dit gebied dateeren uit het jaar 1842 van MOSER, waarnaar deze werkingen op de fotografische plaat ook wel „MOSER-stralen” genoemd worden. De werking was zoo opvallend en zoo algemeen, dat MOSER als zijne meening te kennen gaf, dat zijne proeven wel tot het resultaat voeren zouden, elk lichaam als zelflichtgevend te beschouwen. TRAUBE, BODLÄNDER en ENGLER-WEISSBERG hebben echter aangetoond, dat de oxydatie van metalen en organische stoffen aan de lucht zeer dikwijls, ja bijna altijd, gepaard gaat met de vorming van waterstofperoxyd, zoodat de „MOSER stralen” tot deze inwerking teruggebracht konden worden. Voor eenige jaren heeft echter GRAETZ opnieuw de aandacht op deze kwestie gevestigd, door de waterstofperoxyd-inwerking op de fotografische plaat als eene straling op te vatten, hetgeen door RUSSEL en DOMBROWSKY werd tegengesproken, zoodat men tegenwoordig vrij algemeen de waterstofperoxyd-reaktie als van zuiver materieelen aard beschouwt.

Hoe uiterst gevoelig de fotografische plaat voor de waterstofperoxyd-reaktie is, blijkt wel uit het volgende. Drenkt men een stuk filtreerpapier in eene verdunde waterstofperoxydoplossing (1 : 1000000) en brengt men dit in de nabijheid van een hooggevoelige broomzilvergelatine-plaat, dan vertoont deze na eenige uren reeds ontwikkelbaarheid. Deze inwerking gaat zelfs door gelatine, celluloid en guttapercha, maar niet door muskoviet en glas heen. Volgens RUSSEL is de reaktiegrens van het waterstofperoxyd 10^{-6} gr.; volgens PRECHT en OTSUKI 3.10^{-9} gr.

Wanneer men sterkere oplossingen van waterstofperoxyd neemt of de zwakkere oplossingen langeren tijd op de fotografische plaat laat inwerken, treedt ten slotte een maximum van ontwikkelbaarheid op, die bij nog sterkere of langduriger inwerking weer afneemt. Het is op deze wijze zelfs mogelijk den oorspronkelijk door waterstofperoxyd veroorzaakten chemischen sluier weer geheel op te heffen.

Zwak gerijpte broomzilvergelatine-platen vertoonen voor de waterstofperoxydinwerking nagenoeg geen of in het geheel geen spoor van eenige reactie, mits men de gewone, natte ontwikkeling aanwendt. Dit verandert evenwel, wanneer men het daglicht ter te voorschijn roeping van latente indrukken aanwendt, zooals ik kort geleden waarnam. Bij hooggevoelige broomzilvergelatineplaten zijn deze verschijnselen minder goed waar te nemen.

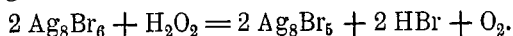
Wordt een SCHLEUSSNER-broomzilver-diapositief-plaat met de gevoelige kant op een looden kruis gelegd en gedurende 12 tot 24 uren op 2 à 3 cM. afstand boven een met 30% waterstofperoxydoplossing (Perhydrol-MERCK) gevuld schoteltje in de donkere kamer gehouden, dan is daarna van eene inwerking niets te bemerken. Stelt men deze plaat aan krachtig daglicht bloot, dan verschijnt de achtergrond, waar de plaat met lood was bedekt, blauw; waar het waterstofperoxyd het sterkste inwerkte, verschijnt het beeld roomkleurig. Dit is het beste in doorzicht te beoordeelen. Dit verschijnsel blijft onveranderd, wanneer men de plaat langen tijd aan direkt zonlicht blootstelt. Houdt men echter de plaat ongeveer een kwartier in het donker, dan worden de plaatsen, waar het waterstofperoxyd minder ingewerkt heeft, violet tot rood, en vertoonen ook de randen van het kruis een roode grens, die door violet heen met het blauw samensmelt, hetgeen ik eveneens aan eene zwakkere waterstofperoxyd-inwerking toeschrijf.

