



# De deeltjesgrootte in AgJ-solen

<https://hdl.handle.net/1874/323988>

*A. qu. 192, 1938.*

**DE DEELTJESGROOTTE  
IN  $A_gJ$ -SOLEN**

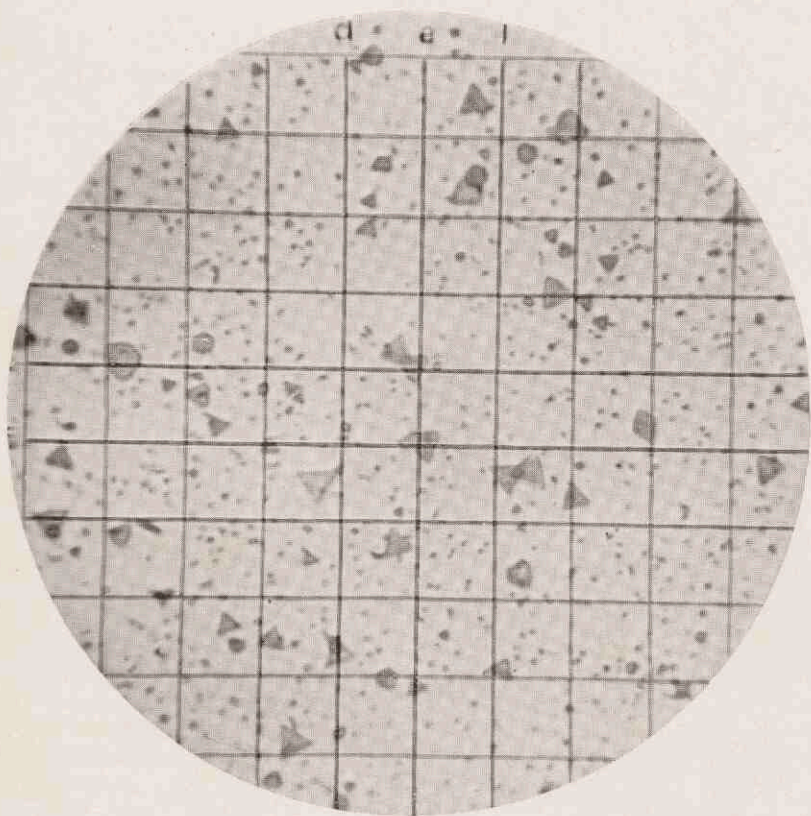
**E. J. HERMANN**

BIBLIOTHEEK DER  
RIJKSUNIVERSITEIT  
UTRECHT.









Microscopische vergrooting 1300  $\times$ .

Ag-partikels, ontstaan door physische ontwikkeling van gereduceerde AgJ-deeltjes.



DE DEELTJESGROOTTE  
IN AgJ-SOLEN





*Diss. Utrecht, 1938*

# DE DEELTJESGROOTTE IN AgJ-SOLEN

## PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
Dr. TH. M. VAN LEEUWEN, HOOGLEERAAR  
IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,  
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER  
UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN  
VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-  
KUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 19  
DECEMBER 1938 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

**FRIEDRICH JAKOB HERMANN**

GEBOREN TE OFFENBACH a/M.

DRUKKERIJ J. VAN BOEKHOVEN — UTRECHT — AMSTERDAM





AAN MIJN OUDERS



*Het verschijnen van dit proefschrift geeft mij de welkome gelegenheid, U, Hoogleeraren en Lectoren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, van harte te danken voor alles wat Gij tot mijn wetenschappelijke opleiding hebt bijgedragen.*

*In het bijzonder dank ik U, Hooggeleerde KRUYT, Hooggeachte Promotor, dat Gij mij de gelegenheid hebt gegeven dit onderzoek zelfstandig uit te voeren.*

*Zeer erkentelijk ben ik voor Uw welwillendheid, die ik hier bij mocht ondervinden.*

*De hulp, die ik van het personeel van het Van 't Hoff-Laboratorium heb ontvangen, heb ik zeer gewaardeerd.*



## INHOUD.

	Blz.
A. INLEIDING .....	11
B. METHODEN VOOR DE BEPALING VAN DEN DISPERSI- TEITSGRAAD .....	13
I. Optische methoden .....	14
II. Filtratie .....	18
III. Diffusie.....	19
IV. Sedimentatie.....	20
V. Sedimentatie-evenwicht .....	22
VI. Verschillende andere methoden .....	22
VII. Kiemmethode volgens ZSIGMONDY .....	22
C. DE DOOR ONS GEBRUIKTE METHODEN BIJ HET AGJ-SOL BASEEREND OP .....	25
I. Kiemwerking bij AgJ-solen .....	26
II. Kiemwerking bij uit AgJ gevormde zilver- deeltjes	
a. Kwalitatief onderzoek .....	31
b. Kwantitatief onderzoek .....	49
D. RESULTATEN .....	72
I. Afhankelijkheid der deeltjesgrootte van de concentratie der reageerende oplossingen .	79
II. Verandering van deeltjesaantal met den tijd	82
E. DISCUSSIE DER RESULTATEN.....	87





## A. INLEIDING.

---

Twee factoren zijn typeerend voor het colloïde karakter van een hydrophoob sol :

de electriche dubbellaag welke de deeltjes omhult en de grootte der deeltjes zelf.

Tal van onderzoekingen hebben onze kennis van de dubbellaag verrijkt. Een zeer belangrijke plaats neemt hierbij de bestudeering van het AgJ-sol in, dat hiervoor uitermate geschikt is, doordat de betrekkingen in die dubbellaag vergeleken met andere solen vrij eenvoudig zijn <sup>1)</sup>.

Evenals bij de meeste andere solen ontbreken hier echter preciese metingen der deeltjesgrootte. Is de kennis ervan bij berekeningen noodig, dan gebruikt men doorgaans waarden die met de ultramicroscoop bepaald werden en onnauwkeurig zijn. Het is n.l. bekend, dat het AgJ-sol sterk heterodispers is en veel amicronen bevat. Men telt daarom altijd te weinig deeltjes en berekent te hooge waarden voor de deeltjesgrootte.

Wegens het belang dat een precieser kennis van den dispersiteitsgraad en van de factoren, die dezen beïnvloeden, heeft voor de karakteriseering van AgJ-solen, was het doel van dit onderzoek :

1. een betrouwbare methodiek uit te werken voor de bepaling van den dispersiteitsgraad in zulke solen,

2. te bepalen welken invloed de concentratie der reagerende  $KJ$ - en  $AgNO_3$ -oplossingen op de grootte der gevormde  $AgJ$ -deeltjes heeft.

Wij voegden hieraan nog toe:

3. eenige metingen omtrent de verandering van het deeltjesaantal in normaal verouderende solen.

## B. METHODEN VOOR DE BEPALING VAN DEN DISPERSITEITSGRAAD.

Wij zullen in het volgende door elkaar de uitdrukkingen „deeltjesgrootte” en „dispersiteitsgraad” gebruiken, waarbij met groote deeltjes altijd een kleine dispersiteitsgraad, verdeelingsgraad correspondeert.

Bij isodisperse systemen zijn deze begrippen voldoende gedefinieerd; niet echter bij heterodisperse systemen, waarbij de deeltjes verschillend van grootte zijn. Op drie manieren voornamelijk is de dispersiteitsgraad in de literatuur met de grootte in verband gebracht :

- I. door het gemiddelde uit maximale en minimale deeltjesgrootte;
- II. door te bepalen welke fractie der deeltjes bij een bepaald groottegebied behooren en de integraal van alle waarden als gemiddelden dispersiteitsgraad te nemen;
- III. door rekening te houden met de massa der afzonderlijke deeltjes, zoodanig, dat de grootere deeltjes bij het middelen een aan hun massa evenredigen grooteren invloed hebben dan de kleinere deeltjes. De gemiddelde dispersiteitsgraad wordt dan gevonden uit den derde-machtswortel van het arithmetisch gemiddelde van het volume der gemeten deeltjes.

In ons geval, bij het AgJ-sol, bestaat de mogelijkheid nog niet, de verdeelingscurve d.i. de curve die het ver-

band aangeeft tusschen de grootte der deeltjes en het aantal dat van elke groep aanwezig is, te bepalen. Wij kunnen den dispersiteitsgraad slechts aangeven door het deeltjesaantal (b.v. per mol AgJ) en de gemiddelde deeltjesgrootte die men hieruit kan berekenen, indien men het sol als isodispers beschouwt.

Er bestaat één samenvattend werk over bepalingsmethoden voor den dispersiteitsgraad, ook van grofdisperse en technische producten, van de hand van F. V. v. HAHN.<sup>2)</sup>

Wij zullen hier een kort overzicht geven van de belangrijkste methoden, die bij systemen met colloïden verdeelingsgraad of in de grensgebieden bruikbaar zijn.

### I. *Optische methoden.*

Microscopisch kan men deeltjesgrootte of deeltjesaantal meten. Volgens ABBE komt het microscopische beeld niet meer met de werkelijkheid overeen, indien de diameter van het object kleiner dan  $\frac{\lambda}{2a}$  bij scheeve, of  $\frac{\lambda}{a}$  bij rechte belichting wordt.

$\lambda$  is hierbij de golflengte van het licht,  $a$  de numerische apertuur van het objectiefsysteem.

Volgens BARNARD<sup>3)</sup> is de benedengrens bij microfotografie in ultraviolet  $75 \text{ m}\mu$ .

Bij normaal gebruik met blauw licht is de grens van het oplossend vermogen  $0,2 \mu$ .

Met de interferentiemicroscop<sup>4, 5)</sup> wordt het oplossend vermogen iets vergroot en kan men nog deeltjes tellen van  $150 \text{ m}\mu$ .

Aanzienlijk verder komt men met de ultramicroscop.

De buigingsbeelden van gouddeeltjes met een diameter van slechts  $8 \mu$  waren in een zeer lichtsterke immersie-ultramicroscop zichtbaar en telbaar. <sup>6, 7)</sup> Men schijnt zelfs deeltjes van  $4 \mu$  gemeten te hebben.

Dit geldt slechts voor isodisperse systemen onder zeer gunstige omstandigheden. Bij heterodisperse solen kan de telling zeer moeilijk en onnauwkeurig zijn. Men telt dan zeker maar een deel der ultramicrotonen. <sup>8)</sup> v. HAHN verklaart in zijn samenvatting over de kwantitatieve ultramicroscopische dispersoidanalyse, dat men de resultaten zeer voorzichtig moet beoordeelen, omdat door de talrijke fouten-bronnen afwijkingen van honderden procenten kunnen optreden.

Een reeks optische eigenschappen, die een functie zijn van de deeltjesgrootte, kan ter bepaling daarvan dienen, b.v. troebelings, kleur, Tyndallicht, brekingsindex, draaiing van het polarisatievlak.

Van belang is de Tyndalmetrie, die als uitgangspunt de wet van RAYLEIGH heeft. <sup>9)</sup>

$$I = \frac{9 \nu n^2 v^2 A^2}{\lambda^4 x^2} \left( \frac{n_1^2 - n^2}{n_1^2 + 2n^2} \right)^2 \sin^2 \alpha$$

$I$  = intensiteit van het afgebogen licht.

$A$  = de amplitudo van het opvallende licht.

$n$  en  $n_1$  = de brekingsindices van medium en deeltjes.

$\nu$  = aantal deeltjes per volume-eenheid.

$\alpha$  = hoek tusschen trillingsrichting van opvallende en afgebogen straal.

$v$  = volume der deeltjes.

$x$  = afstand van lichtbron tot deeltje.

$\lambda$  = golflengte van het opvallende licht.

Voor dispersiteitsmetingen maakt men gebruik van de volgende vereenvoudigde formule

$$I = K \times \frac{\nu \nu^2}{\lambda^4}$$

De wet van RAYLEIGH geldt slechts dan, wanneer de diameter der deeltjes klein is t.o.v. de golflengte van het gebruikte licht. In dit gebied neemt de intensiteit van het verstrooide licht af bij kleiner worden der deeltjes.

Van den anderen kant geldt bij grofdisperse verdelingen, dat het afgebogen licht toeneemt met kleiner worden der deeltjes. Het verband tusschen afgebogen licht en dispersiteitsgraad wordt dus door een curve met maximum weergegeven. Uit de proeven van verschillende auteurs<sup>10, 11)</sup> blijkt de wet van RAYLEIGH geldig te zijn tot een grootsten deeltjesdiameter van ongeveer 100 m $\mu$ . BECHHOLD en HEBLER<sup>12)</sup> echter vonden bij BaSO<sub>4</sub>-solen het maximum op 800 m $\mu$  en meenen, dat de wet nog tot deze grootte geldt.

MIE<sup>13)</sup> heeft de optische eigenschappen van metaal-solen zeer uitgebreid theoretisch behandeld; volgens hem geldt de formule van RAYLEIGH, wanneer de deeltjes zeer klein zijn.

Hij heeft voor het berekenen der intensiteit van het Tyndallicht in solen met grootere deeltjes formules afgeleid, waarin de complexe brekingsexponenten der metalen, de golflengte en ook de deeltjesgrootte voorkomen.

In elk geval geven metingen van het verstrooide licht slechts relatieve waarden, waaruit men voor een monodispers systeem door vergelijking met een standaardsol, waarvan de deeltjesgrootte op een andere manier bepaald is, den dispersiteitsgraad kan vinden.

Alleen in heel bijzondere gevallen zal het mogelijk zijn tyndallometrisch absolute waarden te bepalen.<sup>14)</sup>

Naast de meting van het verstrooide licht geeft ook de extinctie aanwijzingen over den dispersiteitsgraad.

TEORELL<sup>15)</sup> heeft het begrip dispersiteitscoëfficiënt (DQ) ingevoerd d.i. de verhouding tusschen de extinctiecoëfficiënten voor licht van een groote en een kleinere golflengte.

In overeenstemming met de theorie van MIE heeft DQ voor fijn-disperse solen hogere waarden dan voor grof-disperse.

Bij witte solen wordt in een bepaald groottegebied het verband tusschen grootte en DQ door een rechte lijn weergegeven. Volgens TEORELL zelf kan men absolute waarden voor de grootte slechts met een ijkcurve berekenen. Hiervoor zijn dus twee solen met bekende deeltjesgrootte noodig.

TEŽAK<sup>16)</sup> heeft op analoge wijze de intensiteitsverhouding bij het verstrooide licht van verschillende golflengte ( $DQ_T$ ) gebruikt ter bepaling van de deeltjesgrootte in  $BaSO_4$  suspensies. Volgens hem veroorlooft dit een vrij nauwkeurige dispersoidanalyse bij witte disperse systemen met een deeltjesstraal van 40—250  $m\mu$ .

Lord RAYLEIGH heeft reeds een formule voor de polarisatie van het verstrooide licht gegeven. Exacter werd deze op grond van de electromagnetische lichttheorie door MIE<sup>13)</sup> uitgewerkt voor ronde, door GANS<sup>17)</sup> verder uitgebreid voor ellipsoïde deeltjes.

Bij colloïden heeft o.a. LANGE<sup>18)</sup> polarisatiemetingen verricht.

Het experimenteele materiaal is op het oogenblik nog niet voldoende, om met polarisatiemetingen van het



verstrooide licht absolute bepalingen van den dispersiteitsgraad te doen.

Wij willen hier ook de röntgenografische methode noemen. SCHERRER<sup>19)</sup> was de eerste, die het verband aangaf tusschen de breedte der lijnen in Röntgenfoto's en de grootte der deeltjes (1—100 m $\mu$ ) die deze veroorzaken.

Een eenvoudig beeld van het mechanisme heeft BRILL<sup>20)</sup> gegeven.

HALEY en FERREY<sup>21)</sup> beschrijven een meettechniek, die door hen in samenwerking met SOELLNER<sup>22)</sup> bij goudsolen gebruikt werd.

Zij verklaren, dat de gevonden waarden voor de deeltjesgrootten wel de juiste grootte-opeenvolging weerspiegelen, echter niet kwantitatief juist zijn. Volgens CAMERON<sup>23)</sup> is de onzekerheid bij röntgenografische dispersiteitsbepalingen 100 %.

## II. *Filtratie.*

Tusschen metaalzeven en „ultrafeine” membraanfilters bestaat een reeks materialen met zeer verschillende poriënwidte. Het is dus in principe mogelijk, door filtratieproeven niet alleen in isodisperse systemen de deeltjesgrootte, maar zelfs door gefractioneerde filtratie de verdeelingscurve in heterodisperse systemen te bepalen. Men kan de poriënwidte met deeltjes van bekende grootte bepalen. Zij kan echter ook berekend worden, bijv. uit den druk, die noodig is om lucht door een nat filter te persen<sup>24, 25)</sup>, de doorloopsnelheid van water<sup>24)</sup>, of de deformatiekracht, die noodig is, om een oliedruppeltje (uit een emulsie) in de filtercapillairen te duwen<sup>26)</sup>.

De resultaten die men met filtratieproeven vindt zijn zeer onnauwkeurig, aangezien adsorptieverschijnsels en electrokinetische processen het gebeuren in hooge mate compliceeren.

### III. *Diffusie.*

Volgens COHEN en BRUINS <sup>27)</sup> kan men de diffusiometrische methoden splitsen in continue en andere methoden, waarbij intermitterende waarnemingen mogelijk zijn.

In beide gevallen meet men de verplaatsing van concentratiegrenzen (en niet van deeltjes afzonderlijk) in cilindrische of prismatische vaten en gebruikt als algemeene diffusievergelijking de wet van FICK :

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dt^2}$$

De diffusiecoëfficiënt  $D$  nu, is afhankelijk van de grootte der diffundeerende deeltjes <sup>28)</sup> en kan dus ter bepaling dier grootte dienen. Diffusie is vooral van belang bij zeer fijne en moleculaire dispersies. WESTGREN <sup>29)</sup> heeft uit diffusiemetingen bij goud- en seleensolen de deeltjesgrootte berekend en goede overeenstemming gevonden met de waarden uit de valsnelheid (zie IV en V) en uit het sedimentatie-evenwicht (kleinste diameter was  $65 \text{ m}\mu$ ) verkregen.

Daar de experimenteele moeilijkheden bij vrije diffusie door de gevoeligheid voor trillingen en convectiestroomen zeer groot zijn, gaat men vaak over tot diffusiemetingen in verdunde gelen. Het blijkt, dat men bij in acht nemen van zekere voorzorgsmaatregelen waarden krijgt, die behoorlijk overeenkomen met die, welke uit vrije diffusie

gevonden zijn <sup>30</sup>). Absolute cijfers voor de deeltjesgrootte krijgt men op deze wijze niet.

Verder noemen wij hier de dialysemethoden. Zij staan tusschen diffusie en ultrafiltratie in; dialyse is de diffusie door een membraan, waarbij dus de poriënwidte weer een rol speelt. De methode is slechts bruikbaar voor een kwalitatieve dispersoidanalyse, d. w. z. voor de bepaling of een systeem colloïd- of moleculairdispers is.

