



Eigenschappen van fotografische emulsies in verband met de bereiding en de samenstelling

<https://hdl.handle.net/1874/358135>

**EIGENSCHAPPEN VAN FOTOGRAFISCHE
EMULSIES IN VERBAND MET DE BEREIDING
EN DE SAMENSTELLING**

E. W. HELLENDOORN

ht
91

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT



3596 7029

ct. 92-192-1931

EIGENSCHAPPEN VAN FOTOGRAFISCHE EMULSIES IN
VERBAND MET DE BEREIDING EN DE SAMENSTELLING

**EIGENSCHAPPEN VAN FOTOGRAFISCHE
EMULSIES IN VERBAND MET DE BEREIDING
EN DE SAMENSTELLING**

P R O E F S C H R I F T

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNI-
FICUS Dr H. R. KRUYT, HOOGLEERAAR
IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUUR-
KUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN
SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER
WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 9 JULI 1941, DES NA-
MIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

EMILE WILLEM HELLENDOORN

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE



Aan mijn aanstaande Vrouw.

De proeven, die in dit proefschrift worden beschreven, zijn genomen in het Laboratorium voor Physische Chemie van de Technische Hoogeschool te Delft, onder leiding van Prof. Dr. W. Reinders in het tijdvak van September 1936 tot eind December 1938.

De promotie geschiedt onder promotorschap van Prof. Dr. H. R. Kruyt.

Eigenschappen van fotografische emulsies in verband met de bereiding en de samenstelling.

INHOUD.

	pag.
Inleiding	1
HOOFDSTUK I.	
Korte samenvatting van de bereiding van een broom-zilver-gelatine-emulsie	3
HOOFDSTUK II.	
Literatuuroverzicht over het verband tusschen de bereiding en de eigenschappen van fotografische emulsies .	7
§ 1. Over de mengverhouding van het broomzout en het zilvernitraat	7
§ 2. De korrelvergrooting tijdens de voorrijping	9
§ 3. De wijze van mengen en roeren	12
§ 4. De gevoeligheidsverhooging door de voorrijping . .	14
§ 5. De adsorptie van Br'-ionen, resp. Ag'-ionen, uit de oplossing bij de vorming van de AgBr-korrel en de beïnvloeding van de lichtgevoeligheid door deze ionen	16
§ 6. De invloed van wat AgJ in AgBr-gelatine-emulsies	20
§ 7. De emulsiegelatine	22
A. Haar gedrag als schutcolloid	22
B. De chemische werking van de gelatine	25
1. De reduceerende werking bij het rijpen	26
2. De broomacceptorwerking bij het belichten	30
3. De vorming van Ag ₂ S-kiemen bij de bereiding	31
§ 8. pH-effecten bij de emulsiebereiding	33

HOOFDSTUK III.

pag.

De bereiding van de platen en het meten van de karakteristieke eigenschappen van de emulsies	42
§ 1. De bereiding van de emulsies.	42
§ 2. Het gieten der platen	45
§ 3. Het bepalen van de karakteristieke eigenschappen van de emulsies.	46

HOOFDSTUK IV.

Wijzigingen in de bereiding en de samenstelling van een fotografische emulsie en de invloed hiervan op de karakteristieke eigenschappen	48
§ 1. De invloed van wisselende hoeveelheden KBr op de voor- en de narijping.	48
A. De invloed van KBr bij de voorrijping	48
1. op de gedaante van de karakteristieke kromme	48
2. op den sluier	51
B. De invloed van AgNO_3 in overmaat op de voorrijping in 1e neutraal milieu; 2e zuur milieu	53
C. De invloed van KBr op de narijping	55
§ 2. De invloed van een weinig AgJ in de zilverbromide-gelatine-emulsie	58
§ 3. De invloed van de pH tijdens de voorrijping, tijdens de narijping en tijdens de belichting	61
A. Over den invloed van de pH tijdens de narijping op de ligging van de karakteristieke kromme en op den sluier	61
1. zonder KBr.	61
2. met KBr.	66
3. bij emulsies, die met H_2O_2 -voorbehandelde gelatine zijn aangemaakt	68
B. Over den invloed van de pH bij de voorrijping op den sluier en de beïnvloeding van dezen sluier door de er op volgende narijping	70

	Pag.
C. Enkele proeven, waarbij de pH van narijping pas op de gewenschte eindwaarde is gebracht, nadat de narijping reeds eenigen tijd bij een andere pH had plaats gevonden	74
D. Over de grootte van de plotselinge plaatsverandering van de zwartingskrommen tengevolge van een pH-wijziging	77
E. Over de mogelijkheid van optreden van een ΔD - ΔpH -sprong buiten het emulsieficatieproces om	81
§ 4. De invloed van een wijziging van de gelatineconcentratie bij het voorrijpen op de karakteristieke eigenschappen van de emulsie	84

HOOFDSTUK V.

Variaties in de bereiding en in de samenstelling van de emulsie en de invloed hiervan op de korrelgrootte	88
A. Bepaling van de deeltjesgrootte langs fotomicrografischen weg	89
§ 1. De apparatuur	89
§ 2. Het maken van de opname	94
§ 3. Het oplossend vermogen van ons optisch stelsel	96
§ 4. Het bereiden van de korrelpraeparaten	97
§ 5. Het uitmeten en het uittellen van de korrels	98
§ 6. Onderzoek naar de reproduceerbaarheid van de telresultaten	102
Toepassingen	
§ 7. De korrelgrootte-verdeeling in een emulsie van het normaalrecept	110
§ 8. De invloed van KJ in het emulsierecept op de korrelgrootte	111
§ 9. De invloed van de vervanging van KBr door NH_4Br	111
§ 10. De invloed van de gelatineconcentratie bij de voorrijping	113

	pag.
B. Bepaling van de deeltjesgrootte door een sedimentatie-analyse	117
§ 1. De formule van Stokes en haar geldigheid bij de sedimentatie van AgBr-suspensies	117
§ 2. De door ons gebezigde methode.	120
§ 3. De bepaling van het AgBr in een emulsiemonster en het meten van de viscositeit	124
§ 4. De graad van verdunning bij de sedimentaties	125
§ 5. Over de nauwkeurigheid in de bepaling van een sedimentatie-kromme	127
§ 6. Een vergelijking tusschen de resultaten van de sedimentatie-methode en van de micrografische methode	128
Toepassing.	
§ 7. De invloed van de gelatineconcentratie bij de voorrijping op de korrelgrootte	133

HOOFDSTUK VI.