De Agfa-diapositief-plaat gedraagt zich weer anders. Daar verschijnen de plaatsen, waarop het waterstofperoxyd heeft ingewerkt, alleen donkerder.

Laat men een SCHLEUSSNER-diapositiefplaat in daglicht eerst blauw aanloopen en stelt men deze plaat in de donkere kamer aan de inwerking van waterstofperoxyd bloot, dan wordt de blauwe kleur in rood veranderd, dat bij blootstelling aan daglicht roomkleurig of wit wordt. Laat men daarentegen een Agfa-diapositiefplaat eerst in het daglicht violet aanloopen en stelt men deze plaat in de donkere kamer aan de inwerking van waterstofperoxyd bloot, dan is na 24 uren niet de minste verandering te bemerken. Brengt men deze plaat in de donkere kamer in contact met een blauw-aangelooopen SCHLEUSSNER-diapositiefplaat, dan wordt deze al na 10 minuten rood gekleurd.

Deze kleursverandering lijkt mij een merkwaardige reactie, omdat zij alleen bij het blauwe subbromide en niet bij het roode subbromide optreedt, althans door mij nog niet is waargenomen in het donker daarbij op te treden. Het blauwe β -subbromide, waarvoor ik als eenvoudigste formule Ag_3Br_6 heb gevonden, gaat dus in het donker door waterstof-

peroxyd in het roode γ -subbromide over, waarvoor ik als eenvoudigste formule Ag_8Br_6 vond. Deze reactie verloopt waarschijnlijk volgens de vergelijking:



Wordt een SCHLEUSSNER-diapositiefplaat vooraf in ammoniak gebaad, gedroogd, en met een looden kruis bedekt in de donkere kamer aan de inwerking van waterstofperoxyd en daarna aan daglicht blootgesteld, dan blijven in den beginne de plaatsen, waar het waterstofperoxyd het sterkst heeft ingewerkt, onveranderd. Vrij plotseling beginnen echter deze plaatsen roodbruin tot donkerbruin te worden, welke kleur van zelf weer in het donker of door zachte verwarming verdwijnt.

Ik heb hier enkele gevallen uit mijn waarnemingen-journaal genoemd. Het is mij echter nog niet gelukt in deze reacties systematiek te brengen en het lijkt voorloopig, dat hoe meer men in deze richting experimenteert, des te gekompliceerder de kwestie wordt.

De physische inwerkingen.

De fotografische plaat wordt ontwikkelbaar door:

- a. elektromagnetische trillingen: van infrarood tot en met ultraviolet, de Röntgenstralen en γ -stralen.
- b. emissies als kathode-, kanaal-, anode-, α - en β -stralen (de α -stralen alleen wanneer de snelheid grooter is dan de kritische snelheid).
- c. wrijving en statischen druk.
- d. warmte.
- e. magnetisme? Deze kwestie is nog niet volkomen zeker uitgemakt. BRAHAM, MAC KAY, SHETTLE, e. a. vermelden inwerkingen van een konstanten magneet op de fotografische plaat te hebben waargenomen, terwijl SCHWEITZER dit beslist tegenspreekt. Mocht deze magnetische inwerking werkelijk blijken te bestaan, dan zou men waarschijnlijk de op den duur optredende ontwikkelbaarheid van met groote voorzorgen in het donker bewaarde platen voor een deel althans aan het aardmagnetisme kunnen toeschrijven.

Vergrooting der expositie of additie van verschillende belichtingen met identische, verwante of heterogene physische inwerkingen geeft in geen geval altijd toename van ontwikkelbaarheid, maar kan ook eene afname van ontwikkelbaarheid veroorzaken.