#### IV. *Sedimentatie.*

Onder invloed der zwaartekracht sedimenteeren deeltjes, die in een milieu van andere dichtheid gesuspendeerd zijn. De snelheid, waarmede dit geschiedt is een functie van de deeltjesgrootte (wet van STOKES) <sup>31</sup>). Meetbare, interpreteerbare verplaatsingen treden slechts op bij deeltjes, die in het grofcolloïde gebied liggen. Vaak wordt als onderste geldigheidsgrens voor de wet van STOKES een diameter van 100  $m\mu$  genoemd. <sup>32</sup>) GRIBNAU <sup>14</sup>) heeft echter bij goudsolen door meting der bezinkings-snelheid nog een diameter van 49  $m\mu$  berekend, terwijl ultramicroscopische tellingen een waarde van 48  $m\mu$  opleverden.

De valhoogte (of stijghoogte, b.v. bij emulsies) kan direct of indirect gemeten worden. Bij de directe methoden neemt men onmiddellijk de verplaatsing van elk afzonderlijk deeltje of van een wolk van deeltjes waar.

Een zeer fraaie indirecte methode maakt gebruik van de sedimentatie-balans van ODÈN <sup>33</sup>, <sup>34</sup>), waarbij automatisch de hoeveelheid sediment gewogen en geregistreerd wordt. Men wordt daardoor in staat gesteld ook de verdeelingscurve te construeeren. De kleinste meetbare

deeltjes moeten een diameter van 100  $m\mu$  hebben (gemeten bij kwiksolen <sup>35</sup>).

Gebruik makend van hetzelfde principe, kan men kleinere deeltjes meten, indien men sterkere krachtvelden erop laat inwerken.

Met een centrifuge zijn bij zilversolen deeltjes met een straal van 45  $m\mu$  gemeten <sup>36</sup>). Aan de centrifuge worden hierbij hoge eischen gesteld.

Met een ultracentrifuge is men in staat, deeltjes van slechts enkele  $m\mu$  en bij heterodisperse systemen zelfs de verdeelingscurve te bepalen. <sup>37, 38, 39</sup>)

Bij een monodispers goudsol vond SVEDBERG met zijn ultracentrifuge een straal van 3,5  $m\mu$ , ultramicroscopisch na vergrooting volgens de kiemmethode van ZSIGMONDY (zie VII) 3,2  $m\mu$ . Een dergelijke goede overeenstemming schijnt echter slechts bij hoogdisperse systemen gevonden te worden.

Reeds bij een straal van 7  $m\mu$  is de overeenstemming slecht.

B.v. werd gemeten, eveneens bij een goudsol :

met een ultracentrifuge, op	)	6.9
verschillende wijze berekend	)	7.3
volgens ZSIGMONDY	)	4.8

WELLS en GERKE <sup>40</sup>) hebben elektrische krachten op aerosolen laten inwerken en uit de gemeten verplaatsing de grootte der deeltjes bepaald (grootte-orde 100  $m\mu$ ). Zij namen daarbij aan, dat deze deeltjes één elementair-lading zouden bezitten.

### V. *Sedimentatie-evenwicht.*

Bij hoogdisperse systemen speelt de Brownsche beweging en dus de diffusie een groote rol, bij grofdisperse systemen de sedimentatie. Bij colloïden is de invloed van beide merkbaar, zoodanig, dat een evenwichtstoestand optreedt, het sedimentatie-evenwicht volgens PERRIN <sup>41</sup>). Uit de verdeeling der deeltjes is hun grootte in monodisperse solen te berekenen. PERRIN zelf heeft metingen aan mastix- en gummigutverdeelingen (kleinste straal 30  $m\mu$ ) verricht. De metingen van WESTGREN aan gouden seleensolen zijn reeds onder III genoemd. Uit hun publicaties blijkt tevens, dat men in gunstige gevallen, misschien met behulp van een ijkcurve algemeener dispersiteitsgraadmetingen kan verrichten.

### VI. *Verschillende andere methoden.*

Tal van physische eigenschappen, zooals oplosbaarheid, oplossnelheid, smeltpunt, adsorptiewarmte, zijn afhankelijk van den verdeelingsgraad. Bij een sol is de electrolytgevoeligheid een functie van den dispersiteitsgraad <sup>42</sup>). Evenals ware oplossingen moeten solen een osmotischen druk, vriespuntsdaling en kookpuntsverhooging hebben <sup>43, 44</sup>).

Op geen dezer eigenschappen zal men echter een algemeen geldende methode ter bepaling van den dispersiteitsgraad kunnen opbouwen. Slechts in heel bijzondere gevallen zullen zij misschien eens bruikbaar blijken.

### VII. *Kiemmethode volgens Zsigmondy.*

De besproken methoden zijn alle slechts geschikt voor een bepaald grootte-gebied, waarin de te meten deeltjes

zich moeten bevinden. Haar bruikbaarheid is dus hierdoor beperkt.

In de kiemmethode van ZSIGMONDY <sup>45, 46)</sup> hebben wij nu een middel, om in sommige gevallen deze grenzen te verwijden en een te onderzoeken systeem aan een oorspronkelijk niet bruikbare meetmethode aan te passen.

ZSIGMONDY vond tegelijk met VANINO en HARTL <sup>47)</sup> dat, bij toevoeging van een kleine hoeveelheid goudsol aan een goudhoudend reductiemengsel, de reductie versneld wordt. De gouddeeltjes werken als kiemen, die de oververzadiging aan goud in de oplossing opheffen. Hierop slaat het goud dus neer. ZSIGMONDY heeft met zijn leerlingen aangetoond, dat het mogelijk is, dit proces zoo te doen verlopen, dat het nieuw gevormde goud kwantitatief op de kiemen neerslaat onder vorming van een isodispers-sol met evenveel deeltjes als het kiemsol. Door bepaalde hoeveelheden kiemoplossing te gebruiken is het mogelijk solen van elken gewenschten verdeelingsgraad te maken en op deze wijze amicroscopische deeltjes te doen aangroeien tot zij ultramicroscopisch telbaar worden. <sup>48, 49)</sup> Voor bijzonderheden, recepten enz. verwijzen wij naar het boek van ZSIGMONDY-THIESSEN <sup>46)</sup>.

Ook andere metalen kunnen als kiemen dienst doen. LINDEMAN <sup>50)</sup> heeft Pt-solen verguld met een bepaalde hoeveelheid goud en daarna volgens STOKES de deeltjesgrootte bepaald en de oorspronkelijke grootte berekend.

BÖRJESON <sup>51)</sup> gebruikte in alcohol verstoven zilver. Dispersoidanalytisch hebben zijn uitkomsten echter weinig waarde, gedeeltelijk reeds wegens de zeer geringe stabiliteit van zijn zilversol. Bij alkosolen van verschillende andere metalen, zooals b.v. Cd en Zn, was een dispersiteitsbepaling door vergulden echter wel mogelijk.

Van den anderen kant heeft ZSIGMONDY<sup>52)</sup> goud-amicronen ( $Au_p$ ) in een zilverhoudend reductiemengsel verzilverd, daarbij echter slechts op de kleur der gevormde solen lettend. Ook zilveramicronen kan men zoo laten aangroeien<sup>53)</sup>. Indien men echter probeert door gebruik van varieerende hoeveelheden kiemsol, solen met bepaalde deeltjesgrootte te verkrijgen, dan lukt dit niet: hoeveelheid kiemsol en uiteindelijk deeltjesaantal blijken niet evenredig te zijn.

Uitgaande van goudkiemen is men in staat beter gedefinieerde zilversolen te bereiden, hoewel dit bezwaar nog gedeeltelijk blijft bestaan. Uit een der tabellen van VOIGT<sup>53)</sup> volgt:

hoeveelheid $Au_p$ kiemsol	aantal deeltjes na verzilveren
0.1	$154.8 \times 10^6$
0.04	$115.3 \times 10^6$
0.02	$51.3 \times 10^6$

Voor de kwantitatieve dispersoidanalyse van zilversolen is de kiemmethode tot nog toe ongeschikt. Een der bezwaren schijnt hierbij de aanwezigheid van te veel vreemde bestanddeelen die voor de bereiding der kiemsolen noodig waren.

In de fotografie maakt men bij het versterken met fysieke ontwikkelaars eveneens gebruik van de kiemwerking van zilverdeeltjes die echter reeds zeer groot zijn (microscopisch zichtbaar)<sup>54)</sup>.

De vraag, in hoeverre hier spontane kiemvorming optreedt, schijnt niet onderzocht te zijn.

### C. DE DOOR ONS GEBRUIKTE METHODEN BIJ HET AgJ-SOL.

Het was ons doel, kwantitatief goede waarden voor de deeltjesaantallen te bepalen bij AgJ-solen, die uit verschillend sterk geconcentreerde uitgangso oplossingen bereid waren. Zeer waarschijnlijk zouden deze vrij sterk in grootte der deeltjes verschillen. De te gebruiken methode moest dus voor een ruim dispersiteitsgebied bruikbaar zijn.

Het meest belovend leek hiervoor de combinatie van een „kiemmethode” met ultramicroscopische of microscopische telling. Op 2 verschillende manieren hebben wij getracht een kiemmethode voor dit doel bruikbaar te maken.

- I. Door het te onderzoeken AgJ-sol als kiemsol te gebruiken in een reactiemengsel waarin nieuw AgJ gevormd werd;
- II. Door gebruik te maken van de kiemwerking van zilverdeeltjes, die zonder dispersiteitsverandering uit het AgJ gevormd waren, in een zilverhoudend reductiemengsel.

Een uitgesproken kiemwerking, zooals bij goud, is tot nu toe slechts bij metalen gevonden. Door de keuze van een geschikt reductiemiddel kan men de reactiesnelheid zóó instellen, dat de aanwezige kiemen juist al het nieuw gevormde metaal kunnen opvangen, voordat dit zich met



soortgelijke deeltjes vereenigt en een nieuwe kiem vormt. Toch is het niet a priori uitgesloten, dat ook niet-metalen kiemwerking kunnen vertoonen, dat de groeisnelheid der kiemen aanzienlijk grooter is dan de vormingssnelheid van nieuwe kiemen.

Het bleek ons zeer spoedig, dat op deze methode bij het AgJ-sol geen dispersoidanalyse te bouwen is, maar het bleek wel mogelijk op de tweede boven aangegeven manier ons doel te bereiken.

We zullen de resultaten volgens I gevonden wegens hun negatief karakter slechts in het kort aangeven, om dan uitvoeriger het uitwerken en de resultaten der tweede methode te bespreken.

#### I. *Kiemwerking bij AgJ-solen.*

De tellingen geschieden met een spleet-ultra-microscoop, door bepaling van het gemiddelde aantal deeltjes in een gegeven volume. Hiervoor begrensden wij het gezichtsveld met een oculair-diafragma volgens EHRLICH. Lengte en breedte werden met een oculair-micrometer gemeten, terwijl de diepte, die door de dikte van de lichtstraal gegeven is, na draaien der spleet om  $90^\circ$  bepaald werd. Voor deze inhoudsbepaling werd de cuvet met een geconcentreerd AgJ-sol gevuld. Wegens de onzekerheid die bij deze bepaling, door onscherpe begrenzing van de lichtstraal, nog altijd bestaat, hebben wij gedurende dit gedeelte van ons onderzoek de afmetingen van het gezichtsveld niet veranderd. In bepaalde tijdsafstanden werd het aantal zichtbare deeltjes geteld, bij solen, die wij zoodanig verdund hadden, dat er gemiddeld telkens 2 tot 3 deeltjes in het gezichtsveld

waren. Voor elke bepaling werd het gemiddelde uit minstens 200 tellingen genomen. Meestal maakten wij echter voor één bepaling van een sol twee verschillende verdunningen en verrichtten bij elke verdunning 200 tellingen, zoodat wij dus een gemiddelde uit tezamen 400 tellingen verkregen.

Verdere bijzonderheden over ultramicroscopische metingen vindt men in de colloïd-chemische handboeken<sup>55, 56</sup>).

Wij hebben bij onze metingen eveneens kunnen constateeren, dat het AgJ-sol sterk heterodispers is, een duidelijken amicronenkegel vertoont en dientengevolge zeer moeilijk en onnauwkeurig telbaar is.

Solen uit geconcentreerder uitgangsooplossingen bereid, bleken gemakkelijker te tellen, dan die uit meer verdunde.

De absolute waarden, die wij in dit gedeelte vonden zijn hier niet van belang; het was nu slechts onze bedoeling, na te gaan of AgJ een dispersoidanalytisch bruikbare kiemwerking bezit.

Wij hebben dit op een paar verschillende manieren getoetst.

a. Het duidelijkst blijkt de beteekenis der kiemwerking op de manier, die door ZSIGMONDY c.s.<sup>46</sup>) bij goud gebruikt werd, n.l. door de bepaling of er proportionaliteit bestaat tusschen de hoeveelheid gebruikt kiemsol bij groeiproeven en het uiteindelijk gevonden aantal deeltjes.

Een sol, dat door mengen van gelijke volume-hoeveelheden KJ-opl. (10,2 maeq) en AgNO<sub>3</sub>-opl. (10 maeq)\*) bereid was, werd als kiemsol gebruikt.

---

\*) Een Notatie zooals b.v. „10 + 11 sol”, die wij in het vervolg vaak zullen gebruiken, beteekent: een sol bereid door mengen van gelijke volume-hoeveelheden van een 10 millimolaire oplossing van AgNO<sub>3</sub> en een 11 millimolaire oplossing van K J.

Bij  $x$  c.c. kiemsol werd  
 $10-x$  c.c. gedestilleerd water,  
 2 c.c. KJ-opl. (16 maeq) en tenslotte  
 2 c.c.  $\text{AgNO}_3$ -opl. (15 maeq) gevoegd.

De telresultaten, alle op dezelfde verdunning herleid,  
 waren :

$x$	aantal deeltjes (som van 200 tellingen)
0	800 (alleen groeioplossing)
2	800
5	1400
10	2400

Het kiemsol zelf geeft hierbij een waarde van 134  
 (1 c.c. kiemsol + 13 c.c. gedestilleerd water).

Hoewel de waarden, die men additief uit de deeltjes-  
 aantallen in kiemsol en groeioplossing (resp. 134 en 800)  
 kan berekenen, niet heelemaal kloppen (telfouten kunnen  
 hiervoor nog aansprakelijk zijn) met de gevonden waar-  
 den, is er toch ook geen proportionaliteit met de daarbij  
 behorende hoeveelheden kiemsol. Er is hier geen sprake  
 van een bruikbare kiemwerking.

*b.* Bij 1 c.c. van een 10 + 11 sol werd

9 c.c. water  
 2 c.c. KJ-opl. (16 maeq) en tenslotte  
 2 c.c.  $\text{AgNO}_3$  (15 maeq) gevoegd.

Het nieuw gevormde sol bleek nog steeds amicronen te  
 bevatten, wat o.a. hieruit blijkt, dat het aantal ultra-  
 microscopisch zichtbare deeltjes binnen eenige dagen nog  
 merkbaar toenam.

Wij telden in dit sol :

na 1 uur	1290
1 dag	1266
2 dagen	1354
4 dagen	1626

Dispersoidanalytisch-effectief was hier de kiemwerking, indien aanwezig, zeker niet.

c. Wij hebben een 15 + 16 sol als kiemsol gebruikt en bij een constante hoeveelheid hiervan verschillende hoeveelheden groeioplossing gevoegd volgens dit schema:

- 1) 5 c.c. kiemsol + 1 c.c. KJ (10,2 maeq) tot 100 c.c.;  
10 c.c. hiervan + 10 c.c. AgNO<sub>3</sub> (0,1 maeq).
- 2) 5 c.c. kiemsol + 2 c.c. KJ (10,2 maeq) tot 100 c.c.;  
10 c.c. hiervan + 10 c.c. AgNO<sub>3</sub> (0,2 maeq).
- 3) 5 c.c. kiemsol + 10 c.c. KJ (10,2 maeq) tot 100 c.c.;  
10 c.c. hiervan + 10 c.c. AgNO<sub>3</sub> (1 maeq).
- 4) 5 c.c. kiemsol + 50 c.c. KJ (10,2 maeq) tot 100 c.c.;  
10 c.c. hiervan + 10 c.c. AgNO<sub>3</sub> (5 maeq).

Het aantal telbare deeltjes was, indien weer alles op dezelfde verdunning herleid wordt :

kiemsol		225
systeem 1		312
„ 2		296
„ 3		1800
„ 4		5300

Indien het kiemsol werkelijk de solvorming zou beheerschen, moesten deze getallen gelijk zijn (behalve bij het kiemsol zelf, dat door zijn amiconengehalte minder telbare deeltjes moet bevatten).

Bij volkomen afwezigheid van kiemwerking is een proportionaliteit tusschen sterkte der groeioplossingen en deeltjesaantal echter evenmin te verwachten, daar zooals wij later aan kunnen toonen uit geconcentreerde oplossingen grootere en daardoor „minder” deeltjes gevormd worden.

Een invloed op de uitkomsten kan hier tevens de oplossende werking van KJ op AgJ hebben.

*d.* Wij hebben tenslotte een amicronisch kiemsol bereid, doordat wij een 10 + 11 sol dat door electro-decantatie gezuiverd was, door een membraanfilter „feinst” filtreerden. Dit ultrafiltraat vertoonde in de microscoop nog een amicronenkegel, maar zeer weinig telbare deeltjes.

Wij maakten solen uit:

- 1) 10 c.c. amicronisch kiemsol + 1 c.c. KJ (16 maeq)  
+ 1 c.c. AgNO<sub>3</sub> (15 maeq)
- 2) 1 c.c. kiemsol + 9 c.c. water + 1 c.c. KJ (16 maeq)  
+ 1 c.c. AgNO<sub>3</sub> (15 maeq)
- 3) 10 c.c. water + 1 c.c. KJ (16 maeq)  
+ 1 c.c. AgNO<sub>3</sub> (15 maeq)

In geen der drie solen waren behoorlijke tellingen te doen. Op een verlichten achtergrond namen wij zeer veel deeltjes waar, net op de grens van zichtbaarheid, die door een zeer heftige Brownsche beweging snel in het gezichtsveld verschenen en weer verdwenen.

Het ultramicroscopische beeld was in alle drie gevallen ongeveer gelijk, zoodat er dus weinig of geen kiemwerking in het spel kon zijn.

Hoewel door onze proeven niet bewezen is, dat elke kiemwerking bij het AgJ ontbreekt, mogen wij er toch

uit concludeeren, dat een kwantitatieve dispersoidanalyse op deze wijze niet mogelijk is.

## II. *Kiemwerking bij uit AgJ gevormde zilverdeeltjes.*

### a. Kwalitatief onderzoek.

Na het mislukken der onder I beschreven methoden was het nu ons doel, de deeltjes uit het AgJ-sol zonder verandering van aantal tot zilver te reduceeren en deze zilverdeeltjes vervolgens tot telbare grootte te doen aangroeien.

Daar het, zooals te verwachten was, in eenige proeven duidelijk bleek, dat het AgJ-sol bij reductie met de hier in aanmerking komende reductiemiddelen zijn stabiliteit verliest en het deeltjesaantal verandert, was het noodig het sol vóór reductie te stabiliseeren. Aangezien het bovendien noodzakelijk leek, vóór vergrooting der gevormde zilverdeeltjes deze van reagentia en reactieproducten te reinigen, lag het voor de hand, de solen (na geschikte verdunning) in gelatine op glazen platen uit te gieten en na vastworden en indrogen van dit mengsel, de noodzakelijke reacties uit te voeren.