Samenvatting der resultaten	136
---------------------------------------	-----

INLEIDING.

Den 8sten September 1871 richtte de Engelsche arts R. L. Maddox de eerste aantekeningen over de bereiding van broomzilvergelatine-emulsies aan het British Journal of Photography en overhandigde den uitgever van dit tijdschrift tevens eenige negatieven, welke volgens dit nieuwe proces waren verkregen.

Weldra verving dit „droge” proces elk ander procédé en gelijktijdig werd onze kennis omtrent de bereiding en de eigenschappen van gelatine-emulsies buitengewoon uitgebreid. Onder de talrijke onderzoekers uit die periode neemt J. M. Eder een eerste plaats in en mede door de uitgave van zijn „Ausführliches Handbuch der Photographie” in 1880 danken wij aan hem, dat de kennis niet verspreid bleef of teloor ging, zoodat dit werk steeds het uitgangspunt vormde voor elk nieuw onderzoek.

Dit komt bovenal tot uiting in de 5e uitgave van het deel, getiteld „Die Photographie mit Bromsilber-Gelatine” in 1903, waarin vrijwel alle kennis van dien tijd over dit onderwerp, zoowel wat betreft de wetenschappelijke grondbeginselen, als ook de geheele techniek der bereiding, volledig wordt weergegeven.

Sedert het begin van deze eeuw is de fotografische emulsie in vele opzichten sterk verbeterd. Deze vooruitgang dankt zij in hoofdzaak aan enkele groote concerns, die, met een staf van vooraanstaande medewerkers en ten koste van zeer veel geld en na vele jaren ervaring, de leiding in handen hebben gekregen.

Begrijpelijk is het, dat veel van de aldus verkregen kennis en ervaring, vooral op het gebied der emulsiebereiding, niet voor publicatie vatbaar is. Wat in de patenten staat ver-

meld is niet meer dan de richting, waarin is gezocht om deze hoogte te bereiken. Daarnaast bestaat ongetwijfeld nog een zeer uitgebreide literatuur, voor een groot gedeelte eveneens afkomstig van de wetenschappelijke medewerkers van die groote firma's. Maar deze literatuur treedt reeds in sterke mate op het gebied van details en richt zich daarin meer naar de theorie. Algemeene richtlijnen voor de emulsiebereiding, zooals wij die vinden in het aangehaalde deel van Eder's Handbuch van 1903, vinden wij niet meer. En juist omdat toentertijd het opteekenen van zwartingskrommen nog bezwaarlijk ging en men dan zijn toevlucht in een omschrijving zocht, dringt zich bij de emulsiebereiding nog dikwijls de vraag op: Welke is nu precies de invloed van elk der vele factoren, waaraan bij de emulsiebereiding een rol wordt toegekend, op de eigenschappen van de emulsie en hoe uit zich deze invloed op de karakteristieke kromme?

Wij hebben in dit proefschrift vele variaties in de bereiding aan een emulsie onderzocht, waarbij wij steeds de verandering van de eigenschappen der emulsie aan de hand van zwartingskrommen hebben nagegaan.

Daarnaast hebben wij naar eenige, nog niet geheel opgehelderde verschijnselen, een diepergaand onderzoek ingesteld.

HOOFDSTUK I.

KORTE SAMENVATTING VAN DE BEREIDING VAN EEN BROOMZILVERGELATINE-EMULSIE.

Een fotografische broomzilvergelatine-emulsie wordt verkregen uit de dubbele omzetting van KBr (of NH_4Br) in overmaat met AgNO_3 , beide in oplossing, waarbij in den regel de KBr-oplossing verwarmd is en tevens alle of bijna alle gelatine bevat, terwijl de AgNO_3 -oplossing op kamertemperatuur is gebleven en in een dunne straal, onder krachtig omroeren, bij de KBr-gelatine-oplossing wordt geschonken.

Na deze menging hebben wij een stabiele colloïddisperse verdeling van AgBr in een verdunde gelatine-oplossing verkregen, waarin ook nog de overmaat bromide en het gevormde KNO_3 (resp. NH_4NO_3) aanwezig is.

Zouden wij deze emulsie na uitwasschen tot platen verwerken, dan zouden wij bemerken, dat de gevoeligheid nog minimaal is. Een meer gevoelige emulsie bezit AgBr-korrels van grootendeels microscopische afmetingen, zoodat allereerst gestreefd moet worden naar vergrooting van de AgBr-deeltjes. Dit heeft plaats door de emulsie langeren tijd, nog bij aanwezigheid van de zouten, op hoogere temperatuur te houden, het z.g. rijpen of digereeren van de emulsie; deze zal, in onderscheid met de later nog plaats hebbende narijping, met *voorrijping* of *eerste digestie* worden aangeduid. Naar men in de literatuur vindt opgegeven werkt daarbij het aanwezige bromide als oplosmiddel voor het AgBr, zoodat nu vergrooting der deeltjes plaats kan hebben, doordat de grootere deeltjes ten koste van de kleinere in grootte toenemen (z.g. Ostwald-rijping; zie verder Hfdst. II § 2 over korrelgroei).