Terwijl de zichtbare fotochemische ontleding van het zilverhaloïd bij voortdurende blootstelling aan daglicht asymptotisch een maximumwaarde nadert, neemt de ontwikkelbaarheid van het latente beeld tot een

maximum toe om daarna in het zoogenaamde gebied der solarisatie af te nemen en bij zeer intensieve belichtingen weer toe te nemen. Eene derde omkeering is nog niet met zekerheid bekend. De afname der ontwikkelbaarheid, welke op solarisatie gelijkijkt, verkrijgt men behalve door licht ook door Röntgenstralen (EYKMAN), warmte (SCHAUM) en wrijving (SCHAUM). Ik heb kunnen aantoonen, dat dit voor wrijving *niet* geldt, althans niet geldt zelfs voor zeer krachtige wrijvingen, waarbij zichtbare ontleding van het zilverhaloid sterk optreedt, wanneer men primair gefixeerde platen ontwikkelt of een ontwikkelaar gebruikt, waarin zilvernitraat is opgelost.

Een intermitterende belichting geeft bijna altijd een ontwikkelbaarheid, die geringer is dan de ontwikkelbaarheid, welke men verkrijgt door de som der afzonderlijke belichtingen te nemen.

$$O_a + a + \dots < O_{na}.$$

Bij additie kan vermindering van ontwikkelbaarheid reeds optreden, vóórdat de solarisatiegrens door de som der afzonderlijke inwerkingen bereikt is, bij:

licht + licht; speciaal: blauw licht + rood licht.

Röntgenstralen + licht; speciaal: Röntgenstr. + rood licht.

wrijving + licht; speciaal: wrijving + rood licht.

Bij additie treedt altijd vermeerdering van ontwikkelbaarheid op, wanneer de som der physische inwerkingen de solarisatiegrens nog niet bereikt heeft, bij:

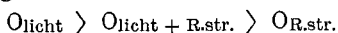
licht + Röntgenstralen.

licht + wrijving.

SCHAUM en VOLMER hebben nog een andere komplikatie waargenomen. Een plaat wordt door voorbelichting bij daglicht in het solarisatiestadium gebracht, hetgeen dus zeggen wil, dat bij een verdere toename van belichting de ontwikkelbaarheid afneemt. Wordt deze plaat echter gedeeltelijk met vonkenlicht nabestraald, dan treedt een toename van ontwikkelbaarheid op, waar de plaat dubbel belicht was. Wordt na de vonkenbestraling zoowel een deel der enkelvoudige, als een deel der dubbelbelichte plaat nog eens aan daglicht blootgesteld, dan vertoont de plaats, die drie belichtingen (daglicht + vonkenlicht + daglicht) heeft ontvangen, de geringste ontwikkelbaarheid. Men kan dus op gesolariseerde platen in vonkenlicht negatieve, na vonkenbelichting in gewoon licht positieve beelden krijgen.

Interessant is eene waarneming van Wood, die 1^o kaarslicht, 2^o Röntgenstralen en 3^o dit kaarslicht met de Röntgenstralen te zamen

op een en dezelfde fotografische plaat liet inwerken en na ontwikkeling tot resultaat verkreeg:

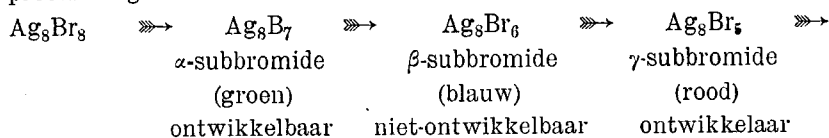


Een soortelijk geval is door EYKMAN waargenomen op een röntgenogram, dat met een calciumwolframaatscherm als versterkingsscherm was opgenomen en dat door mij indertijd in verband is gebracht met deze uitkomsten van Wood.