In principe was het daardoor dus mogelijk, zonder verandering van deeltjesaantal door vlokking, het zilverjodide te reduceeren en na uitwasschen der plaat de zilverdeeltjes te laten aangroeien. Voor deze processen zijn reeds tal van werkwijzen in de fotografie bekend.

Wij moesten echter, verschillend met het in de fotografie nagestreefde doel, trachten deze processen kwantitatief te doen verlopen. Geen deeltje mocht verdwijnen of onvoldoende vergroot worden, geen deeltje mocht erbij komen.

De grootte der deeltjes zou hierbij wel invloed kunnen uitoefenen. Terwijl in normaalgevoelige fotografische platen de kantlengte van de zilverhalogenide deeltjes (indien als kubus beschouwd) minstens  $0,2 \mu$  is ( $0,2$ — $0,5 \mu$  bij positief-emulsies en  $0,2$ — $5 \mu$  bij negatief-emulsies), gaven ultramicroscopische metingen voor normale solen ( $10 + 11$ ), waarden van ongeveer  $50 m\mu$ .

Voor sommige te onderzoeken systemen waren kleinere waarden te verwachten.

Daar speciaal voor het groeien der Ag-deeltjes de massa van belang moest zijn, was het mogelijk, dat dit nog wel complicaties zou geven. (De spontane kiemvorming zou bijv. te sterk kunnen worden, daar men de deeltjes om ze zichtbaar te maken aanzienlijk moest doen aangroeien).

Het bleek noodig, het geheele proces kwalitatief te bestudeeren en stuk voor stuk de verschillende manipulaties en werkmethodes op haar deugdelijkheid voor het beoogde doel te toetsen.

Een kwantitatief onderzoek zou pas dan waarde hebben, wanneer het gelukte gave, met gelatine bedekte platen te verkrijgen, waarop telbare deeltjes aanwezig waren. Deze deeltjes moesten van zoodanige grootte zijn, dat men ze in de ultramicroscoop, of wat reeds spoedig noodzakelijk bleek, in de microscoop kon tellen. Blanco-platen, d. w. z. platen met dezelfde gelatine, echter zonder AgJ, mochten na gelijke behandeling geen of zeer weinig van zulke deeltjes bevatten.

Voor het reduceeren van zilverhalogeniden zijn in de fotografie tal van ontwikkelaars bekend. REINDERS<sup>57)</sup> vond, dat een normaal belichte fotografische plaat slechts dan door een ijzeroxalaat-ontwikkelaar ontwikkeld

wordt, wanneer de reductiepotentiaal van den ontwikkelbaar ( $E_{\text{Ox./Red.}}$ ) tenminste 70 mV onder de zilverpotentiaal ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ ) in de oplossing ligt. Hij verklaart dit uit de grootere oplosbaarheid der zilverkiemen in het latente beeld. Deze zou ongeveer 25 maal zoo groot zijn als de normale oplosbaarheid van groote zilverdeeltjes. REINDERS en zijn medewerkers <sup>58, 59</sup>) vonden, dat zulke zilverkiemen uit aggregaten van 4 of 5 deeltjes bestaan. Een zelfde potentiaal-verschil tusschen zilverpotentiaal en reductiepotentiaal ( $\Delta E$ ) vonden EVANS en HANSON <sup>60</sup>) voor het reduceeren met organische ontwikkelaars noodzakelijk.

Het is ook bekend, dat negatief geladen zilverhalogeniden, die in afwezigheid van beschermende colloïden ontstonden, na belichting op normale wijze met organische reductiemiddelen reageeren. Dit gebeurt ook, indien zij naderhand weer met gelatine gemengd worden <sup>61</sup>).

Een normale fotografische ontwikkelaar zal dus alle aanwezige halogenide-deeltjes moeten reduceeren. Bijzonderheden over zilver- en reductiepotentiaal vindt men in de publicaties van REINDERS en van EVANS en HANSON.

Een reeks voorschriften voor het laten aangroeien van zilverdeeltjes heeft men in de recepten van physische ontwikkelaars, die eveneens voor fotografische doeleinden gebruikt worden.

Een physische ontwikkelaar bestaat altijd uit een oplossing van een zilverzout en een reductiemiddel. Deze moeten zoo op elkaar afgestemd zijn, dat zilverafscheiding slechts daar optreedt, waar reeds een zilverdeeltje als aantrekkende kiem aanwezig is en de oververzadiging aan zilver opheft. Op deze kiem slaat het nieuw gevormde zilver dan neer.



Het reactiemechanisme bij fysische ontwikkeling is in principe gelijk aan dat bij normale, chemische ontwikkeling. In beide gevallen slaat zilver op aanwezige kiemen neer. Bij normaal ontwikkelen wordt het zilver uit het halogenide (het deeltje of de verzadigde oplossing rondom het deeltje) in de gevoelige laag zelf afgescheiden. Bij fysisch ontwikkelen geschiedt dit uit een toegevoegde zilveroplossing. Het verschil tusschen zilver- en reductie-potentiaal bepaalt dus weer, of er zilver gevormd wordt of niet. De snelheid van reductie is er eveneens van afhankelijk, terwijl de kans op spontane kiemvorming toeneemt met grooter worden van  $\Delta E$ . Deze waarde moet men dus zoo laag mogelijk houden, hetgeen eensdeels nagestreefd wordt door het zilverzout in complexen vorm te gebruiken (toevoeging van sulfiet, thiosulfaat, rhodanide), anderzijds door keuze van zwakke reductie-middelen (b.v. p. phenyleendiamine), of werken in zuur milieu.

Als een mechanisch middel om kiemvorming te vermijden gebruikt men ook gelatine of Arabische gom.

Wij zullen de samenstelling van een paar fysische ontwikkelaars aangeven.

I. De bekendste fysische ontwikkelaar is wel die van LUPPO-CRAMER<sup>62</sup>).

Hierbij wordt bij een oplossing van

10 g citroenzuur

5 g metol

10 c.c. 20% oplossing van Arabische gom in

240 c.c. water

kort voor het gebruik 2 c.c. van een 10%  $\text{AgNO}_3$ -oplossing gevoegd.

De fotografische platen worden hierin gebaad.

Naast Ag-zout en reductiemiddel wordt nog citroenzuur en Arabische gom gebruikt, beide zooals gezegd met het doel spontane kiemvorming te belemmeren.

II. SCHEFFERS <sup>63)</sup> beschrijft een ander systeem. Hij gebruikt 4 verschillende oplossingen:

- Opl. A. 10 g  $\text{AgNO}_3$  in 100 c.c. water
- B. 1 g metol in 100 c.c. water
- C. een verzadigde natriumsulfiet-oplossing
- D. 30 gr.  $\text{NH}_4\text{CNS}$  in 150 c.c. water.

Voor gebruik wordt gemengd

- 2 c.c. A
- 15 c.c. B
- 13 c.c. C
- 25 c.c. D.

Ammonium rhodanide geeft met Ag complexverbindingen.

III. Recept van LUMIÈRE en SEYEWETZ <sup>64)</sup>

- Opl. A. 180 g watervrij  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
7.5 g  $\text{AgNO}_3$   
1000 g water.
- Opl. B. 20 g watervrij  $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
20 g p. phenyleendiamine  
1000 g water.

Voor het gebruik worden 5 deelen A met 1 deel B gemengd.

In p. phenyleendiamine hebben wij het voorbeeld van een zwak reductiemiddel.

IV. REINDERS en HAMBURGER<sup>58)</sup> hebben zilver spiegels (dus zonder gelatine) vergroot, doordat zij bij

- 100 c.c. van een oplossing waarin
  - 1.5 % hydrochinon en
  - 0.2 % Arabische gom
- 2 c.c. van een 0.25 %  $\text{AgNO}_3$ -oplossing voegden.

V. A. F. ODELL<sup>65)</sup> geeft een recept, waardoor het mogelijk is ook zonder fixeeren de fotografische plaat fysisch te ontwikkelen.

- Opl. A. 80 g thio  
 30 g watervrij natriumsulfiet  
 8 g  $\text{AgNO}_3$   
 500 c.c. water

B. 0.23 g amidol in 60 c.c. water.

Voor gebruik mengt men

- 30 deelen A
- 30 deelen water en
- 60 deelen B.

Toen wij met ons onderzoek begonnen, waren er geen waarden van  $\Delta E$  bekend, zoodat niet te voorspellen was, welk recept de beste resultaten zou geven. Een practisch onderzoek moest dit uitwijzen. Wij kwamen uiteindelijk tot het gebruik van een fysischen ontwikkelaar op de basis van die van ODELL.

Kort geleden, na afsluiting onzer experimenten, verscheen een publicatie van REINDERS en BEUKERS<sup>66)</sup> met de bepaling der zilver- en reductiepotentialen van verschillende fysische ontwikkelaars. Hieruit blijkt, dat die volgens ODELL de laagste  $\Delta E$  (100 m V) bezit.

Bij al deze methoden wordt Ag op Ag neergeslagen.

Zooals boven reeds gezegd, heeft Ag echter ook kiemwerking t.o.v. andere metalen die isomorph kunnen kristalliseeren. Wij denken hierbij natuurlijk in de eerste plaats aan het goud, waar de kiemmethoden immers zeer precies uitgewerkt zijn en ook voor kwantitatieve doeleinden zijn gebruikt.

Wij hebben in den loop van ons onderzoek gewerkt met de methoden van LÜPPO-CRAMER, REINDERS en HAMBURGER, LUMIÈRE en SEYEWETZ en van ODELL. Daarnaast hebben wij eenige experimenten met goudvergrootingen gedaan, die wij echter, daar zij zonder resultaat waren en geen algemeene conclusie rechtvaardigen, verder niet zullen bespreken.

De vraag, of wij de Ag-kiemen slechts tot ultramicroscopische dimensies behoeften te brengen, was zeer eenvoudig te beantwoorden. Wij lieten een gelatine-oplossing op zorgvuldig gereinigd glas stollen en indrogen. Werd deze gelatinelaag ultramicroscopisch met een kardioidsysteem bekeken, dan bleken daarin ontelbaar veel lichtende deeltjes aanwezig. Hetzelfde beeld gaf een gelatineplaat, die gestold, echter nog niet ingedroogd was. Er kon geen sprake van zijn, in een ultramicroscopisch zoo ongunstig milieu nog andere deeltjes kwantitatief te bepalen.

Het was dus noodig, de deeltjes zóó sterk te laten groeien, dat zij in de microscoop zichtbaar werden. In de microscoop bekeken, bleken de gelatineplaatjes zeer weinig verontreinigende deeltjes te bevatten.

De moeilijkheden, die wij ondervonden, kunnen wij het best laten zien door de beschrijving van onze eerste poging om het voorgestelde doel te bereiken.

Bij een 4 % warme gelatine-oplossing, die door normaal filtreerpapier gefiltreerd was (voor technisch bereide, snelle fotografische platen gebruikt men een 5—7 % gelatine-oplossing) werd een weinig AgJ-sol gevoegd. Ongeveer 1 c.c. hiervan werd uitgegoten op een object-glaasje van 87 × 36 mm, waarbij met een stukje paraffine langs den rand was gewreven, om het afloopen der gelatine te belemmeren. Op een gelijk plaatje werd dezelfde gelatine zonder AgJ uitgegoten.

Het vloeien en zich gelijkmatig verdeelen van de gelatine verliep niet al te vlot. Op een spiegelglazen plaat, die precies waterpas lag, stonde de gelatine spoedig. Gedurende twee uur lieten wij een verwarmden en gefiltreerden luchtstroom over het plaatje heen strijken, waardoor de gelatine spoedig indroogde. Hierna werden de plaatjes gedurende 10 minuten „ontwikkeld” in een oplossing bestaande uit:

10 g hydrochinon,  
60 g waterhoudend natriumsulfiet,  
100 c.c. NaOH (0.1 N.),  
gedestilleerd water ad 1 l.

De plaatjes werden gedurende 1 uur in vaak ververscht leidingwater en tenslotte in gedestilleerd water uitgewasschen. Daarna gedurende 5 minuten gelegd in een oplossing, die even tevoren volgens het recept van LÜPPO-CRAMER bereid was. Bijna oogenblikkelijk werd de oplossing bruin, vervolgens troebel en er begon zilver te precipiteeren. De plaatjes werden vervolgens weer in telkens ververscht water gebracht. Reeds spoedig begon de gelatine, die bij normale en blanco-platen zwart-bruin was, los te laten. Reduceeren, uitwasschen en physisch

ontwikkelen geschiedde in een vlak glazen bakje zooals dit door fotografen gebruikt wordt.

Onder de microscoop bekeken bleken de gelatine-restjes, die nog op het glas zaten, zoowel bij de normale als bij de blanco-plaat vol deeltjes te zitten. Deze waren gedeeltelijk rond, gedeeltelijk zeer mooi zeshoekig.

Hieruit onze conclusie trekkend, kunnen wij de eischen, waaraan voorloopig voldaan moest worden, als volgt samenvatten:

- I. De gelatine moet gemakkelijk homogeen op de glazen plaatjes te verdeelen zijn.
- II. Bij de noodzakelijke bewerkingen moet de gelatine intact blijven.
- III. De physische ontwikkelaar moet zoodanig zijn, dat, terwijl de normale platen natuurlijk zichtbare deeltjes verkrijgen, de blanco-platen vrij van deeltjes blijven.

Bij voorkeur moet gedurende het groeiproces de oplossing helder blijven.

Met uitzondering van punt III behoeven wij in dit kwalitatieve gedeelte niet al te uitvoerig te zijn, daar al de resultaten bij de kwantitatieve bestudeering herzien moesten worden.

Om een beter *vloeien* der gelatine op glas te krijgen, gingen wij al spoedig over tot het gebruik van een 1.5 % gelatine-oplossing.

Bij onze proeven gebruikten wij een fotografische gelatine van de Lijm- en Gelatinefabriek te Delft (fabriecagenummer 9096).

Wij hebben in verband met deze kwestie echter nog drie andere soorten onderzocht, en wel een bacteriologische gelatine, een met azijnzuur ontaschte soort en een kwaliteit voor normaal colloïdchemisch werk, zooals gewoonlijk gebruikt op het VAN 'T HOFF-Laboratorium. Tevens probeerden wij een beter resultaat te verkrijgen door verlaging der oppervlakte-spanning met amyralcohol of saponine; ook goten wij op voorgewarmd glas.

De drie genoemde gelatine-soorten gaven geen beter resultaat dan 9096; de ontaschte gelatine trok zelfs merkbaar sterker van den rand terug; toevoeging van amyralcohol of saponine in verschillende concentraties gaf geen zichtbare verbetering.

Toch was het resultaat bij gebruik van een 1.5 % oplossing van 9096 op zorgvuldig gereinigd glas voldoende voor verdere proeven met physische ontwikkelaars.

De gebruikte glazen plaatjes werden gedurende eenige uren op het waterbad in een chroomzuur-zwavelzuurmengsel verwarmd. Indien zij al eens gebruikt waren, werd eerst in warm verdund salpeterzuur al het zilver verwijderd. Vervolgens werd met warm gedestilleerd water afgespoeld en, na achtereenvolgens dompelen in alcohol en aether, aan de lucht gedroogd. Bij deze manipulaties stonden zij op glazen „rekjes”, die aan een opstaand staafje in beker glazen met de verschillende vloeistoffen gedompeld werden en behoeften daarom niet met de vingers aangeraakt te worden. Na droging werden zij op een spiegelglazen plaat gelegd en werd een hoeveelheid gelatine van ongeveer 40° C. erop gepipetteerd.

Door op en neer bewegen van de verschillende kanten der plaat werd de gelatine zoo gelijkmatig mogelijk verdeeld. Het insmeren der randen met paraffine werd

spoedig achterwege gelaten, daar een wegloopen der gelatine over den rand slechts sporadisch optrad.

Integendeel had de gelatine altijd de neiging van den rand terug te trekken, ook indien zij deze in het begin eerst bedekt had.

Om bij de lagere gelatine-concentratie spoedige stolling te verkrijgen, werden de plaatjes direct na gieten in een ijskist gelegd, op een glasplaat die precies horizontaal lag.

Na stolling lieten wij de gelatine boven calciumchloride of phosphorpentoxyde bij kamertemperatuur indrogen, daar het gebleken was, dat bij gebruik van ons warmeluchttoestel nog stofdeeltjes op de gelatine terechtkwamen.

Deze platen moesten nu *versterkt*, gehard worden. Volgens EDER verkrijgt men een hardere gelatine, indien men 3 c.c. van een chroom-aluinoplossing (1 : 50) aan één liter fotografische emulsie toevoegt. Tevens geeft hij aan, dat men negatief-filmen kan harden door ze gedurende 2 minuten in een formaldehyde-bad (50 c.c. 40 % formaldehyde in 10 liter water) te leggen<sup>67</sup>).

Beide methoden hebben wij geprobeerd. Wij goten platen met gelatine, die 0.2 % chroomaluin bevatte, en waaraan al of niet AgJ toegevoegd was. De platen werden behandeld zooals beschreven. Wij moeten nog opmerken, dat wij reeds na de eerste proef alle plaatjes met de gelatine naar beneden in den physischen ontwikkelaar plaatsten, opdat zij niet door bezinkende zilverdeeltjes verontreinigd zouden worden. In het begin werden zij eenvoudig over de richeltjes in het ontwikkelbakje gelegd, zoodat er in elk geval nog vlocistof onder de gelatine aanwezig was.

Na afloop van de proef bleek de gelatine inderdaad nog beter op het glas te zitten, hoewel niet heelemaal volmaakt.



Microscopisch bekken bevatten normale en blanco-platen zeer veel deeltjes; de algemeene indruk over het groei-effect was niet minder dan bij de eerste proef.

Een reeks gelatineplaten (zonder chromaluin) werd gedurende 10 minuten gebaad in formaldehyde-oplossingen van verschillende sterkte, langdurig uitgewasschen, dan normaal gereduceerd; vervolgens een tweede maal uitgewasschen, en na physisch ontwikkelen een derde maal uitgewasschen. Een 3.5 % oplossing van formol bleek de gelatine voldoende te versterken.

Het microscopisch beeld was niet slechter dan anders.

Wij hebben daarom bij alle volgende kwalitatieve proeven vóór reduceeren 10 minuten gehard in een 3.5 % formaldehyde-oplossing en daarna minstens 1 uur lang in herhaaldelijk vernieuwd water uitgewasschen.

Werkelijke storingen door loslaten der gelatine traden hierbij niet meer op.

#### PHYSISCH ONTWIKKELEN VOLGENS LÜPPO-CRAMER.

De hiertoe dienende oplossingen maakten wij met gedestilleerd water. Indien wij de plaatjes, die op de aangegeven wijze gegoten, gehard, ontwikkeld en uitgewasschen waren, in den normalen LÜPPO-CRAMER ontwikkelaar brachten (de glazen ontwikkelschaaltjes werden altijd vooraf met warm salpeterzuur van eventueel aanwezige zilverdeeltjes bevrijd), kregen wij, zooals voor de eerste proef beschreven is, sterke zilverafscheiding in de oplossing en zilverafzetting, zoowel bij de normale als bij de blanco-platen.

Wij hebben nu in een groote reeks proeven getracht deze hinderlijke spontane kiemvorming te verminderen

1. door zonder verandering van het normale recept de omstandigheden bij het aangroeien te varieeren;
2. door wijzigingen in het oorspronkelijke recept;
3. door combinatie van 1 en 2.