Dikwijls wordt echter het AgNO_3 toegevoegd in den vorm van ammoniakale zilveroplossing. Doordat ammoniak de oplos-

baarheid van het AgBr verhoogt, versnelt het de omkristallisatie van kleinere tot grootere AgBr-deeltjes, zoodat de voorrijping van een *ammoniakemulsie* bij lagere temperatuur kan plaats hebben dan die van een NH_3 -vrije emulsie, de z.g. *kookemulsie*. Bedraagt deze temperatuur bij de laatste 60°C en hooger, zoo is zij bij ammoniakemulsies tijdens de voorrijping gewoonlijk niet hooger dan 45°C .

Na deze temperatuurbehandeling, welke dus ten doel had om o.m. door vergrooing der deeltjes een hogere gevoeligheid van de emulsie te verkrijgen, wordt de emulsie niet dadelijk op de onderlaag uitgegoten, maar worden de oplosbare zouten, die bij het indrogen zouden uitkristalliseeren, door een waschproces verwijderd. Doorgaans wordt de emulsie daartoe eerst bij lage temperatuur gedurende eenige uren opgestijfd en vervolgens, om een grooter oppervlak aan het waschwater te bieden en het diffusieproces daarmee te bespoedigen, in kleine blokjes gesneden (het z.g. „Nudeln” van de emulsie).

Na grondig uitwasschen zouden direct platen gegoten kunnen worden, zoo men niet gevonden had, dat een tweede temperatuurbehandeling vele eigenschappen van de emulsie, maar in het bijzonder de lichtgevoeligheid, nog in hooge mate kan verbeteren. Deze z.g. *narijping*, welke in tegenstelling tot de voorrijping meer van chemischen aard schijnt te zijn, wordt dan ook algemeen toegepast om het optimum aan lichtgevoeligheid te verkrijgen. Met dit narijpen kan men echter niet onbegrensd doorgaan, aangezien een te lange behandeling sluier doet ontstaan.

Heeft de emulsie de genoemde behandelingen doorgemaakt, dan is zij, hoewel slechts gevoelig voor blauw, blauw-violet en ultra-violet licht, voor menig doel reeds voor het gebruik gereed. Voor de meeste doeleinden evenwel, ook voor het groote quantum negatiefmateriaal voor amateurdoeleinden, moet de lichtgevoeligheid nog uitgebreid worden tot andere deelen van het spectrum. Deze „kleursensibilisatie” valt echter buiten het bestek van dit proefschrift.

Wel verdient hier het feit vermelding, dat men in den regel een emulsiekorrel niet enkel uit zuiver zilverbromide laat bestaan, maar zorgt, dat er eenige procenten zilverjodide tusschen

zijn gemengd. Deze geringe hoeveelheid jodide schijnt in niet onbelangrijke mate de gevoeligheid te kunnen verhoogen, ook reeds doordat het sluiwerend werkt, waardoor de rijping tot een verder stadium kan worden voortgezet.

Wanneer wij de geheele bereiding van een fotografische, niet-ammoniakale, emulsie nog eens overzien, dan blijken de eigenschappen van een geheele reeks factoren afhankelijk te zijn. Deze zijn:

bij de voorrijping:

1. De aard van het gebezigde oplosbare broomzout.
2. De overmaat van dit broomzout t.o.v. het AgNO_3 .
3. De soort en de hoeveelheid van de gebruikte gelatine, zoowel wat betreft zijn fysische eigenschappen, als wat betreft zijn chemische eigenschappen.
4. De stadia, waarin men tijdens de bereiding een gelatine-toevoeging laat plaats hebben.
5. De hoeveelheid toegevoegd jodide.
6. Het tijdstip, waarop men het jodide toevoegt.
7. De wijze, waarop men de AgNO_3 -oplossing bij de halogeenzoutgelatine-oplossing laat vloeien.
8. De pH van de emulsie tijdens de voorrijping.
9. De temperatuur, waarbij men de voorrijping laat geschieden.
10. De tijd, gedurende welken men voorrijpt.

bij het wasschen:

11. De samenstelling van het waschwater en de zouten, die daarmee aan het begin van het narijpen in de emulsie zijn gebracht.

bij het narijpen:

12. De soort en de hoeveelheid gelatine, die wordt toegevoegd.
13. De pH van de emulsie tijdens het narijpen.
14. De temperatuur, waarbij men de narijping laat plaats hebben.

15. De tijd, gedurende welken men narijpt.
16. Stoffen, die men toevoegt om de narijping te bevorderen of den sluier te weren.

bij het gieten van de plaat:

17. De dikte van de gegoten emulsielaag, waarmede in nauw verband staat de hoeveelheid halogeenzilver per cm^2 plaatoppervlak.

Naast deze opsomming komen nog zooveel onberekenbare factoren, dat Lüppo-Cramer de opmerking maakt, dat het den schijn heeft of bij de bereiding van een emulsie zelfs de vorm van de schalen van invloed zou zijn op de eigenschappen van het uiteindelijke resultaat.

Het verwondert ons dan ook niet, dat het een jarenlange vertrouwdheid met de emulsiefabricatie vereischt, om uit een bereidingsvoorschrift het type van de emulsie af te kunnen lezen; nog minder, om daaruit nadere eigenschappen bij voorbaat te kunnen voorspellen.

HOOFDSTUK II.

LITERATUUROVERZICHT OVER HET VERBAND TUSSCHEN DE BEREIDING EN DE EIGENSCHAPPEN VAN FOTOGRAFISCHE EMULSIES.