Een ander verschijnsel, dat veel overeenkomst met de solarisatie heeft, maar daarvan toch principieel verschillend is, verkrijgt men door een belichte plaat in den ontwikkelaar, als het beeld begint te verschijnen, plotseling aan intensief licht bloot te stellen. Men neemt dan waar, dat de omkeering van het beeld begint op de zwakst belichte plaatsen van het beeld, terwijl dit bij de solarisatie op de sterkst belichte plaatsen van het beeld begint.

Een ander, zeer merkwaardig verschijnsel nam EYKMAN kort geleden bij een röntgenogram waar, waarbij de fotografische plaat een tweemaal gegoten emulsielaag bevat. Wordt de bovenste laag voor een deel verwijderd, dan blijkt de daaronder liggende emulsielaag een beeld te bezitten, dat op verschillende plaatsen neiging vertoont tot polarisatie, niettegenstaande het röntgenogram onderbelicht was.

In een uitgebreid onderzoek, dat ik instelde naar de oorzaak der solarisatie, heb ik tot uitkomst gekregen, dat het ontwikkelbare subhaloïd van het latente beeld fotochemisch ontleed wordt in een nieuw subhaloïd, dat onontwikkelaar is, en dat bij verdere fotochemische ontleding weer in een nieuw subhaloïd overgaat, dat weer ontwikkelbaar is. Bij broomzilverplaten verloopt dit fotochemische ontledingsproces volgens het schema:



Tevens moet ik er op wijzen, dat de ontwikkeling van het α -subhaloïd, zooals mij gebleken is, anders geschiedt dan die van het γ -subhaloïd. Terwijl bij de ontwikkeling van het α -subhaloïd de ontwikkelingskorrel en de α -subhaloïd-bevattende zilverhaloïdkorrel niet samenvallen, is dit bij de ontwikkeling van het γ -subhaloïd wel het geval.

Werkelijk heb ik experimenteele bevestiging van deze theorie gekregen. Ik wees er reeds op, dat door wrijving de kiemeigenschap van het gevormde subhaloïd niet verloren gaat; de substantie van het latente beeld is dus voor wrijving ongevoelig, terwijl het zilver-

haloïd voor wrijving zeer gevoelig is, waaruit volgt, dat het α -subhaloïd door wrijving uit het zilverhaloïd is te bereiden, hetgeen ook werkelijk het geval bleek te zijn door de vorming van een groen subhaloïd. De niet-ontwikkelbaarheid van het blauwe β -subhaloïd en de ontwikkelbaarheid van het roode γ -subhaloïd zijn zeer gemakkelijk te kontroleeren aan een door daglicht „ontwikkeld” röntgenogram, dat in rood en blauw verschijnt.

Neemt men dit fotochemisch ontledingsschema als basis aan, dan laten zich daaruit een aantal der bovengenoemde verschijnselen bij de additie van twee physische inwerkingen verklaren. Toch blijven er feiten over, die aanwijzen, dat o.a. bij de inwerking der Röntgenstralen nog iets anders moet plaats grijpen dan een eenvoudige fotochemische ontleding van het zilverhaloïd. LÜPPO-CRAMER's hypothese, dat de Röntgenstralen eene verstuivende werking op het zilverhaloïd zouden uitoefenen, verklaart dit evenmin. Een buitenlandsch hoogleeraar, die op het oogenblik een zeer nauwkeurig onderzoek naar deze verschijnselen instelt, schreef mij, dat de kwestie meer en meer „schrecklich kompliziert” blijkt te zijn.

Hiermede heb ik een kort overzicht van de fotografische plaat als physico-chemisch systeem gegeven. Vele, niet minder interessante problemen, als: de oppervlakte-beeldvorming, kolloïdchemische verschijnselen, de sensitometrie der latente en der zichtbare fotochemische ontleding, enz. enz., heb ik laten rusten om niet al te uitvoerig te worden, maar ik hoop toch voldoende te hebben gegeven om deze konklusie te kunnen trekken, dat de fotografische plaat na het levend organisme wel het meest gekompliceerde systeem is, dat men in de physische chemie kent.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

Dr. L. R. SINNIGE, assistent aan het Rijkslandbouwproefstation te Groningen, Oosterstraat 55.