De resultaten werden microscopisch, meestal bij 400-voudige vergrooting beoordeeld.

ad 1. Wij hebben den inwerkingsduur van den physischen ontwikkelaar gevarieerd, deze bij daglicht, in het donker en bij bestraling met een kwiklamp laten inwerken, en het preparaat bij verschillende temperatuur laten aangroeien.

ad 2. Wij voegden wisselende hoeveelheden zilvernitraat toe aan de normale metol-oplossing, of voegden, met zeer weinig zilvernitraat beginnend, in zekere tijdsafstanden telkens kleine porties toe,

verminderden de concentratie van den volledigen physischen ontwikkelaar,

gingen na, welk effect een verandering van het citroenzuurgehalte had.

Het was inderdaad mogelijk de spontane kiemvorming meer of minder sterk te onderdrukken (verdundere oplossingen, ijскоeling, donker), echter werd dan doorgaans de groeisnelheid der aanwezige kiemen ook kleiner. Het verschil tusschen normale en blanco-platen werd daardoor wel grooter. Wilde men echter op deze wijze werkelijk bevredigende blanco-platen verkrijgen, dan kreeg men ook op de kiemhoudende platen, zelfs nadat zij dagenlang in zulk een groeioplossing geweest waren, geen telbare deeltjes.

De beste resultaten verkregen wij hierbij met een heel zwakken physischen ontwikkelaar, waarbij het citroenzuur ontbrak en de concentratie van metol en Arabische gom  $\frac{2}{5}$  en die van het zilvernitraat slechts  $\frac{2}{25}$  van de door LÜPPO-CRAMER aangegeven waarde had. Werden de plaatjes in zulk een bad bij kamertemperatuur gedurende 18 uur en in donker gebaad, dan bevatten de normale platen zeer veel deeltjes (wel zeer klein en onduidelijk en daardoor moeilijk telbaar), in elk geval veel meer dan de blanco-platen, waarin zich een aantal deeltjes bevond dat nog altijd ca. 20 % van dat in de normale platen bedroeg.

Voor kwantitatieve doeleinden was dit resultaat onvoldoende.

Uit al onze proeven bleek, dat bij den physischen ontwikkelaar volgens LÜPPO-CRAMER en ontwikkelaars, die hiervan afgeleid werden, de spontane kiemvorming een te groote rol speelt, indien wij zilverdeeltjes van ultra- en amicroscopische dimensies, tot microscopische grootte willen doen aangroeien. Zulke ontwikkelaars waren voor ons doel dus onbruikbaar.

De physische ontwikkelaars volgens REINDERS-HAMBURGER en LUMIÈRE-SEYEWETZ bleken in de practijk hetzelfde bezwaar op te leveren. Daar de resultaten volgens de methode van ODELL, die wij tegelijkertijd onderzochten, gunstiger leken, hebben wij ons spoedig tot deze bepaald.

#### PHYSISCH ONTWIKKELEN VOLGENS ODELL.

De vereischte zilveroplossing maakten wij aldus, dat wij 6.4 g zilvernitraat in 220 c.c. gedestilleerd water

langzaam onder schudden goten in een oplossing van 64 g thio in 80 c.c. water. Hierbij werd dan 48 g natrium-sulfiet pro foto, opgelost in 100 c.c. water, gevoegd. De verkregen oplossing werd in het donker door S & S filtreerpapier 575 gefiltreerd en aansluitend gebruikt, zonder nog aan het licht geweest te zijn.

ODELL zelf voegt het opgeloste zilvernitraat aan een gemengde sulfiet-thiosulfaat-oplossing toe en gaat uit van watervrij sulfiet.

Daar wij nooit een verschil in werking constateerden en op onze manier iets sneller konden werken, hebben wij altijd op de aangegeven manier gewerkt.

Indien men precies volgens het ODELL-recept laat aangroeien in een mengsel van:

- 30 c.c. zilveroplossing
- 30 c.c. water
- 60 c.c. oplossing waarin 0.23 g amidol,

krijgt men dezelfde moeilijkheid, dat de spontane kiemvorming te groot is. (Het zilverneerslag dat zich hier vormt is meestal lichter van kleur dan bij LÜPPO-CRAMER) Toch krijgt men tusschen zilverhoudende en blanco-platen een grooter verschil dan bij de niet-gemodificeerde boven beschreven methoden. Natuurlijk hebben wij getracht door gelijksoortige veranderingen dichter bij ons doel te komen. Ijskoeling, werken in het donker en concentratieverlaging gaven weer, door verzwakking van het reduceerend vermogen, verbetering. Ditzelfde kon ook bereikt worden door het zeer sterk reduceerende amidol door een zwakkeren organischen ontwikkelaar te vervangen.

Bij onveranderde zilveroplossing kregen wij met verschillende ontwikkelaars (dezelfde hoeveelheden als in

het oorspronkelijke recept van ODELL) in het donker de navolgende resultaten:

Reductiemiddel:	tijd van aangroeien in dagen:	resultaat:
hydrochinon	3	platen bruin en beslagen; gelatine losgelaten.
pyrogallol	4	gelatine bruin gekleurd en van glas losgelaten.
metol	4	gelatine intact, licht beslagen; groot verschil met blanco platen; oplossing helder.
p. phenyleendiamine	8	gelatine intact; zeer weinig deeltjes op de plaat; geen verschil met blanco.
glycocol	14	gelatine intact; zeer veel, voor telling te onduidelijke deeltjes op de plaat; in blanco vrij veel verontreinigingen.

Het gunstigste beeld vertoonde metol.

In combinatie met de door ODELL aangegeven complexe zilveroplossing, was de spontane kiemvorming zeer klein, terwijl het reduceerend vermogen bij aanwezigheid

van zilverkiemen blijkbaar toch voldoende groot was om binnen redelijken tijd hierop zilverafscheiding teweeg te brengen.

Door toevoeging van verschillende hoeveelheden loog konden wij den groeitijd naar believen varieeren en bijv. in een 0.1 normalen NaOH-oplossing tot op 1 uur terugbrengen. In het algemeen gaf dit echter weer slechtere uitkomsten.

Hoewel de groeioplossing na 4 dagen nog practisch helder was (op den bodem van het ontwikkelvat was wel meestal een dunne grijze sluier van gesedimenteerde zilverdeeltjes), vertoonden de blanco-platen nog altijd een licht zilverbeslag op de gelatine en een vrij groot aantal deeltjes erin. Men kon dit wijten aan verontreinigingen, die op het glas en in de gelatine eveneens als kiemen konden werken.

Wij hebben de objectglaasjes op verschillende manieren gereinigd. Na verwijdering van eventueel nog aanwezig zilver in salpeterzuur, ontvetten in chroomzuur en goed naspoelen werden zij:

1. bij 105° in een droogstoof gedroogd;
2. gedompeld in alcohol, dan in aether en aan de lucht gedroogd;
3. in gedestilleerd water tot koken toe verhit en in een stofvrije ruimte naast calciumchloride gedroogd;
4. gedompeld in alcohol en overgoten met collodium. Na droging werd het collodiumvlies eraf getrokken en direct de gelatine op het glas gegoten.

De verschillen, die wij vonden waren gering. Dat het glas toch een zeer grooten invloed heeft op de kwaliteit der blanco-platen is ons later gebleken.

Wij reinigden het glas nu meestal volgens 3.

Voor het maken der gelatine-oplossingen werd dubbel-gedestilleerd water gebruikt. De gelatine werd ongeveer 1 uur daarin geweekt, dan in een waterbad beneden 70° C. opgelost.

Wij hebben op verschillende manieren gefiltreerd, n.l. door:

kwalitatief filtreerpapier,  
 een speciaal papier voor gelatine van DUMAS,  
 SCHLEICHER & SCHÜLL-papier 602 en 575,  
 Jena-filterkroes G 4 en  
 membraanfilter.

Bij het afzuigen door een membraanfilter kreeg men practisch zuiver water,

met S & S 575 kreeg men het minst verontreinigingen.

Wij hebben daarom hierna altijd tweemaal achter elkaar door een dubbel filter 575 gezuiverd.

De drie andere, vroeger genoemde gelatinesoorten, werden nu nogmaals met 9096 vergeleken op een eventueel verschil in kiemwerking. Dit werd niet gevonden.

Wij hebben nog getracht de somtijds optredende afzetting van zilverdeeltjes op het gelatine-oppervlak te vermijden, door de plaatjes voor de physische ontwikkeling in cellophaan in te pakken; echter bleek zich juist in het cellophaan en tusschen dit en de gelatine veel zilver te vormen.

Tenslotte bleek het een afdoend middel, na uitwassen in gedestilleerd water, onder de waterkraan zeer licht met den vinger over de gelatine strijkend, de zilverafzetting af te vegen. Deze bleek er zeer los op te zitten. Bij voorzichtig werken werd de gelatine niet beschadigd.

De aldus verkregen resultaten rechtvaardigden een meer kwantitatieve voortzetting van dit onderzoek.

*b.* Kwantitatief onderzoek.

Wij waren erin geslaagd een fysieke ontwikkelaar samen te stellen, waarmede het mogelijk was op gelatineplaten met kleine zilverdeeltjes een aangroei tot microscopische dimensies te bewerken. Het aantal spontaan gevormde deeltjes bleef daarbij binnen redelijke, voor correctie vatbare grenzen. Wij moesten nu nagaan, in hoeverre dit proces kwantitatief verliep en reproduceerbare waarden gaf. Wij gebruikten hierbij in hoofdzaak een sol, dat 5 mMol AgJ en 0,5 mMol KJ per liter bevatte.

BEREIDING DER AGJ-SOLEN.

Onze solen werden altijd op dezelfde manier bereid. De oplossingen van KJ en AgNO<sub>3</sub> waren met dubbelgedestilleerd water bereid \*). Met de precisiepipet, zoals beschreven door KRUYT en VAN DER WILLIGEN<sup>68</sup>), werden gelijke hoeveelheden (ongeveer 10 c.c.) van beide afgemeten in Jena-bekerglazen van 100 c.c., die met chroomzuur gereinigd, uitgestoomd en in een droogstoof gedroogd waren.

Deze glazen met inhoud werden gedurende 10 minuten in een thermostaat van 20° C. gehangen. Dan werd gemengd, door snel het AgNO<sub>3</sub> in het KJ te gieten en dan de vloeistof over en weer te schenken, in totaal 5 maal, dus tot het sol voor den derden keer in het KJ-bekerglas was. Dit werd gedurende 1 uur op 20° C. gehouden en de oplossing werd dan direct verdund, tenzij

\*) KJ en AgNO<sub>3</sub> waren p.a. preparaten van Merck. KJ werd, na fijnstampen in een agaten mortier, op 120° gedroogd.



anders opgegeven met dubbelgedestilleerd water, en ten slotte met gelatine-oplossing. Het verdunnen met water geschiedde nog in de donkere kamer bij zwak rood licht. De daarop volgende manipulaties gebeurden bij daglicht.

#### HET GIETEN DER PLATEN.

Wij gebruikten nu grootere platen van  $10 \times 10$  cm om gietschommelingen zoo klein mogelijk te houden; daar wij „Einkornschichten” van zilver noodig hadden, mocht er immers maar weinig gelatine uitgegoten worden. De platen waren van spiegelglas; bij het uitzoeken daarvan was erop gelet, dat de dikteverschillen zoo gering mogelijk waren.

Daar de nauwkeurigheid der methode toeneemt met het gebruik van sterkere objectieven in de microscoop (men kan dan de AgJ-concentratie op de plaat opvoeren, waardoor de invloed der blanco-verontreinigingen geringer wordt), telden wij met een olie-immersie. Een hiervoor goede filmdikte verkregen wij door ongeveer 2 c.c. 1,1 % gelatine op de platen uit te gieten.

Het afmeten der gelatine-oplossing geschiedde in een pipet met Staspunt en (aan den bovenkant) een capillair met maatstreep, het geheel tot even boven de punt omgeven door een watermantel. Hierdoorheen werd water uit een thermostaat van  $35^{\circ}$  C. gepompt.

Deze pipet werd op dezelfde manier gebruikt als de pipet die voor de solbereiding diende. De oplossing die erin opgezogen werd, was van te voren reeds op een temperatuur van  $35^{\circ}$  C. gebracht.

Na stopzetten van den pompmotor lieten wij de oplossing, even boven het glas, vrij uitloopen. Door voorzichtig op en neer bewegen van de grootere spiegelglas-

plaat, waarop het glasplaatje lag, werd de gelatine gelijkmatig verdeeld. Direct daarop werd het plaatje in de ijskist gelegd, om de gelatine te laten stollen. De ijskist was met een mengsel van ijs en KCl gevuld, om een zoo kort mogelijken tijd te geven voor het terugtrekken der gelatine. Bij een mengsel van ijs en NaCl, dat wij aanvankelijk gebruikten, werd de gelatine herhaaldelijk onbruikbaar, doordat er zich ijskristallen vormden.

Naast een zekere handigheid bij het gelijkmatig verdeelen der gelatine is een onberispelijke reiniging van het glas een eerste vereischte. Daar na de beschreven reiniging met chroomzuur nog heel vaak moeilijkheden optraden — door de kleine hoeveelheid gelatine waren de omstandigheden voor het vormen van een gelijkmatige laag veel ongunstiger —, hebben wij de in het kwalitatieve gedeelte beschreven proeven nog verder uitgebreid. O.a. hebben wij in plaats van saponine een speciaal voor fotografische emulsies aangeprezen Na-cholzuur-verbinding (Alborit) geprobeerd, echter zonder tastbare resultaten. Een ook in de praktijk wel gebruikte tusschenlaag van Na-waterglass gaf andere bezwaren.

Wij hebben nog geprobeerd, het glas met andere middelen zooals alcoholische loog, salpeterzuur en fluorwaterstofzuur te reinigen, echter zonder verbetering. Tenslotte bleek het in acht nemen van een kleinigheid bij de reiniging met chroomzuur de kwestie op te lossen.

Zooals gezegd, werden de platen na afspoelen van het chroomzuur, in een bekeerglas met gedestilleerd water gebracht en dit tot koken toe verhit. Dit bepaalde bekeerglas werd vóór elk gebruik met chroomzuur ontvet, en wel met meer chroomzuur dan er later water in kwam; nooit was het echter tot den rand gevuld geweest. Zoodra

wij bekerglazen gebruikten, die eerst een week tot den rand toe met chroomzuur gevuld waren geweest, was de vloeiing op het glas goed. Het chroomzuur waarin wij de plaatjes ontvetten, werd zeer vaak vernieuwd. De neiging der gelatine om van de randen terug te trekken bleef echter bestaan. Indien men vóór het brengen der plaatjes in de ijskist de gelatine met een platinanaald naar de randen toetrok en deze daardoor beter bevochtigde, werd dit zeer verbeterd. Gelatineverlies trad hierbij niet op.

Wij vermelden hierbij tenslotte nog de ijking der pipet. Daar de definitieve verdunning zóó plaats vond, dat 2.5 c.c. sol (alreeds verdund) in een maatkolfje tot 50 c.c. met 1.1 % gelatine aangevuld werd, hebben wij den inhoud der pipet en dien van de maatkolfjes, met eenzelfde 1.1 % gelatine-oplossing geijkt.

Uit de pipet vloeide: 1.9402 g  
 1.9460 „  
 1.9453 „  
 gem. 1.9438 g

De 3 maatkolven, die wij gebruikten, bevatten  
 49.811 g  
 49.826 „  
 49.854 „

Daar hierbij het grootste verschil  $< 1/100$  is, kunnen wij de maatkolven dus door elkaar gebruiken, met een gemiddelde van 49.830 g.

De pipetinhoud is 3.9 % van den maatkolfinhoud.

#### HET UITTELLEN DER PLATEN.

Het tellen der zilverdeeltjes geschiedde, zooals gezegd, microscopisch met een olie-immersie. In het oculair

(K 15  $\times$ , Zeiss) was een in hokjes verdeeld netrooster. Elk hokje bleek bij bepaling met een objectmicrometer een oppervlak van  $96.1 \mu^2$  van het gezichtsveld af te grenzen. De platen werden met een klem aan een micrometerschroef op een extra-groote objecttafel bevestigd.

Wij telden het aantal deeltjes in het midden en op 2, 4 en 6 mm daarvan naar beide zijden, evenwijdig aan een glasrand (tezamen dus op 7 plaatsen); vervolgens evenwijdig aan de beschreven streep, op beide kanten 10 mm van het midden, eveneens op 7 plaatsen. Tenslotte op de corresponderende plaatsen, evenwijdig aan de andere zijkanten. In totaal werd er dus op 35 plaatsen geteld en op elke plaats 15 hokjes, zoodat wij het gemiddelde uit 525 hokjes kregen. Bij normale tellingen was de solconcentratie zoodanig gekozen, dat er ongeveer 10 deeltjes per hok waren.

Uit het gemiddelde per  $96.1 \mu^2$  werd het totaal aantal deeltjes per plaat berekend. Hiervoor moesten wij het totale, door de gelatine bedekte oppervlak kennen. Daar de grootte van het oppervlak der verschillende glasplaten niet precies gelijk was, werd deze door leggen op millimeterpapier precies bepaald.

Op den rand bleef altijd een smalle strook, vrij van gelatine. Aanvankelijk bepaalden wij de grootte dezer strook door de plaat na telling in een oplossing van b.v. diamineblauw in water te leggen, waardoor de vrije glasrand tamelijk scherp tegen de blauw gekleurde gelatine te meten was. Toen wij later microscopisch bepaalden, op welken afstand van den rand de eerste deeltjes optreden, bleek het juist te zijn, deze strook zonder voorafgaande kleuring te bepalen. Bij zijdelings opvallend licht, tegen den rand van een stuk millimeter-

papier bekeken, was de afscheiding glas-gelatine (grijs door zilver) in fracties van millimeters te schatten. Wij schatten de mogelijke fout, die op deze wijze bij de bepaling van het gelatine-oppervlak gemaakt wordt, op  $\frac{1}{2}$  %.

Een andere, belangrijker correctie vonden wij, door bij een drietal platen te tellen, hoe de verdeeling der deeltjes is, indien men van den gelatinerand naar binnen toe telt. Het bleek, dat de gelatinelaag aan den rand zeer dun is en als een wig naar binnen toe dikker wordt. In totaal zijn er dus minder deeltjes op de plaat dan men uit het gemiddelde van het binnenste gedeelte berekent. De noodzakelijk gebleken correctie, in het vervolg kortweg „wigcorrectie” genoemd, mag men bij alle platen bij benadering gelijkstellen en bedraagt 5 %. Wij komen hierop in bijzonderheden terug. Tot aan de definitieve metingen werd hiermede geen rekening gehouden, daar de reproduceerbaarheid daarvan onafhankelijk is.