§ 1. *Over de mengverhouding van het broomzout en het zilvernitraat.*

Wanneer men broomkalium met zilvernitraat in tegenwoordigheid van gelatine mengt, dan pleegt men steeds het eerste in overmaat te nemen. Als reden geeft Eder ¹⁾ aan, dat vrij AgNO_3 in aanraking met gelatine te gemakkelijk ontleedt ²⁾, vooral bij het koken van een broomzilveremulsie, wat een sluiser bij het ontwikkelen zou geven. Het broom- en zilverzout precies tegen elkaar uitwegen is natuurlijk wel theoretisch mogelijk, maar practisch nauwelijks uitvoerbaar; vandaar, dat het broomzout in overmaat wordt genomen.

Gaan wij nu na, welke overmaat in de practijk dan wel genomen wordt, dan blijkt daarin in het geheel geen eenheid te bestaan; ook niet, wanneer wij de vraag wat minder algemeen stellen en de mengverhouding alleen bij een bepaald type nagaan. Eder zelf houdt zich op grond van zijn uitgebreide ervaring aan de verhouding van 5 deelen AgNO_3 op 4 deelen KBr (= 3,3 deelen NH_4Br). Aangezien de theoretische verhouding is 5 dln. AgNO_3 op 3,5 dln. KBr , wordt dus de overmaat bromide niet onbelangrijk gekozen ³⁾.

¹⁾ Ausführliches Handbuch der Photographie von J. M. Eder, Bd. III Die Photographie mit Bromsilber-Gelatine, 5e Aufl. 1903 (voortaan slechts aangeduid door Eder), pag. 49.

²⁾ F. Wentzel, Die Fabrikation der phot. Platten, Filme u. Papiere, Ausführliches Handbuch der Photographie von J. M. Eder, Bd. III, Tl. 1, 1930 (in het vervolg slechts aangeduid met Wentzel).

³⁾ Bennet en ook Wilson bevelen de verhouding aan van 11 dln. AgNO_3 op 7 dln. NH_4Br ; Abney een verhouding van 10 op $7\frac{1}{3}$ en Burton van

Eder laat zich daartoe door de volgende redenen bewegen:

1. Bij een behoorlijke hoeveelheid bromide in overmaat treedt bij lang koken of door behandelen met ammoniak niet gemakkelijk sluier op ¹⁾.
2. Het rijpen door koken kan langer worden voortgezet dan bij een geringe overmaat.
3. Het in het broomkalium in de warmte opgeloste en bij het afkoelen afgescheiden uiterst fijn verdeelde AgBr werkt gunstig op de platen ²⁾.
4. Tevens kunnen door onvoorzichtig afwegen op ongevoelige balansen niet zoo gemakkelijk fouten worden gemaakt.

De voornaamste reden is echter misschien wel deze, dat weinig bromide in overmaat een geringe gevoeligheid geeft (dit is in verband te brengen met punt 2, omdat wij met meer bromide in overmaat de voorrijping tot een hoogere gevoeligheid kunnen doorzetten ³⁾); neemt men de overmaat echter te ruim, dan schijnt de gevoeligheid weer minder te worden en ontstaan er bij de kookmethode flauwe tot sluielige negatieven.

Bij vermindering van de bromide-overmaat tot even boven de aequivalente hoeveelheid heeft volgens Wentzel de rijping langzamer plaats; men krijgt echter bij een fijnere korrel een steilere gradatie, gepaard aan een grootere dekking. Neemt men de overmaat zeer ruim, dan heeft weliswaar de rijping sneller plaats, maar men krijgt echter een vlakke gradatie, zoodat men dergelijke emulsies in ongemengden toestand niet meer kan gebruiken ⁴⁾.

Lüppo-Cramer ⁵⁾ beschrijft nog het verschijnsel, dat bij gebruik van een groote bromide-overmaat in een ammoniak-

21 op 12 $\frac{1}{2}$ (volgens Eder); ook de menigvuldige recepten uit E. J. Wall, *Photographic Emulsions*, Chapman & Hall 1929, geven allerhande mengverhoudingen met bromide in overmaat.

¹⁾ Eder, pag. 362, 363, 365 en 371.

²⁾ Wat Eder hier precies mee bedoeld is niet duidelijk.

³⁾ Eder, pag. 368.

⁴⁾ Wentzel, pag. 164.

⁵⁾ Lüppo-Cramer, *Die Grundlagen der Photographischen Negativverfahren, Ausführliches Handbuch der Photographie von J. M. Eder, Bd. II, Tl. 1, 1927* (voortaan slechts aangegeven door L-Cr—Band), pag. 48 en 591, waarbij tevens zwartingskrommen; *Z. wiss. Phot.* 23, 288 (1924/'25).

emulsie opvallend goede solarisatiebeelden verkregen kunnen worden.

§ 2. *De korrelvergrooting tijdens de voorrijping.*

Bekijken wij een AgBr-gelatine-emulsie, die slechts korten tijd heeft gerijpt, onder het microscoop, dan zullen wij bemerken, dat de korrels uiterst fijn zijn.

Vervolgen wij het geheele voorrijpingsproces microscopisch tot aan het optreden van sluier, dan zien wij naast de buitengewone toename van de gevoeligheid van de sensitometerstrookjes tevens een belangrijke korrelvergrooting ¹⁾ ²⁾.

Deze AgBr-korrels in de gesmolten emulsie en ook in de gegoten plaat bezitten een duidelijke kristalstructuur. De allereerste vorming van het zilverbromide leidt echter onder invloed van het schutcolloid (gelatine) slechts tot de vorming van een colloidaal praecipitaat. Er moet dus een overgang van colloidaal AgBr tot kristallijn AgBr hebben plaats gehad.