Dr. J. OLE JR., Wilhelminapark 47, Utrecht.

Dr. S. S. COHEN, Rotterdam, Hoogstraat 252A (Handelsproefstat., scheik., bact. en hyg. lab.), Vliegerstraat 9 (woonhuis).

H. BAUCKE, Ch. I., *Secretaris*,
Amsterdam, Da Costakade 104.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Dr. L. R. SINNIGE is benoemd van af 1 Mei tot assistent aan het Rijkslandbouwproefstation te Groningen.

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot doctor in de scheikunde, op proefschrift „Heterogene evenwichten bij dissocierende verbindingen”, de Heer F. E. C. SCHEFFER, geboren te Veendam.

Aan Dr. J. J. POLAK, is, op verzoek, met ingang van 1 Mei j.l., eervol ontslag verleend uit zijne betrekking van assistent van den hoogleeraar Dr. A. F. HOLLEMAN, aan de organisch-chemische afdeling van het scheikundig laboratorium aan de Universiteit van Amsterdam.

Geologische excursie. Op 29, 30 en 31 Mei a.s. zal onder leiding van den Heer J. VAN BAREN, docent aan de Rijks Hoogere Land-, Tuin- en Boschbouwschool te Wageningen, de zevende jaarlijksche geologische excursie voor geographen worden gehouden.

Het doel dezer excursie zal zijn de bestudeering van de verandering in den loop der Overijsselsche Vecht en van den landschapsvorm van Drente. Verzamelplaats is Assen (op 28 Mei) vanwaar uit een bezoek gebracht zal worden aan Gasselte, Emmen, Koevorden en Dalfsen.

Heeren chemici, welke aan deze excursie mochten wenschen deel te nemen, worden verzocht zich vóór Zaterdag 22 Mei aan Dr. G. H. LEOPOLD, Bergweg 245, *Wageningen*, op te geven. Onmiddellijk na aangifte zal aan de deelnemers een programma der excursie worden toegezonden.

Internationaal Kongres voor toegepaste fotografie te Dresden. Voor dit kongres, dat 11—15 Juli plaats vindt, zijn nadere inlichtingen enz. verkrijgbaar bij den Heer A. P. H. TRIVELLI, Leuvenchestrstraat 8, *Scheveningen*.

Correspondentie.

- v. D. te K. Over *gebleekt meel* wordt in het Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahr. und Genussm. Bd. 13 (1907) de volgende literatuur genoemd:
- blz. 189, C. BRAHM, Studien über das ALSOP'sche Mehlebleichverfahren und über den Einfluss des Ozons in bezug auf Farbe und Backfähigkeit von Weizenmehl (Mittlg. a. d. Versuchsanst. d. Verb. Deutscher Müller a. d. Kgl. Landw. Hochschule, Berlin 1905).
- Ibid. 199, ROSCOE H. SHAW, Ein Vorschlag zu einem Prüfungsverfahren für gebleichtes Mehl (Journ. Amer. Chem. Soc. 1906, 28, 687).
- Ibid. 582, E. FLEURENT, Ueber des Weissmachen der Getreidemehle (Compt. rend. 1906, 142, 180).
- Ibid. Bd. 15 (1908), blz. 306, S. AVERY, Ein Beitrag zur Chemie der Mehlebleichung (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, 29, 571 en 1767).
- Ibid. 306, F. J. ALWAY und R. A. GORTNER, Die Erkennung gebleichter Mehle (Journ. Amer. Chem. Soc. 1907, 29, 1503).
- Ibid. Bd. 16 (1908), blz. 536, F. J. ALWAY und R. M. PINCKNEY, Die Wirkung von Stickoxyd auf Weissmehle (Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, 30, 81).
-