#### HET ONTWIKKELPROCES.

Wij zullen eerst aangeven, op welke wijze de platen haar kringloop door de verschillende reagentia volbrachten. Het reinigen der glasplaten, ontwikkelen en uitwasschen der gegoten platen, vond plaats op glazen rekjes van zoodanige grootte, dat zij met een viertal erin gezette platen in een bekersglas van 2 liter pasten. Aanvankelijk werden voor het physisch ontwikkelen telkens drie plaatjes naast elkander met de gelatine naar beneden gelegd op een rekje, dat vervaardigd was uit een tot een vierhoek gebogen glazen staafje, waaraan vier pootjes. Aan twee aangesmolten verticale staafjes werd dit zeer breekbare instrument in een smallen, langwerpigen aquariumbak geplaatst waarin de physische ontwikkelaar

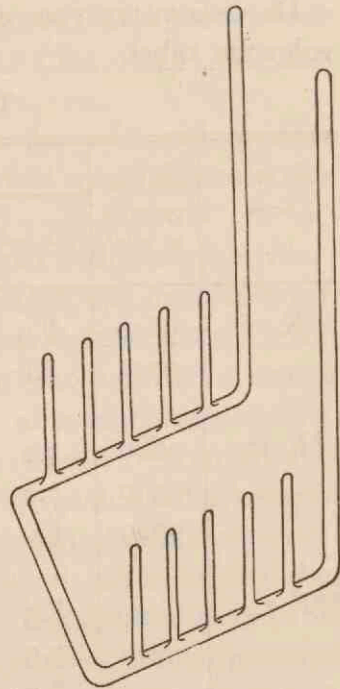
zich bevond. Zeer vaak kwamen er luchtbelllen onder de gelatine, hetgeen bij het zwakke roode licht slecht te zien en trouwens ook moeilijk te verhelpen was, maar wat zich later uitte, doordat de gelatine onregelmatig grijs was en het groeiproces slechts llocaal plaats gevonden had. Wij verkregen goede resultaten met glazen rekjes volgens nevenstaande teekening. De kleine, rechtopstaande staafjes waren 4 mm hoog en stonden op een afstand van 1.5 mm van elkaar.

De plaatjes stonden schuin in het rek, met de gelatine-laag naar boven gekeerd. Vóór het brengen in den physischen ontwikkelaar, die zich ook in een 2 liter bekglas bevond, werden zij voorzichtig omgewipt, zoodat de gelatine weer beschermd was tegen eventueel precipiteerend zilver. Op elk rekje werden 4 platen tegelijk behandeld, waarbij telkens een blanco-plaat. Zooals alles wat met den physischen ontwikkelaar in aanraking was geweest, werden de rekjes na elk gebruik met warm, verdund salpeterzuur gereinigd.

Wij kunnen nu overgaan tot een bespreking der resultaten, die wij verkregen, indien wij alle beschreven voorzorgsmaatregelen in acht namen.

De eerste metingen waren veelbelovend.

Een sol uit 10 m aeq.  $\text{AgNO}_3$  en 11 maeq. KJ werd  $1250 \times$  verdund met dubbel gedestilleerd water. 2.5 c.c.



van deze oplossing werd met gelatine tot 50 c.c. aangevuld. De hiermede gemaakte platen bleven na normale voorbehandeling gedurende 6 dagen bij kamertemperatuur in den physischen ontwikkelaar.

De uitkomsten voor een drietal series geven wij in de volgende tabel.

TABEL I.

Serie	gelatine-oppervlak in mm <sup>2</sup>	gemiddelde telling				
		per hok	per blanco hok	verschil	per plaat × 10 <sup>8</sup>	per serie × 10 <sup>8</sup>
K 6	9640	8.9	0.5	8.4	8.4	8.4
	9715	8.8		8.3	8.4	
*K 10	9680	7.2	0.3	6.9	7.9	8.3
	9560	7.7		7.4	8.5	
	9320	8.0	0.2	7.8	8.6	
**K 12	—	8.5	0.2	8.3	8.3	8.0
	—	7.9		7.9	7.9	
	—	8.2		8.0	8.0	
	—	8.1		7.9	7.9	

De overeenstemming tusschen deze series was zeer bevredigend.

Onze verwachting, dat wij de methode spoedig geperfectionneerd zouden hebben, bleek echter een misrekening te zijn.

\*) Hierbij met een ander oculair-rooster geteld.

\*\*) Doordat het gelatine-oppervlak niet bepaald werd, gelden de plaatwaarden slechts bij benadering.

De volgende serie gaf een gemiddelde van slechts  $3.5 \times 10^8$ , waarna waarden volgden van  $8.9 \times 10^8$ ,  $6.9 \times 10^8$  en  $9 \times 10^8$  uit onderling overigens nog wel kloppende plaatbepalingen, maar tenslotte verkregen wij zelfs een serie, waarin op verschillende platen naast elkaar de waarden  $2.5 \times 10^8$ ,  $10.4 \times 10^8$ ,  $6.5 \times 10^8$  voor den dag kwamen.

Van reproduceerbaarheid was dus niet veel meer te bekennen. Tegelijkertijd was er veel meer zilverneerslag in de groecioplossing opgetreden.

De eerste kwantitatieve metingen hadden in het voorjaar van 1936 plaats gevonden. Het was ondertusschen zomer geworden, met kamertemperaturen tot  $22^\circ \text{C}$ . Het lag voor de hand, hierin de storing te zoeken. Wij plaatsten daarom de bekeerglazen voor de fysieke ontwikkeling, aan welk proces wij in het begin — zeer ten onrechte — alle afwijkingen weten, in een lichtdicht sluitenden koperen bak, die, zelf gedeeltelijk gevuld met thermostaatwater, op  $16.5^\circ$ — $17.5^\circ \text{C}$ . gehouden werd. Drie bekeerglazen konden hierin geplaatst worden. Het geheel stond in de donkere kamer, waar metol- en zilveroplossing gemengd werden. Als resultaat werd het zilverneerslag weer minder, evenals de afzetting op de platen; hoewel de reproduceerbaarheid slecht bleef, hebben wij sedert dien altijd de deeltjes in de thermostaat laten groeien. Wij verkregen hierin later trouwens heel mooie blanco's.

Voor wij een bevredigende oplossing gevonden hadden kwam een tweede probleem het geheele beeld nog meer vertroebelen.

De blanco-platen gaven nl. vreemde resultaten. Terwijl aanvankelijk per hok op deze platen 0.2—0.3 deeltjes geteld werden, liep dit aantal na verloop van tijd op:



wij kregen o.a. waarden van 0.5, 0.8, 1.0; tenslotte 1.8, 2.3, 5.

Wij zullen niet ingaan op onze pogingen tot verbetering, voor zooverre die slechts negatief resultaat hadden.

De fout bleek tenslotte in het glas te zitten.

Wij werkten aanvankelijk met een stel van 20 platen, die na afloop van elke bepaling in kokend water en salpeterzuur schoongemaakt werden en gemiddeld 1 keer per maand opnieuw gebruikt werden, nadat zij eenige uren in warm chroomzuur ontvet waren.

Wij moeten ons nu voorstellen, dat het glasoppervlak bij deze laatste behandeling meer en meer aangevreten wordt, onder vorming van scherpe, uitstekende puntjes en dat deze puntjes kiemwerking ten opzichte van de groeioplossing hebben. Hieruit is te verklaren, hoe de blanco waarden binnen 7 maanden tijds van 0.2 langzaam tot 1 opliepen en dan zeer plotseling tot op 5 sprongen.

Bij gebruik van nieuwe platen waren de blanco's weer normaal. De platen werden voortaan slechts 3 maal gebruikt en dan door nieuwe vervangen. Bij onze definitieve bepalingen vonden wij voor de blanco's waarden van 0.03—0.1 per hok.

Wij konden nu beginnen, de oorzaken voor de slechte reproduceerbaarheid op te sporen.

Een vijftal oorzaken kwam hier in aanmerking; gerangschikt zooals ook chronologisch behandeld werden:

1. bij het uitwasschen der platen treden nevenverschijnselen op,
2. het sol is onvoldoende reproduceerbaar,
3. het verdunnen van het sol is onvoldoende reproduceerbaar,

4. de fysische ontwikkeling is onvoldoende reproduceerbaar,
5. de reductie van AgJ is onvoldoende reproduceerbaar.

1. Tot nu toe werden de platen, na harden in formaldehyde, onder de stroomende kraan gezet en eenige uren uitgewasschen om daarna ontwikkeld te worden.

Toen sommige platen eens langer dan normaal uitgewasschen waren, vonden wij exceptioneel lage waarden. Wij berekenden toen, hoeveel AgJ er eigenlijk bij een  $10 + 11$  sol op een plaat zat, en vonden dat dit juist voldoende was voor het maken van 50 c.c. aan AgJ verzadigde oplossing. De oplosbaarheid van AgJ moest dus wel een rol spelen.

Wij hebben dezen invloed practisch getoetst en uit één serie eenige platen na harden gedurende

a. 10 minuten

b. 15 uur

uitgewasschen en vervolgens op gelijke wijze verder behandeld.

Wij vonden:

voor  $a$ :  $8.4 \times 10^8$ ,  $8.3 \times 10^8$ ,  $8.7 \times 10^8$ ,  $8.4 \times 10^8$   
 voor  $b$ : ongeveer  $10^8$  en  $2 \times 10^8$ .

Hieruit volgt, dat elk uitwasschen vóór ontwikkelen vervallen moest. De blanco waarden bij  $a$  waren echter zoo hoog, dat wij meenden ook de harding met formaldehyde te moeten laten vervallen. Wegens de moeilijkheden, die dit voor de houdbaarheid der gelatine had, hebben wij nog geprobeerd eerst te ontwikkelen en na uitwasschen te harden. De gelatine bleef dan inderdaad goed, maar bij fysische ontwikkeling kwamen er slechts weinig en

zeer kleine deeltjes te voorschijn. Indien men de platen, zooals ODELL voor belichte fotografische platen met zijn physischen ontwikkelaar als mogelijk en effectief aan-geeft, zonder eenige vóórbehandeling in de groecioplossing brengt, komt er heelemaal niets op de plaat. \*)

De harding moest dus vervallen, terwijl de gelatine toch de normale en physische ontwikkeling doorstaan moest. Ook dit bleek tenslotte mogelijk.

Indien men de gelatine, na stolling, niet versneld naast een droogmiddel bij kamertemperatuur laat indrogen, maar dit in een ijskist (voor deze phase alleen met ijs ge-

\*) Nadat wij ons onderzoek reeds afgesloten hadden, hebben wij de mogelijkheid om zonder voorafgaande chemische ontwikkeling toch physisch te ontwikkelen nogmaals onder de oogen gezien. Men neemt immers algemeen aan, dat een zilverkiem, die voldoende groot is om in een fotografische emulsie de chemische ontwikkeling te katalyseren, dezelfde uitwerking ook bij physisch ontwikkelen heeft <sup>70</sup>).

Uit den aard der zaak zal bij het physisch ontwikkelen zonder voorafgaande chemische ontwikkeling een langere tijd noodig zijn om tot microscopisch zichtbare zilverdeeltjes te komen.

Wij hebben eenerzijds door extra belichting de kiemen vergroot, anderzijds de belichte platen gedurende langeren tijd physisch ontwikkeld.

Een stel gelijke AgJ-bevattende platen werd verschillend vóórbehandeld :

1. 3 platen normaal chemisch ontwikkeld (op de pag. 70 beschreven wijze).
2. 2 platen gedurende 5 min. met een kwiklamp bestraald.
3. 2 platen gedurende 60 min. met een kwiklamp bestraald.
4. 1 plaat gedurende 40 min. met een koolspitslamp bestraald.
5. 1 plaat gedurende 40 min. met een sterke normale Philipslamp bestraald.

De chemisch ontwikkelde platen werden na uitwasschen 6 dagen physisch ontwikkeld ; de andere platen direct na belichting 9 dagen physisch ontwikkeld. Blanco-platen werden tegelijkertijd volgens 1, 2 en 3 behandeld.

Daar deze blanco-platen, door langer dan 9 dagen physisch te ontwikkelen slechter werden, heeft een langere inwerkingsduur weinig zin.

De resultaten waren :

vóórbehandeld volgens :	aantal deeltjes per hok :	uiterlijk :
1.	17.21 17.18 17.87	normaal telbaar.
2.	0	—
3.	3 4	normaal telbaar.
4.	± 4	zéér kleine deeltjes ; telling onmogelijk.
5.	± 5	zooals 4.

Misschien kan men door voorafgaande langere kwiklampbestraling nog meer of zelfs alle aanwezige deeltjes tot zichtbare grootte doen groeien in een physischen ontwikkelaar.

De door ons bij de definitieve bepalingen gebruikte methode, zal in elk geval sneller het gewenschte resultaat leveren.

vuld) laat gebeuren, desnoods naast  $\text{CaCl}_2$ , dan vormt zich binnen 3—4 dagen een vliesje. Dit is zoo regelmatig en zonder spanning ontstaan, dat het iedere noodzakelijke behandeling, mits voorzichtig uitgevoerd, kan doorstaan.

Na ontwikkelen mag men dan niet meer in stroomend water wasschen, maar doet dit 5 keer in telkens ververscht leidingwater en tenslotte nog één keer in gedestilleerd water. Het heele uitwasschen duurt ongeveer 3 uur. Dan worden de rekjes met de platen in den physischen ontwikkelaar gebracht. Hoe belangrijk deze manier van indrogen is, bleek ons herhaaldelijk, wanneer wij platen, waarop sommige plaatsen nog vochtig waren, toch verder wilden bewerken en daarom versneld boven  $\text{P}_2\text{O}_5$  volkomen lieten indrogen. Direct bij uitwasschen liet op de plaatsen, die zoo mishandeld waren, de gelatine los. Voortaan lieten wij de platen na gieten 6 dagen lang in de ijskist.

Wij hadden hiermede een principieele fout uit onze methode verwijderd. De uitkomsten werden dan ook iets beter, bleven echter nog zeer wisselend. Er moest dus nog een andere, belangrijker oorzaak der afwijkingen zijn aan te wijzen.

2. Platen, die met eenzelfde sol gemaakt waren, werden tegelijk met verschillende andere series, telkens uit andere solen gemaakt, behandeld. De uitkomsten klopten in het algemeen met het gemiddelde der series, waarbij zij ingedeeld waren en vertoonden met elkaar vergeleken dus dezelfde afwijkingen als de verschillende series onderling. Hieruit volgde dus, dat deze afwijkingen niet te wijten waren aan slechte reproduceerbaarheid van het sol, hoewel natuurlijk niet bewezen was dat deze niet nog een secundaire rol kon spelen.

3. Dat de manier van verdunnen evenmin de hoofdoorzaak kon zijn, bleek al uit het in 2. gevondene. In verband met de verschijnselen onder 1. beschreven, was het echter gewenscht deze kwestie iets nader te bekijken.

De veiligste manier om een sol te verdunnen bestaat altijd in het gebruik van ultrafiltraat. Dan alleen kan men zeker zijn, dat de soldeeltjes zich zonder nevenverschijnselen, zonder oplossen of gedeeltelijk vlokken (daar het opnieuw optredende evenwicht anders ten koste van de stabiliseerende dubbellaagionen gaat) in de grootere hoeveelheid vloeistof verdeelen.

Wij hebben op verschillende manieren getracht een ultrafiltraat, dat uit een verzadigde AgJ-oplossing met 0.5 maeq KJ en 5 maeq  $\text{KNO}_3$  moest bestaan, te verkrijgen:

door centrifugeeren van een normaal AgJ-sol;

door filtreeren door een poreuzen pot, waarin op bekende wijze een kolloodiumvlies gevormd was;

door filtreeren door een membraanfilter (ultrafein Filter).

In geen der gevallen kregen wij een vloeistof, die vrij van AgJ-deeltjes was. Indien dit niet reeds aan de kleur of het tyndalliseeren te zien was, bleek het toch bij het onderzoek van de platen, die met hierin opgeloste gelatine gegoten waren. Het aantal deeltjes, dat men dan kreeg, was altijd ontelbaar groot.

Toch wilden wij weten, of men andere uitkomsten verkreeg, indien men niet met dubbel-gedestilleerd water verdunde, maar met een medium, waarbij oplossen van AgJ en stabiliteitsvermindering uitgesloten waren.

Wij hebben daarom eenzelfde sol eensdeels met dubbel-gedestilleerd water verdund, anderzijds met een vloeistof, verkregen door zuiver geprecipiteerd AgJ 3 dagen lang in een 0.5 mmolaire oplossing van KJ te schudden en deze dan door een membraanfilter af te zuigen. De gelatine werd eveneens in elk van deze beide oplosmiddelen opgelost. De blanco-platen bleven nu goed.

Verschillen bij de AgJ-houdende platen werden hier niet gevonden. Bij de definitieve bepalingen met de vervolmaakte methode werden echter nogmaals verdunningen met zulke ultrafiltraten gemaakt en dit bleek bij sommige solen inderdaad invloed op de uitkomsten te hebben.

4. Wij hebben nogmaals alle mogelijke variaties in de samenstelling en manier van bereiden van den physischen ontwikkelaar geprobeerd, zonder dat de uitkomsten veranderden. Wel verminderden wij de hoeveelheid zilveroplossing nog iets en gebruikten voortaan ontwikkelbaden, gemengd uit 350 c.c. zilveroplossing, bereid op de vroeger medegedeelde wijze, 400 c.c. water en 3 g metol in 800 c.c. water.

5. Een punt, waaraan wij altijd weinig aandacht geschonken hadden, was de ontwikkelaar. Deze was zoodanig, dat hij ook voor normaal fotografisch gebruik geschikt geweest zou zijn en in het begin waren de resultaten goed. Toen er later moeilijkheden kwamen, hebben wij eigenlijk nooit aan den ontwikkelaar als mogelijke foutenbron gedacht. Wij hadden de eerste vier moeilijkheden zonder afdoende resultaat onder het oog gezien en moesten nu wel het ontwikkelproces nagaan.

Om te beginnen probeerden wij nog twee andere ontwikkelaars:

1. een metol-ontwikkelaar, gemengd uit:

- a. 15 g metol Agfa  
150 g natriumsulfiet pro foto  
1000 c.c. water, en
- b. 150 g kristalsoda in  
2000 c.c. water.

2. een metol-hydrochinon-ontwikkelaar:

- 7.5 g metol  
120.0 g natriumsulfiet pro foto  
9.0 g hydrochinon  
60.0 g kaliumcarbonaat  
60 c.c. NaOH 0.1 N.

Terwijl wij op dit oogenblik met een hydrochinon-ontwikkelaar volgens het oude recept zeer lage waarden vonden — het was ons totaal onmogelijk geworden de vroeger gevonden hoogere waarden terug te krijgen — lagen deze bij de metol-hydrochinon-ontwikkelaar in elk geval hoger en varieerden tusschen  $3 \times 10^8$  en  $8 \times 10^8$ . Dat de fout in den ontwikkelaar schulde was hieruit wel duidelijk.

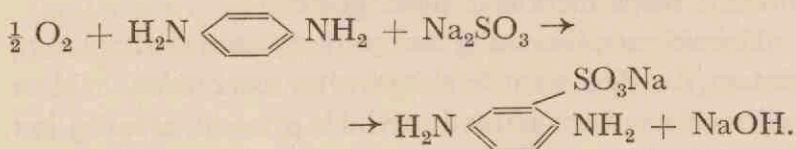
Wij hadden ook herhaaldelijk platen geteld van solen die uit geconcentreerder en ook uit minder geconcentreerde uitgangsooplossingen gemaakt werden. Daarbij bleek, ondanks de ruime foutengrens, dat de meest geconcentreerde solen ook de grootste deeltjes hebben. Het leek ons nu, dat de reproducerbaarheid bij zulke geconcentreerde solen iets beter was, hetgeen erop wees dat het foutenverwekkende proces op groote deeltjes minder invloed had dan op kleine. Dit bracht ons op het

idee, dat hier een oplossen der deeltjes een rol kon spelen, immers kleine deeltjes lossen in korteren tijd op dan grootere. Zou dan de oplossende werking van den ontwikkelaar zóó groot zijn, dat deeltjes uit  $10^6$  moleculen AgJ opgebouwd weggevreten werden vóór zich een zilverkiem gevormd had, die voldoende groot was om de groeireactie te katalyseeren?