Deze overgang heeft des te sneller plaats onder invloed van een oplosmiddel voor zilverbromide als kaliumbromide, ammonia enz. Temperatuurverhoging werkt eveneens de snelheid van overgang in de hand. Het is hierbij onverschillig of het colloïdale zilverbromide uit een aggregaat van microkristallen bestaat of uit werkelijk amorph zilverbromide, aangezien de oplosbaarheid van colloidaal AgBr, als zijnde een minder stabiele vorm, grooter is dan van kristallijn AgBr. Zoo kan men denken, dat een omzetting plaats heeft met behulp van het oplosmiddel, waarin het colloïdale AgBr telkens oplost en waaruit dan het kristallijne AgBr kristalliseert.

Door Liesegang is aan dit proces van de korrelvergroo-

¹⁾ Bij een broomzilvercolloidium-emulsie met overmaat bromide heeft eveneens korrelvergrooting plaats, echter gepaard aan een gevoeligheidsvermindering, L-Cr—Band, pag. 524.

²⁾ Voor microscopisch onderzoek naar het rijpingsproces zie o.a. J. M. Eder, Phot. Korr. 17, 30 (1880), V. Bellach, Die Struktur der fotogr. Negative, Diss. Marburg (1903), Banks, Phot. J. 22, 159 (1898), Dyer, Jahrb. 18, 437 (1904), S. E. Sheppard & C. E. K. Mees, Investigations on the theory of the photographic process, Longmans (1907), A. P. H. Trivelli & S. E. Sheppard, The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions, Rochester (1921).

ting, dat slechts een deel uitmaakt van het geheele proces der voorrijping, den naam „Ostwald-rijping” gegeven ¹⁾.

Met behulp van de fotomicrografische methode hebben verschillende onderzoekers door korreltellingen deze Ostwaldrijping quantitatief nagegaan. Sheppard & Lambert ²⁾ vonden bij een verdunde waterige AgBr-suspensie met geringe overmaat KBr, dat de frequentiekrommen, aangevende het aantal deeltjes van een bepaalde grootte als functie van deze grootte, voor een langeren rijpingstijd vlakker gaan lopen. Tchibissoff ³⁾ bezigde een niet-ammoniakale emulsie met een groote overmaat KBr (200%), waarbij hij drie uur voorrijpte en er om de 2 minuten een proefje uitnam om te onderzoeken. Hij vond globaal wel als feit, dat de eerste rijping werkelijk een fysische rijping is, zich uitende in een vervlakking van de frequentiekrommen en een verschuiving naar den kant van de grootere korrels.

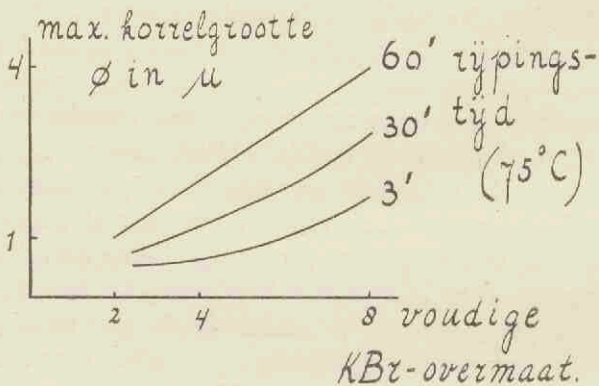


Fig. 1.

Verband tusschen de maximum korrelgrootte en de KBr-overmaat na verschillende rijpingstijden.

Hierboven geven wij een diagram weer, afkomstig van Meidinger ⁴⁾, waarin de korrelgrootten, overeenkomende

¹⁾ R. E. Liesegang, Phot. Korr. 51, 656 (1915), W. Ostwald, Z. phys. Chem. 34, 503 (1900).

²⁾ S. E. Sheppard & R. H. Lambert, Coll. Symp. Mon. 6, 265 (1928).

³⁾ C. W. Tchibissoff, IXe Congrès Int. Phot. (Paris, 1935), pag. 405.

⁴⁾ W. Meidinger, Physik. Z. 38, 564 (1937).

met de maxima uit de frequentiekrommen, na drie verschillende rijpingstijden als functie van de KBr-overmaat zijn uitgezet. Wij zien de sterke toename met den duur van de voorrijping, zoowel als met de grootte van de KBr-overmaat ¹⁾).

De invloed van de KBr-overmaat op de Ostwaldrijping blijkt ook duidelijk uit proeven van Sheppard & Lambert ²⁾, waarbij zij de verandering van het aantal korrels van een bepaalde grootte-klasse met den rijpingsduur bij verschillende bromideconcentraties hebben nagegaan. Wanneer de logaritmische van het aantal korrels van zoo'n grootte-klasse wordt uitgezet tegen den rijpingstijd (zie fig. 2), dan ontstaan voor de kleinere korrels rechte dalende lijnen, waarbij de helling afhangt van de KBr-concentratie (de curven moeten wij slechts beschouwen

¹⁾ In de literatuur wordt deze invloed van het KBr veelal daaraan toegeschreven, dat men zegt, dat AgBr in een KBr-oplossing beter oplosbaar is dan in zuiver water. Bewijzen voor deze veronderstelling zijn echter niet voorhanden. Weliswaar lost AgBr in een geconcentreerde KBr-oplossing veel meer op dan in zuiver water, maar voor de zeer verdunde oplossingen, waarmee wij bij de rijping te maken hebben (hoogstens 1/20 molair) is dit moeilijk te verwachten. Integendeel, verwacht mag worden, dat een dergelijke hoeveelheid de oplosbaarheid van het AgBr door toevoeging van de Br⁻-ionen verlaagt.

De verklaring van de gunstige werking van het KBr op de korrelvergrooting zal dus elders gezocht moeten worden.

Eenige gegevens over de oplosbaarheid van AgBr in geconcentreerde KBr-oplossingen vinden wij bij K. Hellwig, Z. anorg. Chem. 25, 157 (1900):

Oplosbaarheid van AgBr in KBr-oplossingen
(bij 25° C).