Wij willen in dit verband nogmaals erop wijzen, dat REINDERS EN DE VRIES <sup>59)</sup> vonden, dat op een glazen plaat, dus zonder een substraat zooals gelatine, een complex van 4 zilveratomen reeds als groeikiem werkt bij het physisch ontwikkelen.

Hoe onwaarschijnlijk onze veronderstelling op het eerste gezicht ook leek, de feiten wezen uit, dat zij in overeenstemming was met de werkelijkheid.

Alle organische fotografische ontwikkelaars bevatten sulfiet, waarvan de hoofdfunctie is de primaire oxydatieproducten onder vorming van een kleurlooze oplosbare verbinding te binden. Bij p. phenyleendiamine bijv. kan men dit als volgt voorstellen:



Zonder sulfiet krijgt men verder geoxydeerde, gekleurde en zeer langzaam weg diffundeerende verbindingen, die verdere reductie belemmeren. Sulfiet verhoogt de reductiepotentiaal van een ontwikkelaar <sup>60)</sup>.

Sulfiet vormt echter ook complexverbindingen met AgJ en lost dit daarom sterker op dan water.

Indien wij hier met een kwestie van oplossen te maken



hadden, moest dit zich dus het duidelijkst bij verandering der sulfietconcentratie uiten.

Wij hebben nu nagegaan, welke invloed een vermindering van het sulfietgehalte in de metol-hydrochinon-ontwikkelaar had. Terwijl serie K 51 met onveranderden ontwikkelaar waarden gaf van gemiddeld  $5 \times 10^8$ , vonden wij in K 52, waarin het sulfietgehalte tot op de helft teruggebracht was,  $9.76 \times 10^8$   
 in K 53 met  $\frac{1}{3}$  sulfiet  $9.37 \times 10^8$   
 en met  $\frac{1}{6}$  sulfiet  $9.69 \times 10^8$

Het was hieruit en uit bepalingen bij solen van andere concentratie duidelijk, dat de oplossende werking van sulfiet bij het ontwikkelen der AgJ-houdende platen in het bijzonder aansprakelijk gesteld moest worden voor de vroegere mislukkingen.

Bij halveering der oorspronkelijke sulfiethoeveelheid krijgt men dezelfde waarde als bij verminderen tot  $\frac{1}{6}$  gedeelte. Men is dus blijkbaar al onder de voor dit sol geldende kritische concentratie: bij den strijd om het AgJ-deeltje tusschen sulfiet en metol, kan dit laatste zijn invloed reeds merkbaar doen gelden.

Hoewel men dus veilig kan werken, wanneer men zorg draagt, dat deze waarde niet wordt overschreden, hebben wij toch naar een reductiemethode gezocht, waarbij het sulfiet heelemaal gemist kan worden.

Een ontwikkelaar, die zonder sulfiet werkt, is de ijzer-oxalaat-ontwikkelaar, waarin ferro-oxalaat als reductiemiddel aanwezig is. Deze wordt bereid uit 2 oplossingen:

- a. 500 g kaliumoxalaat in 2000 c.c. water
- b. 200 g ferrosulfaat, 2 g citroenzuur in 600 c.c. water.

Voor gebruik worden 4 deelen a. en 1 deel b. gemengd.

Wij hebben het gedestilleerde water eerst nog uitgekookt. Platen die 10 minuten in dezen ontwikkelaar geweest waren, vertoonden na verdere normale afwerking geen zilverdeeltjes. Zilveroxalaat is moeilijk oplosbaar, zilvercitraat lost iets beter op. Het was niet uitgesloten, dat het zilver direct bij vorming weer in het citroenzuur oploste. Dit zou eventueel na te gaan zijn door een op andere wijze ontwikkelde plaat voor verdere afwerking met een citroenzuurbad te behandelen.

Wij hebben dit niet gedaan; de oxalaat-ontwikkelaar had voor ons verder geen interesse.

Wij gingen vervolgens na, tot hoever het sulfiet in de metol-hydrochinon-ontwikkelaar verminderd kan worden. Zelfs met 5 sulfiet \*) in plaats van 120 kregen wij goede waarden ( $9.6 \times 10^8$ ). De ontwikkelaar werd dan echter al onder het gebruik bruin door luchttoxydatie. Wij hebben daarom getracht, de reductie zonder toetreding der lucht te doen plaatsvinden en plaatsten daarom het bekerglas met uitgekookt gedestilleerd water onder een glazen klok met slechts een kleine opening. Metol en de andere reagentia lieten wij onder doorborrelen van waterstof oplossen, terwijl dit gas ook gedurende de ontwikkeling doorgeleid werd. Wij hebben ontwikkelaars met resp. 20, 5, 2 en 0 sulfiet geprobeerd. De laatste ontwikkelaar werd ondanks onze voorzorgsmaatregelen direct bruin en was onbruikbaar. De eerste drie bleven kleurloos. Tot onze verbazing waren de uitkomsten weer te laag. We hebben deze proef voor alle zekerheid overgedaan; het resultaat bleef hetzelfde, zoodat er dus geen vergissing in het spel was. De

---

\*) De opgegeven hoeveelheden sulfiet hebben betrekking op den metol-hydrochinon-ontwikkelaar die op pag. 64 beschreven is. 5 beteekent dat inplaats van 120 g sulfiet 5 g sulfiet op de totale hoeveelheid ontwikkelaar gebruikt werd.

mogelijkheid bestond, dat zich gasbelletjes op de gelatine gevormd hadden, die het doordringen van de reductievloeistof belemmerden, met als gevolg te lage waarden, ook bij 20 en 5 sulfiet.

Om de vorming van gasbelletjes onmogelijk te maken, hebben wij de omstandigheden in zooverre gewijzigd, dat wij de gasinleidbuis nu boven de vloeistof lieten uitkomen, zoodat luchttoxydatie toch vermeden werd. Ook hier vielen de waarden veel te laag uit. Bij gebruik van 15 sulfiet vonden wij in zulk een geval een waarde van  $10^7$ .

Een verklaring voor dit interessante verschijnsel van werkelijke reductiebelemmering door waterstof hebben wij niet kunnen vinden\*).

Wij bleven dus aangewezen op normaal gebruik van de metol-hydrochinon-ontwikkelaar met verminderd sulfietgehalte.

Om bij onze metingen een contrôle te hebben, dat bij het ontwikkelen geen storingen zouden optreden, hebben wij in elke serie naast een ontwikkelaar, waarin de concentratie van metol en hydrochinon nog verhoogd was, een tweede met hogere sulfietconcentratie gebruikt.

De bij beide gevonden waarden moesten met elkaar overeenkomen. Bij alle latere bepalingen was dit inderdaad het geval.

Daar de verschillende processen der door ons uitgewerkte methode in het voorgaande verspreid beschreven zijn, zullen wij voor beter overzicht de essentieele punten nogmaals in compleet verband aangeven, om daarna over te gaan tot de bespreking der bereikte resultaten.

---

\*) Hiermede vergelijkbaar is de waarneming, dat ontwikkelaars, die vrij van oxydatieproducten zijn, aanzienlijk langzamer reduceeren dan ontwikkelaars, die deze producten wel bevatten<sup>49)</sup>.

## METHODE TER BEPALING VAN DEN DISPERSITEITSGRAAD IN AGJ-SOLEN.

Het AgJ-sol wordt tot een geschikte concentratie verdund. Of dit met dubbel-gedestilleerd water of met ultrafiltraat geschieden moet en tot welke concentratie, wordt door een voorloopige serie uitgemaakt.

2.5 c.c. van deze sol-verdunning wordt in een maatkolf met 1.1 % gelatine tot 50 c.c. aangevuld. Voor de gelatine wordt een goede kwaliteit voor fotografische emulsies gebruikt; deze wordt bij hoogstens 70° C. in dubbel-gedestilleerd water opgelost en twee maal door een dubbel S & S-filter 575 gefiltreerd.

Bij 35° C. wordt ongeveer 2 c.c. dezer AgJ-houdende gelatine gepipetteerd op platen van spiegelglas (10 × 10 cm) die zeer zorgvuldig gereinigd zijn (zie pag. 51). Met dezelfde gelatine, echter zonder sol, worden blanco-platen gegoten.

Door op en neer bewegen wordt de gelatine gelijkmatig verdeeld. Om het terugtrekken op den rand te verminderen, brengt men de gelatine door middel van een platinanaald er beter mede in contact.

Direct daarop worden de platen precies horizontaal in een ijskist van 2°—3° C. gelegd. Hierin blijven ze zes dagen liggen.

Gedurende 10 minuten wordt nu bij 17—18° C. ontwikkeld in een oplossing van:

- 9 g metol
- 15 g natriumsulfiet pro foto (waterhoudend)
- 11 g hydrochinon
- 40 g kaliumcarbonaat
- 60 c.c. natriumhydroxyde O.IN
- 1500 c.c. gedestilleerd water.

Bij een ander stel platen gebruikt men den volgende contrôle-ontwikkelaar:

7.5 g metol  
 30 g sulfiet  
 9 g hydrochinon  
 40 g kaliumcarbonaat  
 60 c.c. natriumhydroxyde O.IN  
 1500 c.c. gedestilleerd water.

Gedurende 3 uur wordt in vijfmaal ververscht leidingwater en ten slotte éénmaal in gedestilleerd water uitgewassen.

Dan wordt gedurende 6 dagen bij een temperatuur van 16.5—17.5° C. in het donker physisch ontwikkeld.

Den physischen ontwikkelaar maakt men door menging van :

350 c.c. zilveroplossing  
 400 c.c. gedestilleerd water  
 800 c.c. metoloplossing, waarin 3 g metol.

De zilveroplossing maakt men door een oplossing van :

6.4 g zilvernitraat in A  
 220 c.c. gedestilleerd water

langzaam onder schudden te gieten in een oplossing van :

64 g thio in B  
 80 c.c. water.

Aan dit mengsel van A en B voegt men dan toe een oplossing van :

48 g natriumsulfiet pro foto in  
 100 c.c. gedestilleerd water.

De platen worden nu twee uur in gedestilleerd water uitgewasschen en onder de kraan voorzichtig met den vinger afgewreven. Dan laat men de platen drogen.

De blanco-platen ondergaan tegelijkertijd dezelfde behandeling.

Microscopisch wordt op bepaalde plaatsen het aantal deeltjes geteld. Om uit het zoo bepaalde gemiddelde het totaal aantal per plaat te berekenen moet men het oppervlak der plaat kennen en bovendien corrigeeren voor den gelatine-vrijen glasrand en het wigvormige karakter van den gelatinerand.

Uit het aantal deeltjes is de gemiddelde deeltjesgrootte te berekenen.

#### D. RESULTATEN.

Van 4 solen, verschillend door de concentraties der reagerende  $\text{AgNO}_3$ - en KJ-oplossingen, hebben wij door deeltjestelling den dispersiteitsgraad bepaald, n.l. van solen uit:

100 maeq $\text{AgNO}_3$	+	110 maeq KJ
10            „	+	11            „
1               „	+	1.1           „
0.1            „	+	0.11          „

*10 + 11 sol.*

De meeste tellingen geschieden bij 10 + 11 solen. In de volgende tabel zijn de waarden van 7 solen, verdeeld over 16 platen, aangegeven. De bereiding der solen is reeds op pag. 49 beschreven. De wigcorrectie is hier nog niet in rekening gebracht.

De waarden werden bepaald met een sol, dat 1250 maal verdund was met dubbel-gedestilleerd water.

Bij de met \* geteekende waarden werd met „ultrafiltraat” \* verdund. De met \*\* geteekende aantallen werden gemeten bij een sol-verdunning van 5000/3 en op verdunning 1250 maal herleid.

---

\*) Met ultrafiltraat bedoelen wij hier altijd met AgJ verzadigde KJ-oplossingen. Voor een 10 + 11 sol wordt AgJ geschud in een 0.5 m. molaire KJ-oplossing.

TABEL 2.

sol 10 + 11; verdunning 1250 ×

aantal deeltjes per plaat × 10 <sup>8</sup>	verschil met gemiddelde
9.76	+ 0.02
9.37 *	— 0.37
9.69 *	— 0.05
10.01	+ 0.27
10.13 *	+ 0.39
9.69	— 0.05
9.46	— 0.28
10.25	+ 0.51
9.48 **	— 0.26
9.68 **	— 0.06
9.97 **	+ 0.23
9.53 **	— 0.21
9.66 **	— 0.08
9.25 **	— 0.49
10.24	+ 0.50
9.69	— 0.05

Wij vinden hieruit als gemiddelde  $9.74 \times 10^8$ .

De grootste afwijking van het gemiddelde is

$$0.5 \times 10^8 \text{ d. i. } 5 \%$$

Bij 3 bepalingen is de afwijking 5 %

„ 2 „ „ „ „ 4 %

„ 5 „ „ „ „ minder dan 3 %

„ 6 „ „ „ „ minder dan 1 %.

Het blijkt geen verschil te maken, of men met ultrafiltraat of met dubbel-gedestilleerd water verdunt.



De waarden, uit twee verschillende sol-verdunningen gevonden, zijn gelijk.

*100 + 110 sol.*

Wij hebben 10 waarden uit 3 onafhankelijke metingen verkregen. Het sol was  $2500 \times$  verdund.

Uit de gevonden waarden:

$6.06 \times 10^8$	$6.32 \times 10^8$	$6.11 \times 10^8$
$5.95 \times 10^8$	$6.37 \times 10^8$	$6.05 \times 10^8$
$6.19 \times 10^8$	$6.19 \times 10^8$	
$6.14 \times 10^8$		
$6.06 \times 10^8$		

volgt een gemiddelde van  $\underline{6.14 \times 10^8}$ .

De grootste afwijking hiervan is  $3.8\%$  ( $0.23 \times 10^8$ ).

*0.1 + 0.11 sol.*

De afwijkingen van het gemiddelde bij het  $100 + 110$  sol waren kleiner dan bij het  $10 + 11$  sol. Bij het  $0.1 + 0.11$  sol was, zooals te verwachten, het verschil tusschen de verschillende bepalingen veel grooter. Doordat, zooals blijkt, de deeltjes kleiner zijn, zijn ze veel gevoeliger voor storende invloeden. Het daarmee corresponderende grootere aantal maakt een relatief sterker verdunnen noodzakelijk, zoodat men de oplosbaarheidsconcentratie van AgJ nadert. Om eenigszins constante waarden te krijgen hebben wij daarom met een verzadigde AgJ-oplossing moeten verdunnen. Om dit te bereiden werd geprecipiteerd AgJ geschud in een  $0.05$  maeq-oplossing van KJ.

Ter contrôle hebben wij bij eenzelfde sol met een  $40$ -voudige en met een  $50$ -voudige verdunning gewerkt.

Voor de duidelijkheid volgt hier een tabel met de waarnemingen.

TABEL 3.

sol 0.1 + 0.11; verdunning met ultrafiltraat

serie K 81

sol nr.	ver-dun-ning	gelatine opper-vlak in mm <sup>2</sup>	gemiddelde waarde				
			per hok	per hok blanco	verschil	per plaat × 10 <sup>8</sup>	Herleid op ver-dunning 50 ×
I	50 ×	9640	11.02	0.07	10.95	10.98	10.98
		9720	11.44	0.06	11.38	11.51	11.51
		9780	10.33	0.06	10.27	10.45	10.45
	40 ×	9440	11.47	0.07	11.40	11.20	8.96
		9620	12.36	0.07	12.29	12.30	9.84
		9840	12.76	0.06	12.70	13.00	10.40
II	50 ×	9770	9.75	0.06	9.69	9.85	9.85
		9750	8.62	0.06	8.56	8.68	8.68

Wij vinden dus bij verdunning 50 × een gemiddelde van

$$\underline{9.96 \times 10^8}$$

met uiterste waarden van 8.68 en 11.51.

I + 1.1 sol.

Bij een 400-voudige verdunning, gedeeltelijk met ultrafiltraat, gedeeltelijk met dubbel-gedestilleerd water, vonden wij als gemiddelde  $7.48 \times 10^8$ , met een resultaat-zekerheid, liggend tusschen die bij 10 + 11 en 0.1 + 0.11.

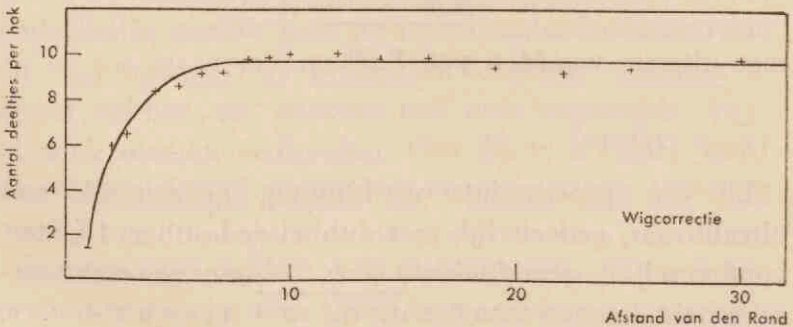
## WIGCORRECTIE.

Bij onze normale seriemetingen bepalen wij het aantal deeltjes per plaat uit het gemiddelde, dat per hok in het middengedeelte der plaat geteld wordt. De aldus gevonden waarden zijn te hoog, omdat in de randstrooken minder deeltjes per hok aanwezig zijn. Het juiste aantal krijgt men dus additief uit de hoeveelheden in de verschillende wigstrooken, waarin men de gelatine op den rand kan verdeelen en in het middengedeelte, waar de gelatine geen dikteverschillen meer vertoont. Wij hebben bij drie platen bepaald, welk verschil men zoo vindt. Een dezer bepalingen zullen wij iets uitvoeriger bespreken.

Bij een 10 + 11 plaat was op normale wijze als gemiddelde per hok 9.7 gevonden. De glasplaat was  $100 \times 100$  mm; de niet door gelatine bedekte randen waren resp. 0.1, 0.6, 1, 1.2 mm breed. Het gelatine-oppervlak was dus 9640 mm<sup>2</sup>.

Van de randen af werd nu, telkens verder naar binnen opschuivend, het deeltjesaantal bepaald.

Als resultaat van totaal 2820 tellingen hebben wij het vanuit de 4 zijden gevonden gemiddelde in tabel 4 en in een grafiek weergegeven.



TABEL 4.

Afstand van den glasrand in mm	Gemiddelde per hok
tot 1	0
1	1.5
2	6.0
3	6.5
4	8.4
5	8.7
6	9.2
7	9.3
8	9.8
9	9.9
10	10.1
12	10.1
14	9.8
16	9.9
19	9.5
22	9.3
25	9.5
30	9.9

Indien men van 6 af het gemiddelde der verder naar binnen gelegen strooken berekent, vindt men 9.74, zoodat een deeltjesdeficit dus slechts in een 6 mm breede strook langs de randen van het glas optreedt. Voor elke mm strook hebben wij het product van oppervlak en halve som der gemiddelde deeltjesaantallen op de grensstreep gesommeerd (het werkelijke aantal is niet noodig). Het oppervlak dezer strooken is gelijk aan het verschil van

twee concentrische vierkanten met de twee grensstrepen als zijden. Men vindt:

strook van 1—2 mm:	$(98^2 - 96^2) \times 3.75$	1455
2—3 mm:	$(96^2 - 94^2) \times 6.25$	2375
3—4 mm:	$(94^2 - 92^2) \times 7.45$	2771
4—5 mm:	$(92^2 - 90^2) \times 8.55$	3112
5—6 mm:	$(90^2 - 88^2) \times 8.95$	3186

Bij het binnen deze strooken liggende vierkant is het product van oppervlak en aantal:

$$\begin{array}{r} 88^2 \times 9.74 \quad 75426 \\ \hline \text{Totaal} \quad \dots\dots \quad 88325 \end{array}$$

Het product van gelatine-oppervlak en normaal bepaald deeltjesaantal:

$$9642 \times 9.7 \text{ geeft } 93527$$

De getallen 93527 en 88325 zijn rechtevenredig met de totale deeltjesaantallen per plaat, berekend resp. uit de tellingen in het middengedeelte der plaat en uit de gecombineerde tellingen van binnenkant en randen.

Het verschil: 5202, is 5.56 % van 93527. Van het uit normale telling berekende totale deeltjesaantal moet dus ook 5.56 % afgetrokken worden om het werkelijke aantal te vinden. Uit de twee andere platen volgde resp. 4.83 % en 4.64 %.

Gemiddeld vinden wij dus 5 %.

Het zou uit den aard der zaak aan te bevelen zijn, bij elke plaat afzonderlijk deze correctie te bepalen. Voor serie-bepalingen is dit echter ondoenlijk. Wij hebben de correctie van 5 % als constante (natuurlijk slechts passend bij de door ons toegepaste manier van platen-gieten) in onze berekeningen gebruikt.

I. *Afhankelijkheid: concentratie-dispersiteitsgraad.*

In het voorgaande hebben wij reeds de bepalingen voor vier verschillende solen gegeven. Wij vatten ze hier nog eens samen en geven om vergelijkbare grootheden te krijgen, ook het aantal deeltjes per grammolecuul AgJ.

Uit de oorspronkelijke sol-concentratie, verdunning, hoeveelheid gelatine-oplossing en aantal deeltjes per plaat is dit uit te rekenen met de formule:

$$\text{aantal deeltjes per mol AgJ} = \text{aantal per plaat} \times \frac{10^5 \times \text{sol-verdunning}}{2,5 \times 3,9 \times \text{oorspr. conc. AgJ}}$$

$$\frac{2,5}{10^8} \text{ uit hoeveelheid sol die met gelatine verdund wordt}$$

$$\frac{3,9}{10^2} \text{ uit verhouding inhoud maatkolf-gelatinepipet}$$

Tevens geven wij in de laatste kolom de hieruit berekende kantlengte volgens

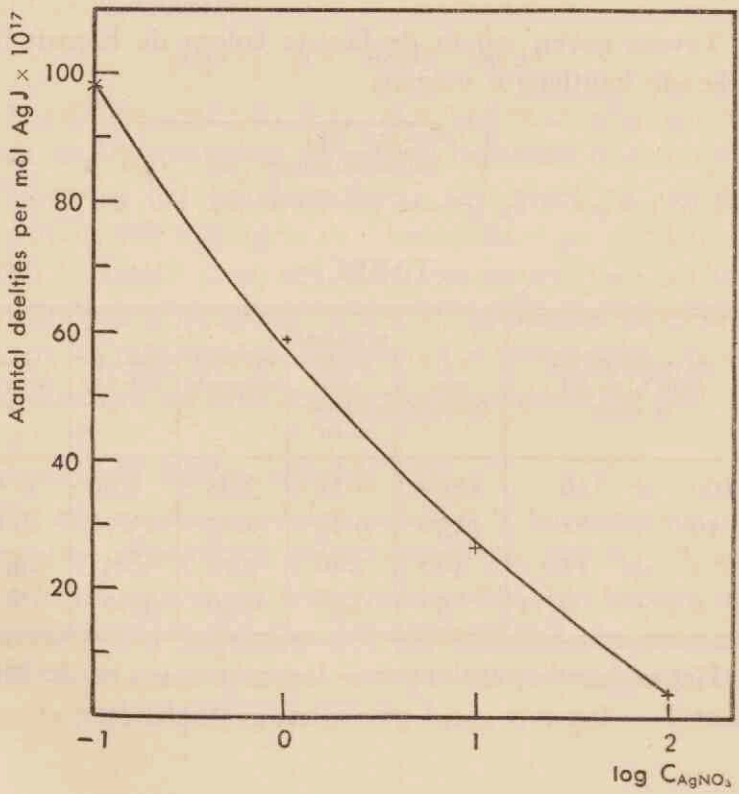
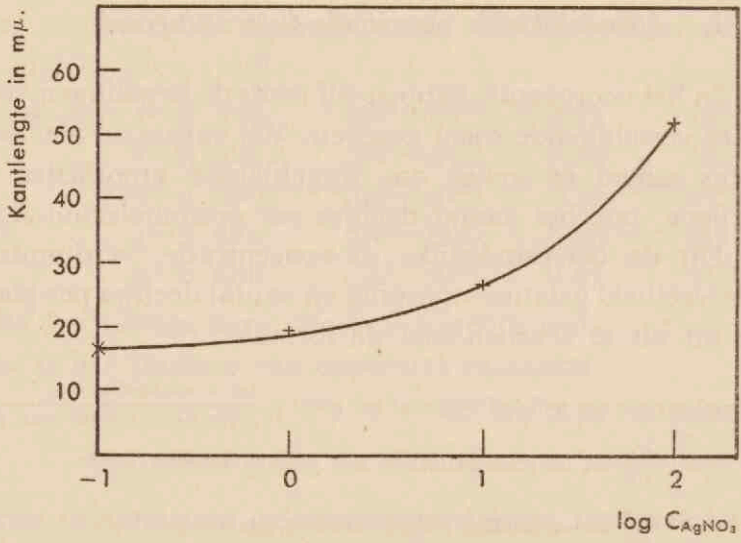
$$K = \sqrt[3]{\frac{\text{mol gew. AgJ}}{\text{deeltjes aantal per mol} \times \text{s.g.}}}$$

voor het mol gew. is 235 gebruikt, voor het soortelijk gew. 5,6.

TABEL 5.

sol gemengd uit AgNO <sub>3</sub> en KJ in maecq	sol- ver- dunning	per plaat zonder wig- correctie × 10 <sup>8</sup>	werkelijk aanwezig × 10 <sup>8</sup>	aantal per mol AgJ × 10 <sup>17</sup>	kant- lengte in mμ
100 + 110	2500	6.14	5.83	2.99	52.0
10 + 11	1250	9.74	9.25	23.7	26.0
1 + 1.1	400	7.48	7.11	58.3	19.3
0.1 + 0.11	50	9.96	9.46	97.0	16.3

Het verband: kantlengte — log c (c AgNO<sub>3</sub>) en deeltjes-aantal — log c (c AgNO<sub>3</sub>) geven wij grafisch weer.



## VERGELIJK MET ULTRAMICROSCOOP.

Het is interessant onze uitkomsten te vergelijken met die van ultramicroscopische tellingen. Dit was alleen bij de 2 meest geconcentreerde solen mogelijk. Bij de andere was elke telling uitgesloten.

*sol 100 + 110.*

Wegens de onzekere inhoudsbepaling van het gezichtsveld in den ultramicroscop hebben wij drie verschillende tellingen gedaan met telkens veranderde grootte van gezichtsveld, resp. 11845, 5923 en 18596  $\mu^3$ . Tevens hebben wij de sol-verdunningen gevarieerd.

Uit deze bepalingen berekenden wij voor het deeltjesaantal per mol AgJ:

$$1.08 \times 10^{17}$$

$$1.35 \times 10^{17}$$

$$1.25 \times 10^{17}$$

$$\text{gem. } \frac{1.19 \times 10^{17}}$$

de verhouding deeltjes  $\frac{\text{plaat}}{\text{ultramicroscop}} = \underline{2.5}$

Bij dit sol zijn dus slechts 40 % der werkelijk aanwezige deeltjes in den ultramicroscop zichtbaar.

*sol 10 + 11.*

Bij sol 10 + 11 vonden wij ultramicroscopisch

$$1.66 \times 10^{17} \text{ deeltjes per mol AgJ}$$

De verhouding  $\frac{\text{plaat}}{\text{ultramicroscop}}$  is hier 14.3

Slechts 7 % der aanwezige deeltjes zijn dus in den ultramicroscop zichtbaar.



II. *Afhankelijkheid: dispersiteitsgraad — tijd.*

De deeltjesgrootten, die wij in het voorafgaande gegeven hebben, waren bij solen, die 1 uur oud waren bepaald. Het is echter ook zeer interessant te weten, hoe zulk een sol met verloop van tijd verandert, hoe het staat met de stabiliteit, in zooverre deze zich uit in de verandering van het deeltjesaantal.

Van 3 solen hebben wij dit nagegaan. Wij maakten de solen nu uit telkens 50 c.c. der reageerende oplossingen, die met een normale pipet afgemeten werden. De fout hierbij is dus iets grooter dan in de vorige serie; bovendien zijn de vormingsvoorwaarden voor het sol door de grootere hoeveelheid iets verschillend. Dat de waarden, die wij nu na 1 uur vinden, iets verschillen met de vroeger bepaalde, behoeft ons dus niet te verwonderen.

Na verschillende tijden verdunnen wij een gedeelte van dit sol en behandelden dit dan op de normale wijze. Om zeker te zijn, dat wij voor elk punt der curve een goed telbare concentratie zouden hebben, maakten wij telkens een serie verdunningen. Wij waren daardoor tevens in staat nogmaals te controleeren, dat de uitkomsten in het telbare gebied onafhankelijk van de verdunning zijn.

*sol 110 + 110.*

Verdunnen van het sol geschiedde met dubbel-gedestilleerd water.

De eerste 22 uur bleef het sol bij 20° C. in het donker en werd daarna in een gesloten kast bij kamertemperatuur bewaard.

TABEL 6.

tijd na mengen	logtijd in min.	aantal deeltjes per mol $\times 10^{17}$
10 min.	1.00	5.32
60 min.	1.78	3.95
3 uur	2.26	3.35
22 uur	3.12	2.09
1 week	4.00	1.65
4 weken	4.60	1.33

Na 4 weken is het sol reeds gedeeltelijk irreversibel uitgezakt; de laatste waarde is daardoor iets te laag.

Na 1 week is het deeltjesaantal 31 % van dat na 10 min., 42 % van dit na 1 uur.

Na 4 weken is het deeltjesaantal 25 % van dat na 10 min., 34 % van dit na 1 uur.

*sol 10' + 11.*

Verdunnen van het sol geschiedde met dubbel-gedestilleerd water. De eerste 18 uur bleef het sol bij 20° C. in het donker en werd daarna in een gesloten kast bij kamertemperatuur bewaard.

TABEL 7.

tijd na mengen	logtijd in min.	aantal deeltjes per mol $\times 10^{17}$
60 min.	1.78	22.6
170 min.	2.23	18.2
18 uur	3.03	13.2
1 week	4.00	8.28
7 weken	4.85	4.78

Het sol is na 7 weken gedeeltelijk uitgezakt, door schudden is het weer te dispergeeren.

Na 1 week is het aantal deeltjes nog slechts 37 % van dat na 1 uur. Na 7 weken 21 %.

*sol I + I, I.*

Verdunnen van het sol geschiedde met ultrafiltraat.

De eerste  $15\frac{1}{2}$  uur bleef het sol bij  $20^{\circ}$  C. in het donker en werd daarna in een gesloten kast bij kamertemperatuur bewaard.

TABEL 8.

tijd na mengen	logtijd in min.	aantal deeltjes per mol $\times 10^{17}$
10 min.	1.00	70.5
60 min.	1.78	69.2
3 uur	2.26	63.8
$15\frac{1}{2}$ uur	2.97	50.5
1 week	4.00	18.6
4 weken	4.61	9.32
5 maanden	5.33	7.13

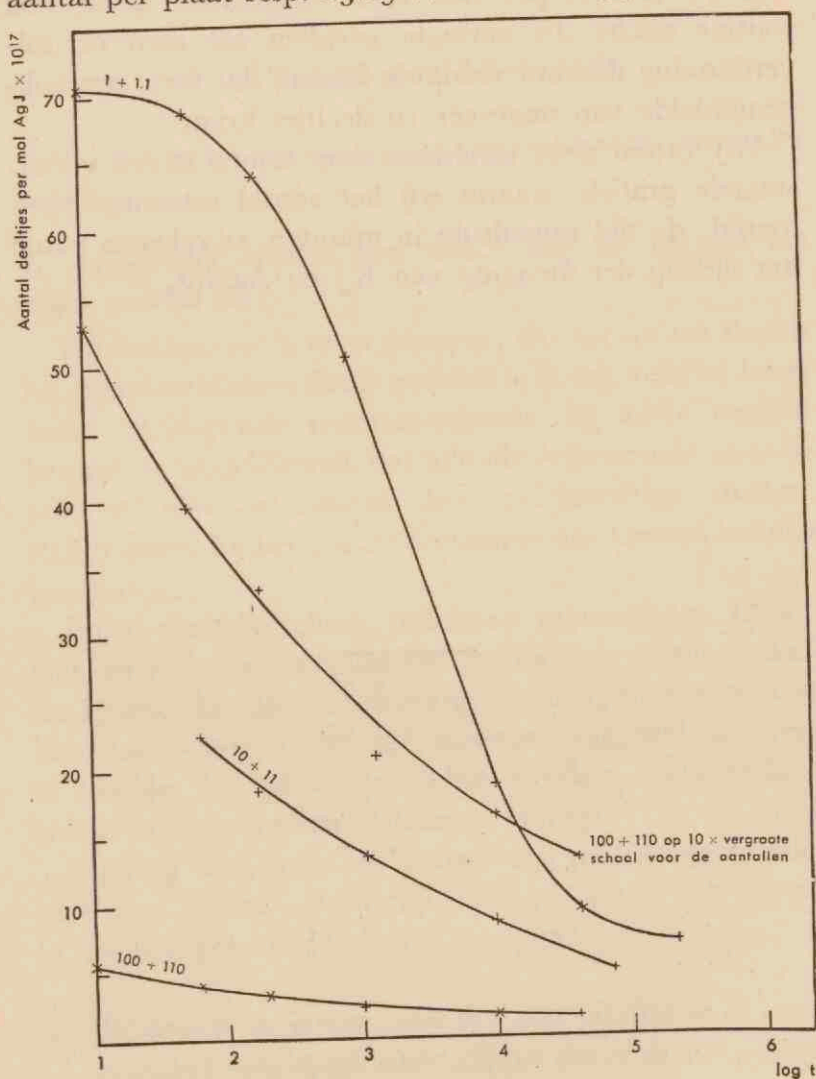
Na 1 week is het deeltjesaantal 26 % van dat na 10 min., 27 % van dit na 1 uur.

Na 4 weken is het deeltjesaantal 13 % van dat na 10 min.,  $13\frac{1}{2}$  % van dit na 1 uur.

Na 5 maanden is het deeltjesaantal 10.1 % van dat na 10 min., 10.3 % van dit na 1 uur.

Het is interessant nog even aan te geven, uit welke bepalingen de waarde voor 4 weken volgt, daar wij hier de gelegenheid hebben een plaat met zeer hoog deeltjesaantal (met overeenkomstig hoog hok-gemiddelde) te vergelijken met een van normaal aantal.

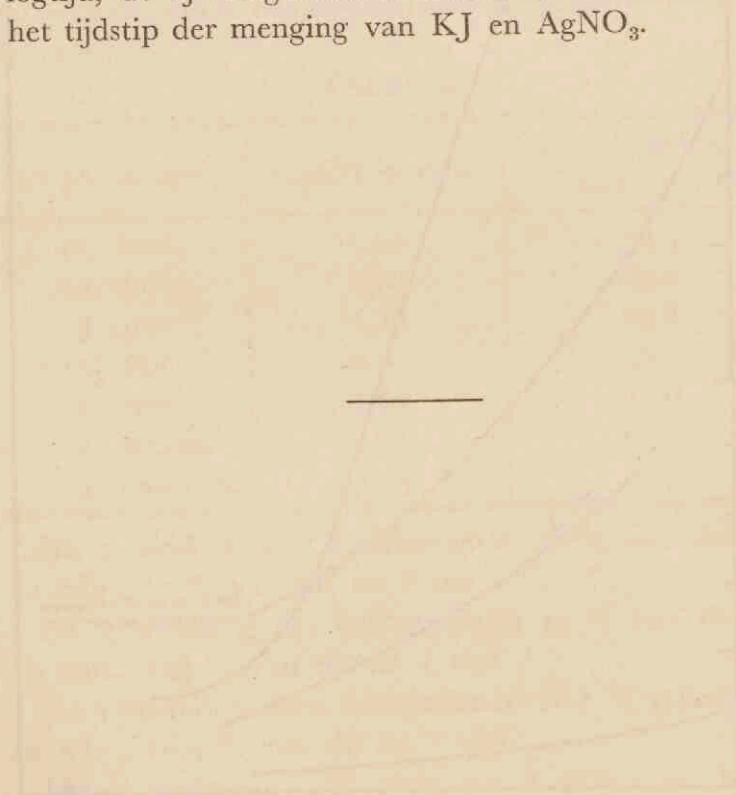
Bij 20- en 40-voudige verdunning was het gemiddelde aantal per plaat resp.  $23.69 \times 10^8$  en  $11.44 \times 10^8$ . De



laatste waarde wordt, op 20-voudige verdunning herleid  $22.88 \times 10^8$  en is dus zeer goed in overeenstemming met het direct bepaalde aantal.

Wij willen hierbij opmerken, dat het tellen van platen met 20 deeltjes per hok zeer vermoeiend is en veel routine eischt. In normale gevallen zal men de sol-verdunning daarom zoodanig kiezen, dat men een hok-gemiddelde van ongeveer 10 deeltjes krijgt.

Wij vatten deze resultaten weer samen in een vorenstaande grafiek, waarin wij het aantal uitzetten tegen logtijd, de tijd uitgedrukt in minuten, te rekenen vanaf het tijdstip der menging van KJ en  $\text{AgNO}_3$ .



## E. DISCUSSIE DER RESULTATEN.

Wij zullen de resultaten van ons onderzoek iets nader bekijken.

1. *AgJ-deeltjes bezitten geen kiemwerking ten opzichte van nieuw gevormd AgJ.*

Wij hebben reeds erop gewezen, dat tot nu toe slechts bij metalen kiemwerking gevonden is, bij relatief langzaam verlopende reductie-reacties. Bij zulke reacties bestaat de mogelijkheid, dat alle nieuwgevormde metaal-atomen, niet belemmerd door gelijksoortige atomen, zich terstond bij het rooster der aanwezige kiemen kunnen aansluiten.

Ionen-reacties echter verlopen momentaan. Indien zich hierbij een onoplosbare verbinding vormt, zullen de ionen, die deze verbinding vormen, weinig of niet beïnvloed door aanwezige molecuul-aggregaten, direct in hoopjes tot elkaar getrokken worden. Kiemwerking treedt bij deze systemen daarom niet op.