Mol KBr per l.	g AgBr per l.	Uit deze tabel zien wij, dat de oplosbaarheid zeer sterk toeneemt met de KBr-concentratie.
4,864	26,44	Kiezen wij bij onze proeven een overmaat van 0,5 g KBr op een aeq. hoeveelheid van 3,5 g (in ca. 75 cc emulsie), dan is de KBr-concentratie slechts 0,05 mol/l, dus zal er bij
4,44	17,95	
4,18	13,50	
3,68	7,50	
2,81	2,34	
2,76	2,20	

25° C wel geen AgBr in oplossing gaan. De oplosbaarheid neemt volgens opgave sterk toe bij verhooging van de temperatuur.

Volgens B. H. Carroll & D. Hubbard, J. Phys. Chem. 31, 906 (1927), neemt de oplosbaarheid van AgBr in geconc. KBr-oplossingen toe met ca. het kwadraat van de KBr-concentratie.

²⁾ S. E. Sheppard & R. H. Lambert, l.c.

tot aan den knik, daar deze het einde van den korrelgroei door de zuivere Ostwaldrijping aangeeft).

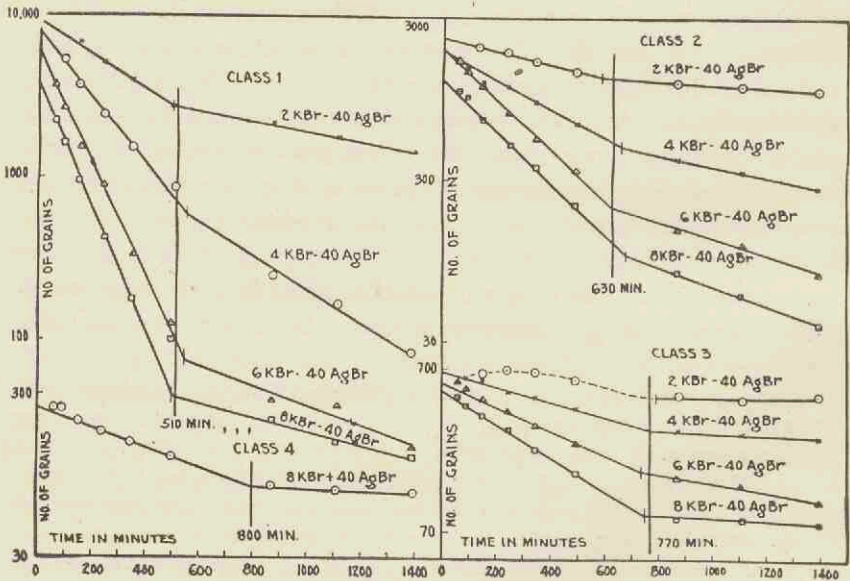


Fig. 2.

De afname van het aantal korrels van een korrelgrootte-klasse men den rijpingsduur bij verschillende KBr-concentraties (betrekking hebbende op waterige AgBr-suspensies zonder gelatine).

§ 3. De wijze van mengen en roeren.

Laten wij, zooals het meest gebruikelijk is, de AgNO_3 -oplossing langzaam vloeien bij de bromide-gelatine-oplossing, dan vormt zich het eerste deel van het praecipitaat in een zeer veel grootere overmaat bromide dan het laatste deel van het praecipitaat. Laten wij de AgNO_3 -oplossing heel langzaam toevloeien, m.a.w. geven wij het eerst gevormde deel van het praecipitaat ruim gelegenheid om in de groote overmaat oplosmiddel te groeien, dan bevinden deze eerste korrels zich in een veel verder gevorderd groeistadium dan de overige korrels, die eerst later in een veel geringere overmaat bromide worden gevormd.

Het resultaat van een zeer gevarieerde mengtijd op de dis-

persiteitsverdeling der korrelgrootten zien wij zeer duidelijk in bijgaande figuur 3 van Trivelli & Smith ¹⁾. De nummers 8 t/m 14 bij de krommen geven achtereenvolgens de frequentie-

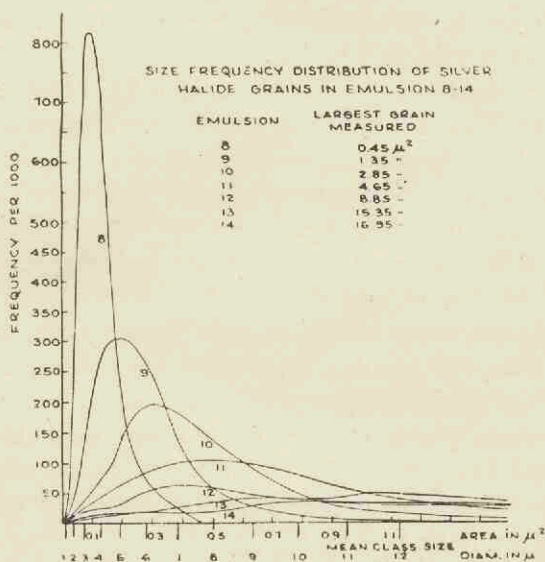


Fig. 3.

Korrelgrootteverdeling van zeven volgens hetzelfde recept bereide emulsies, doch met zeer uiteenlopende mengtijd (van emulsie 8—14 resp. 0,5—90 min.).

krommen aan van emulsies, die alle volgens hetzelfde recept zijn bereid, maar waarvan de mengtijd varieerde van ca. 0,5 min. tot 90 min. Bij een zeer korten mengtijd verkrijgen wij een emulsie met een geringe variatie in de korrelgrootte, tevens zijn deze korrels uiterst fijn. Hoe langer de mengtijd heeft geduurd, hoe grooter variatie wij in de korrelgrootten krijgen en hoe meer het maximum van de krommen in de richting van de grootere korrels verschuift.

Het is dus duidelijk, dat wij met de wijze van mengen de dispersiteitsverdeling van de emulsiekorrels in de hand hebben

¹⁾ A. P. H. Trivelli & W. F. Smith, Phot. J. 79, 330 (1939).

en daarmee, zooals gebleken is, de gradatie kunnen beïnvloeden ¹⁾.

Het resultaat van een snelle mengwijze is, dat de korrels geen uitgesproken rijpingsverschil hebben en in gevoeligheid niet veel van elkaar verschillen. Het gevolg hiervan is een steile gradatie van de karakteristieke curve, gepaard aan een zeer hoge dekkraft van de emulsie.

Hebben wij daarentegen het toevloeien heel langzaam doen plaats hebben dan hebben wij, naast sterk doorgerijpte gevoelige korrels, nog vele ongevoelig gebleven korrels. De gevoeligheid voor geringe lichtsterkten is bij een dergelijke emulsie grooter. De karakteristieke kromme loopt echter flauwer op en vervlakt reeds bij een geringe maximale zwarting ²⁾.

Algemeen genomen kan men zeggen: streeft men voor bepaalde doeleinden naar een homogeen-fijnkorrelige, weinig gevoelige, contrastrijke emulsie, dan moet snel worden gemengd en niet te lang gerijpt bij een geringe overmaat bromide ³⁾; om een hoge gevoeligheid te verkrijgen voegt men daarentegen de AgNO_3 -oplossing liefst in kleine porties met eenigen tijd tusschenruimte toe, maar verkrijgt noodwendig tevens een minder steile gradatie ⁴⁾.

Niet enkel de mengsnelheid van de emulsie, maar ook de mechanische beweging tijdens het mengen is van groote betekenis voor de karakteristieke eigenschappen van de emulsie ⁵⁾.

§ 4. *De gevoeligheidsverhooging door de voorrijping.*

De temperatuurbehandeling van de emulsie na het mengen doet de lichtgevoeligheid buitengewoon toenemen. Tegelijk daarmee zien wij bij de voorrijping een vergrooting van de deeltjes. Deze effecten blijken in het algemeen parallel te loopen in dien zin, dat een vergrooting van de deeltjes een verhooging van de gevoeligheid ten gevolge heeft.

¹⁾ Wentzel, pag. 173 en 174.

²⁾ L-Cr—Band, pag. 591.

³⁾ L-Cr—Band, pag. 16, 18 en 53.

⁴⁾ „Papyrus”, Phot. Ind. 23, 372 (1925).

⁵⁾ R. E. Liesegang, Phot. Ind. 23, 111 (1925); zie ook M. Wada, Sc. Ind. Phot. 10, 67 (1939).

Mogen wij er nu de gevolgtrekking uit maken, dat de gevoeligheid van een emulsie alleen bepaald wordt door de grootte der daarin aanwezige broomzilverdeeltjes?

Uit de voorschriften van de verschillende emulsiereiders kunnen wij reeds aanstonds afleiden, dat wij dit stellig niet mogen doen, aangezien zij voor de gevoeligheid een bepaalde bromide-overmaat als het beste aangeven, terwijl nog meer bromide den korrelgroei toch in gunstigen zin beïnvloedt. Ook zouden wij dan uit de resp. korrelgrootten van twee emulsies een besluit mogen trekken omtrent hun relatieve gevoeligheden, hetgeen eveneens niet toelaatbaar is.

Uit het werk van The Svedberg is gebleken ¹⁾, dat na voorafgegane belichting een zeker aantal van de korrels uit een emulsie bij voortgezette ontwikkeling geheel ontwikkeld worden, terwijl de overblijvende korrels niet door den ontwikkelaar worden veranderd. Wij zien dus, dat wij niet mogen spreken van *de* gevoeligheid van een korrel, daar zij bij voortgezette ontwikkeling of geheel gereduceerd wordt of onaangetaast blijft. De korrelgevoeligheid heeft dus slechts een statistische beteekenis. De kans voor een korrel om na een bepaalde belichtingssterkte ontwikkelbaar te worden, blijkt toe te nemen met haar grootte. Hebben wij een grootere en een kleinere korrel naast elkaar, dan kunnen wij echter nog niet zeggen, dat de grootste na een bepaalde belichtingstijd het eerst ontwikkelbaar zal zijn geworden. De korrelgevoeligheid wordt n.l. in hooge mate beïnvloed door de voorgeschiedenis van de korrel. Wij mogen dus slechts zeggen, *dat in statistischen zin alleen in een en dezelfde emulsie de grootere korrels lichtgevoeliger zijn dan de kleinere.*

Onder de factoren bij het rijpingsproces, welke deze voorgeschiedenis bepalen en naast de korrelvergrooting ook de gevoeligheid bevorderen, moet allereerst de vorming van Ag-reductiekiemen door de gelatine genoemd worden. Daarnaast heeft er door de gelatine (zie aldaar pag. 31) tevens vorming

¹⁾ The Svedberg, Phot. J. 62, 186 (1922); zie ook L-Cr—Band, pag. 29 en pag. 19, 20 en 21.

van Ag_2S -kiemen plaats, die in denzelfden geest werken als de Ag -kiemen ¹⁾).

Voor deze beide factoren geldt echter, dat vermeerdering van de bromide-overmaat remmend gaat werken op de vorming van dit soort kiemen, m.a.w. de gevoeligheid vermindert ²⁾. Een speciaal onderzoek over de mate, waarin bromide de vorming van deze kiemen tegenwerkt, bestaat niet (zie dit hoofdstuk § 7 over gelatine).