Bij AgJ b.v., waar dit laatste van toepassing is, moet met deze groote „Häufungsgeschwindigkeit“ een groote „Ordnungsgeschwindigkeit“ samengaan <sup>71)</sup>.

2. *Bij normale AgJ-solen vindt men door uittellen in de ultramicroscop aanzienlijk minder deeltjes dan er in werkelijkheid aanwezig zijn.*

Uit onze metingen blijkt duidelijk, dat ultra-microscopische telmethoden hier onjuiste waarden geven en

voor absolute metingen onbruikbaar zijn. Een bruikbare meetmethode hebben wij daarvoor in de plaats gesteld.

Door bij eenzelfde sol, zoowel de plaatmethode, als de ultra-microscopische methode toe te passen, kan men het amicronen-gehalte vinden.

3. *De deeltjesgrootte in AgJ-solen is afhankelijk van de concentratie der reageerende oplossingen. Hoe lager de concentratie is, des te kleiner zijn de deeltjes.*

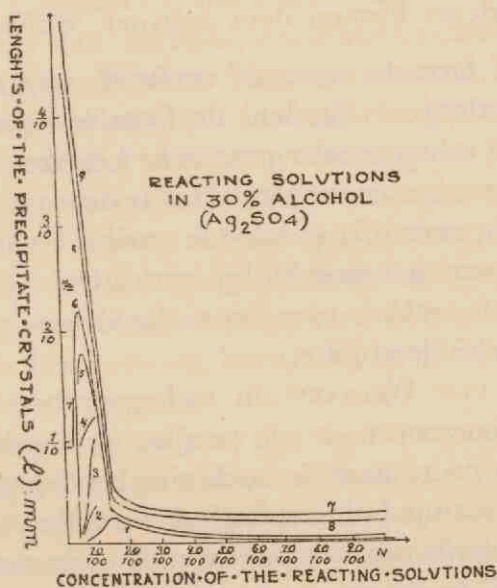
Eén man in het bijzonder, P. P. VON WEIMARN<sup>72)</sup>, heeft zeer veel experimenteel werk verricht over den invloed der concentratie van de reageerende oplossingen op de deeltjesgrootte en zijn conclusies in eenige wetten vastgelegd, waarvan er ons vooral twee interesseeren:

- I. Met toenemende concentratie der reageerende oplossingen gaat de deeltjesgrootte der individueele kristallen of neerslagen, zooals gemeten een bepaalden tijd na mengen der oplossingen, door een maximum.
- II. Hoe later men meet, des te sterker is het maximum naar links (kleinere concentraties) en naar boven (grootere deeltjes) verplaatst.

Wanneer het directe kristallisatie-proces afgeloopen is, is de toestand zoodanig, dat het maximum verdwenen is en over het geheele concentratie-gebied de deeltjesgrootte toeneemt met afnemende concentratie.

V. WEIMARN geeft zelf aan, dat voor verdwijnen van het in I beschreven maximum (uit het zichtbare gebied) soms maanden noodig zijn.

Ter illustratie van deze twee wetten geven wij een grafiek van v. WEIMARN met het verband concentratie-deeltjesgrootte voor verschillende tijden bij de vorming van  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  uit  $\text{MnSO}_4$  en  $\text{AgNO}_3$  in 30% alcohol. (Alexander, pag. 65).



Curve 1: The solid phase appears practically instantaneously; the measurements of the crystal size have been made at the end of the time period  $T_0$ , which represents the period (about 10-15 minutes) required for the operations of sampling and photomicrographing.

Curve 2:  $T_0 + 5$  min.; Curve 3:  $T_0 + 10$  min.; Curve 4:  $T_0 + 20$  min.; Curve 5:  $T_0 + 40$  min.; Curve 6:  $T_0 + 1$  hour; Curve 7:  $T_0 + 3$  hours; Curve 7a:  $T_0 + 24$  hours; Curve 8:  $T_0 + 2$  months; Curve 9:  $T_0 + 6$  months.

Een gelijksoortig verloop heeft v. WEIMARN bij meer dan 200 verschillende stoffen gevonden. Al zijn bepalingen hebben echter, voorzoover na te gaan, slechts betrekking op microscopische grootte-metingen en concentraties, waarbij deeltjes van microscopische dimensies ontstaan. Toch laat hij zijn conclusies ook voor het ultra-microscopische gebied gelden.



v. WEIMARN heeft ook getheoretiseerd over het kristallisatie-proces. Zooals TAMMANN <sup>73)</sup> reeds voor een „Einstoffsystem” deed, splitste hij het in twee fasen :

- a. condensatie van moleculen tot molecuul-complexen : kiemen;
- b. groei dezer kiemen door aanvoer (diffusie).

Hij gaf formules voor de snelheid, waarmede beide fasen verlopen. Speciaal de formule voor de kiemvorming is echter zonder praktische beteekenis, door een aantal zeer vage constanten. Het is daarom ook onmogelijk door vergelijking van de snelheid van kiemvorming en van aangroeiën bij varieerende concentratie conclusies te trekken over het verband tusschen concentratie en deeltjesgrootte.

Hocwiel VON WEIMARN dit toch geprobeerd heeft <sup>74)</sup>, was het, voorzoover uit zijn talrijke, weinig doorzichtige publicaties na te gaan is, toch zijn hoofddoel door alle mogelijke manipulaties met deze formules een inzicht in en een bewijs van zijn „wet van de overeenstemmende toestanden” te geven.

Daarmede wil hij zeggen, dat het mogelijk is, elke stof afhankelijk van de concentratie der reageerende oplossingen en precipitatie-voorwaarden in elken gewenschten verdeelingsgraad te brengen, of anders uitgedrukt, dat het bij goede keuze der voorwaarden mogelijk is, alle stoffen in een zelfden b.v. kolloïden verdeelingsgraad te brengen <sup>75)</sup>.

Wij mogen wel aannemen, dat de twee boven geformuleerde precipitatie-wetten in hoofdzaak het resultaat zijn van zijn microscopische metingen.

v. WEIMARN erkent wel den invloed van recristallisatie

en deeltjesaggregatie op de uiteindelijke deeltjesgrootte. Toch is hij van meening, dat primaire kristallisatie voor het verdwijnen van het maximum in de curve deeltjesgrootte-concentratie aansprakelijk gesteld moet worden. Dit is onbegrijpelijk.

Het is ook typeerend, dat andere auteurs <sup>76, 77</sup>), wanneer zij, over het verband concentratie-deeltjesgrootte sprekend, het werk van v. WEIMARN noemen, zich altijd tot zijn eerste wet beperken en verklaren, dat dit verband door een curve met maximum weergegeven wordt; dat de grootte bij een bepaalde concentratie maximaal is en bij hogere en lagere concentraties afneemt.

Het gebied van zeer hoge concentraties, waarbij soms blijkbaar geleichtige neerslagen ontstaan, kunnen wij hier buiten beschouwing laten. Wij bevinden ons zeker links van het maximum.

ZSIGMONDY <sup>78</sup>) geeft aan, dat men door concentratieverhoging der reagerende stoffen bij de vorming van goudsolen grotere gouddeeltjes krijgt.

SVEDBERG had een dergelijk verband eveneens gevonden <sup>79</sup>). Het is bekend, dat b.v. Berlijnsch blauw, indien het zich bij lage concentratie uit ferrichloride en geel bloedloogzout vormt, door het filter loopt, terwijl dit bij hogere concentraties niet gebeurt.

Goede kwantitatieve metingen van het verband concentratie-deeltjesgrootte zijn ons echter niet bekend.

Voor het eerst is dit verband dus kwantitatief bij een goed gedefinieerd systeem door ons bepaald.

4. *Bij drie verschillende solen werden verouderingscurven bepaald en geconstateerd, dat het deeltjesaantal in ongedialyseerde AgJ-solen zeer snel terugloopt.*

Door de veranderingen der deeltjesaantallen, tegelijkertijd met de plaatmethode en ultra-microscopisch te bepalen, zal men in staat zijn bijzonderheden over het mechanisme der hier optredende langzame vlokking te weten te komen.

Men kan op deze wijze b.v. nagaan, of het „bezem-effect” volgens WIEGNER<sup>80)</sup> d.w.z. het opvangen der kleinste aanwezige deeltjes door de grootste bij de veroudering inderdaad een rol van beteekenis speelt.

Wij meenen, dat onze proeven nog aanzienlijk uitgebreid moeten worden om redelijke gissingen over het mechanisme der sol-vorming te kunnen maken.

## LITERATUUR.

- 1) J. A. W. VERWEY, Diss. Utrecht 1933.
- 2) F. V. v. HAHN, Dispersoidanalyse, Leipzig 1928.
- 3) Zie H. BECHHOLD en L. VILLA, Biochem. Zeitschr. **165**, 250, 1925.
- 4) U. GERHARDT, Zeitschr. f. Phys. **35**, 697, 1926.  
**44**, 397, 1927.
- 5) O. v. BAYER en U. GERHARDT, Zeitschr. f. Phys. **35**, 718, 1926.
- 6) R. ZSIGMONDY, Phys. Zeitschr. **44**, 975, 1913.
- 7) R. ZSIGMONDY en BACHMANN, Kolloid-Z. **14**, 283, 1914.
- 8) G. WIEGNER en E. RUSSELL, Kolloid-Z. **52**, 189, 1930.
- 9) Lord RAYLEIGH, Philos. Magaz. (4) **37**, 384, 1869.  
107, 274, 447, 1871.  
(5) **12**, 81, 1881.  
**47**, 375, 1899.
- 10) D.V. W. MECKLENBURG Kolloid-Z. **14**, 172, 1914 (zwavel-solen).  
**15**, 149, 1915.  
**16**, 97, 1916.
- 11) MENON Kolloid-Z. **76**, 9, 1936 (Arseen- en Antimoonsulfide solen).
- 12) H. BECHHOLD en F. HEBLER Kolloid-Z. **31**, 70, 1922.
- 13) G. MIE, Ann. Phys. (4) **25**, 377, 1908.
- 14) FR. B. GRIBNAU, Diss. Utrecht 1935.
- 15) TEORELL, Kolloid-Z. **53**, 322, 1930.  
**54**, 58, 150, 1931.
- 16) B. TEŽAK, Zeitschr. f. Phys. Chem. A. **175**, 219, 284, 1935.
- 17) R. GANS, Ann. d. Phys. **37**, 881, 1912.
- 18) B. LANGE, Zeitschr. f. Phys. Chem. **132**, 1, 1928.
- 19) P. SCHERRER, ZSIGMONDY Kolloidchemie 3e ed. 1920, p. 394.
- 20) R. BRILL, Kolloid-Z. **69**, 301, 1934.
- 21) J. B. HALEY en H. FERREY, Trans. Farad. Soc. **32**, 1312, 1936.  
Hier ook nog eenige verdere literatuur.
- 22) J. B. HALEY, K. SOELLNER en H. FERREY, Trans. Farad. Soc. **32**, 1304, 1936.
- 23) J. H. CAMERON, Physics **3**, 57, 1932.
- 24) H. BECHHOLD, Zeitschr. f. Phys. Chem. **64**, 328, 1908.
- 25) H. MEYERINGH, Zeitschr. f. Hygiene u. Infektionskrankh. **97**, 116, 1923.
- 26) E. HATSCHKE, Kolloid-Z. **7**, 81, 1910.
- 27) E. COHEN en H. R. BRUINS, Zeitschr. f. Phys. Chem. **103**, 352, 1923.

- 28) A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. (4) **17**, 549, 1905.  
**19**, 371, 1906.  
 Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 235, 1908.  
 W. SUTHERLAND, Philos. Magaz. (6) **9**, 781, 1905.
- 29) A. WESTGREN, Zeitschr. f. Phys. Chem. **89**, 63, 1914.
- 30) O. FÜRTH, H. BAUER en H. PIESCH, Biochem. Zeitschr. **100**, 29, 1919.
- 31) G. G. STOKES, Camb. Trans. **9**, 5, 8, 1851.  
 Mathem. and Phys. Papers **3**, 58, 1851.
- 32) b.v. HEBLER, Kolloid-Z. **36**, 42, 1925.
- 33) S. ODÈN, Kolloid-Z. **26**, 100, 1920.
- 34) R. H. COUTTS, E. M. CROWTHER, B. A. KEEN en S. ODÈN, Proc. Roy. Soc. London **106**, A 33, 1924.
- 35) NORDLUND, Kolloid-Z. **26**, 121, 1920.
- 36) A. DUMANSKI, E. ZABOTINSKI en M. EWSEJEW, Kolloid-Z. **12**, 6, 1913.
- 37) THE SVEDBERG en J. B. NICHOLS, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2910, 1923.
- 38) THE SVEDBERG en K. RINDE, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 2677, 1924.
- 39) THE SVEDBERG, Kolloid-Z. **36**, ZSIGMONDY-Festschrift, 53, 1925.
- 40) P. H. WELLS en R. H. GERKE, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 312, 1919.
- 41) J. FERRIN, Ann. de Chim. et de Phys. (8) **18**, 1909.  
 Kolloid Beih., **1**, 221, 1909.
- 42) F. V. VON HAHN, Diss. Leipzig 1921.
- 43) PICTON, J. Chem. Soc. **61**, 146, 1892.
- 44) DUCLEAUX, J. chim. Phys. **7**, 405, 1909.
- 45) R. ZSIGMONDY, Zeitschr. f. Phys. Chem. **56**, 67, 1906.
- 46) ZSIGMONDY—THIESSEN, Das kolloide Gold, Leipzig 1925.
- 47) R. VANINO en F. HARTL, Berichte **39**, 699, 1906.
- 48) K. HIEGE, Diss. Göttingen 1914.
- 49) J. REITSTÖTTER, Diss. Göttingen 1917.
- 50) J. LINDEMAN, Kolloid-Z. **29**, 1, 1921.
- 51) BÖRJESON, Kolloid-Z. **27**, 18, 1920.
- 52) R. ZSIGMONDY, Zeitschr. f. Phys. Chem. **56**, 77, 1906.
- 53) J. VOIGT, Das kolloide Silber, Leipzig 1929.
- 54) b.v. LÜPPO—CRAMER, Kolloid-Z. **7**, 99, 1910; bijzonderheden over physische ontwikkelingsproeven worden later besproken.
- 55) H. R. KRUYT, Colloids, New-York 1930.
- 56) H. FREUNDLICH, Kapillarchemie Bd. II, Leipzig 1932.
- 57) W. REINDERS, J. Phys. Chem. **38**, 783, 1934.
- 58) W. REINDERS en HAMBURGER, Rec. Trav. Chim. **50**, 351, 1931.
- 59) W. REINDERS en R. DE VRIES, Rec. Trav. Chim. **56**, 985, 1937.
- 60) R. EVANS en W. HANSON, J. Phys. Chem. **41**, 509, 1937.
- 61) G. SCHWARZ en F. URBACH, Z. Wiss. Phot. **31**, 77, 1932.
- 62) LÜPPO—CRAMER, EDER's Handbuch der Photographie III 2, 1930, pag. 221, 257.
- 63) SCHEFFERS, Zeitschr. f. Phys. **20**, 109, 1923.
- 64) LUMIÈRE en SEYEWETZ, La Rev. Franc. Phot. **5**, 186, 1924.

- 65) A. F. ODELL, The Camera (Philadelphia) **46**, 217, 1933.  
**48**, 74, 1934.  
**54**, 145, 1937.
- 66) W. REINDERS en M. BEUKERS, Trans. Farad. Soc. **34**, 912, 1938.
- 67) J. M. EDER, Rezepte Tabellen und Arbeitsvorschriften, Halle 1933, pag. 163.
- 68) H. R. KRUYT en P. C. VAN DER WILLIGEN, Zeitschr. f. Phys. Chem. **139**,  
 53, 1928.
- 69) H. STAUDE, Photographische Rundschau **72**, 390, 1935.
- 70) Zie in dit verband echter ook:  
 R. EVANS en W. HANSON, The Photographic Journal **77**, 497, 1937.
- 71) F. HABER, Berichte **55**, 1717, 1922.
- 72) P. P. v. WEIMARN, o.a. ALEXANDER, Colloid Chem. Vol I, New York 1926.
- 73) TAMMANN, Zeitschr. f. Phys. Chem. **25**, 44, 1898.  
 Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 532, 1904.
- 74) ALEXANDER l.c. pag. 72.
- 75) Voor desbetreffende kritiek zie bv. BUCHNER en KALFF, Verslagen Kon.  
 Akad. **28**, 145, 1919.  
 BANGROFT, Journ. Phys. Chem. **23**, 100, 1920.
- 76) WO. OSTWALD, die Welt der vernachlässigten Dimensionen, Leipzig 1927.
- 77) A. TRIVELLI en S. SHEPPARD, The Silver Bromide Grain of Photographic  
 Emulsions, New York 1921.
- 78) R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie Leipzig 1920.
- 79) THE SVEDBERG, Kolloid-Z. **4**, 170, 190, 1909.
- 80) WIEGNER, Kolloid-Z. **8**, 227, 1911.
-



# STELLINGEN

## I

De opvatting van C. ROBINSON, dat het niet noodig is, bij emulsies aan het grensvlak olie - zeepoplossing een zeepfilm van meer dan monomoleculaire dikte aan te nemen, is niet juist voor zeepoplossingen, die geconcentreerder zijn dan  $\frac{1}{200}$  molair.

C. ROBINSON, *Trans. Farad. Soc.* **32**, 1424, 1936.  
G. S. HARTLEY, *ibid.* **34**, 1283, 1938.

## II

De meening, dat de groote oplosbaarheid van phenolen in formaldehyde-oplossingen door de in alle technische formaldehyde-oplossingen aanwezige methylalcohol te verklaren is, is onjuist.

N. J. L. MEGSON, *Trans. Farad. Soc.* **44**, 525, 1938.

## III

De proeven van EVANS & HANSON zijn niet nauwkeurig genoeg om de algemeene conclusie te rechtvaardigen, dat bij organische ontwikkelaars het reductieproces volkomen omkeerbaar is.

EVANS & HANSON, *J. Phys. Chem.* **41**, 507, 1937.  
CAMERON, *ibid.* **42**, 521, 629, 1938.





#### IV

Het lijkt onnoodig, in hydroxylverbindingen resonantie aansprakelijk te stellen voor de optredende associatie; deze associatie kan zeer goed door electrostatische krachten worden beschreven.

SIDGWICK Ann. Reports **31**, 37, 1933.

A. R. MARTIN Trans. Farad. Soc. **33**, 191, 1937.

**34**, 742, 1938.

#### V

Pyroabietinezuur is geen isomerisatie-, maar een disproportioneeringsproduct van abietinezuur.

FIESER en CAMPBELL, J. Am. Chem. Soc. **60**, 159, 1938.

#### VI

De cycloltheorie van WRINCH is aan zware bedenkingen onderhevig.

D. M. WRINCH, Proc. of the Roy. Soc. A **161**, 595, 1937.

F. HAUROWITZ, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **256**, 28, 1938.

#### VII

De theorie, volgens welke een bacteriophage een antistof is, die door het lichaam van den gastheer der betreffende bacterie gevormd wordt, is door GLASER onvoldoende weerlegd.

R. W. GLASER, The Am. Journ. of Hygiene **27**, 311, 1938.

---









Ut

1