§ 5. *De adsorptie van Br' -ionen, resp. Ag' -ionen, uit de oplossing bij de vorming van de AgBr -korrel en de beïnvloeding van de lichtgevoeligheid door deze ionen.*

Wij willen hier in het kort melding maken van enkele gegevens over de adsorptie van Br' -ionen of Ag' -ionen aan het kristaloppervlak, wanneer het AgBr in een overmaat van een van deze componenten wordt gepraecipiteerd.

Reeds Stas ³⁾ deelt mede, dat AgBr gepraecipiteerd in een overmaat AgNO_3 wit is en gepraecipiteerd in een overmaat bromide geel. Vogel ⁴⁾ had toen reeds waargenomen, dat het in een overmaat AgNO_3 gevormde AgBr sneller verkleurt dan het in een overmaat KBr gevormde AgBr , hetgeen werd opgevat als een acceptorwerking van het overtollige AgNO_3 . Door Lottermoser ⁵⁾ werd gevonden, dat wij in het eerste geval positief geladen AgBr verkrijgen, in het tweede geval negatief geladen AgBr . Zsigmondy ⁶⁾ gaf tenslotte de verklaring en wees er op, dat wij in het eerste geval een AgBr -

¹⁾ L-Cr—Band, pag. 9, 21, 29 en 288.

Lüppo-Cramer heeft ook de rijping bij zuivere AgJ -emulsies nagegaan. Daar bij de gerijpte AgJ -emulsies geen kiemen zijn aan te toonen en de gevoeligheid toch, vergeleken met de zeer disperse AgJ -emulsies buitengewoon is toegenomen, moet hier alles aan de vergrooting, of wel de omvorming van de korrels geweten worden; Z. wiss. Phot. 27, 1 (1929).

²⁾ Lüppo-Cramer, Z. wiss. Phot. 23, 290 (1925), L-Cr—Band, pag 51 en 106.

³⁾ Stas, Ann. Phys. et Chem. 5, 289 (1874).

⁴⁾ H. W. Vogel, Ann. d. Physik, 119, 497 (1863).

⁵⁾ A. Lottermoser, Z. phys. Chem. 60, 451 (1907); 70, 239 (1910);

A. Lottermoser & A. Rothe, Z. phys. Chem. 62, 359 (1908).

⁶⁾ R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2e Aufl. 1918, pag. 294.

korrel hebben, positief geladen door geadsorbeerde Ag^+ -ionen, het z.g. „*zilverlichaam*”, in het tweede geval door adsorptie van Br^- -ionen uit de oplossing een negatief geladen „*broomlichaam*”.

Voor de mate van adsorptie van een ion uit een oplossing aan een ionentralie geldt de adsorptieregel van Paneth & Horovitz¹⁾, die luidt, dat de adsorptie des te beter zal zijn, hoe slechter oplosbaar in het betreffende oplosmiddel de verbinding is tusschen het ion en het tegengesteld geladen bestanddeel uit het kristalrooster.

De gedachtegang van Fajans²⁾ om de meer uitgebreide lichtgevoeligheid van het zilverlichaam te verklaren is de navolgende:

De Ag^+ -ionen worden (volgens hem in gedehydrateerde toestand) aan de Br^- -ionen van het oppervlak der broomzilverdeeltjes aangehecht en geven daaraan de positieve lading. De electrostatische werking van de in oplossing achterblijvende nitraat-ionen meent hij te kunnen verwaarloozen. Dat heeft tot resultaat, dat in het zilverlichaam de electronenovergang naar een Ag^+ -ion van de grenslaag, d.i. de reductie tot een Ag -atoom, door een geringere energie kan worden teweeggebracht dan bij het normale oppervlak.

Om aan deze opvatting meerderen steun te verleen, moest eerst nog bewezen worden, dat inderdaad in tegenwoordigheid van een overmaat AgNO_3 een voldoende dichtheid van bezetting van het AgBr -oppervlak met Ag^+ -ionen resulteert om dit oppervlak als veranderd te mogen aanzien, anderzijds, dat de verhoogde fotochemische gevoeligheid van het zilverlichaam juist met deze oppervlakteverandering samenhangt.

Frankenburger³⁾ heeft daartoe eenerzijds de hoeveelheid geadsorbeerde Ag^+ -ionen door titratie bepaald en anderzijds de grootte van het AgBr -oppervlak door telling en meting der deeltjes met het ultra-microscop berekend en gevonden, dat

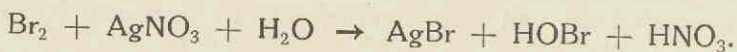
1) F. Paneth & K. Horovitz, Z. phys. Chem. 89, 513 (1915).

2) K. Fajans, Z. Elektrochem. 28, 499 (1922).

3) K. Fajans & W. Frankenburger, Z. Elektrochem. 28, 499 (1922); Z. phys. Chem. 105, 255 (1923).

in contact met een Ag^+ -ionenoplossing van $1,8 \times 10^{-5}$ mol/l ongeveer elk 6e tot 10e broomion van het AgBr -oppervlak een zilverion draagt.

Het tweede punt, dat n.l. de verhoogde fotochemische gevoeligheid van het zilverlichaam juist met deze oppervlakteverandering samenhangt, vormt het nieuwe in de, door Fajans en medewerkers ontwikkelde theorie. De werking van het overtollige AgNO_3 werd tot nog toe enkel beschouwd als een chemische, n.l. als broomacceptorwerking, waarbij het AgNO_3 met het vrijkomende broom zou reageeren volgens de vergelijking



Fajans neemt nu aan, dat naast de secundaire (als donkerreactie te beschouwen) werking van de AgNO_3 -oplossing als *broomacceptor* (chemische sensibilisator) ook nog een primaire, optische sensibilisatie bestaat door de geadsorbeerde Ag^+ -ionen, die dan ook als bijzonder werkzame *electronenacceptoren* worden aangezien ¹⁾.

Dit zou blijken uit de verandering in het spectrale gedrag. Het zuivere *aequivalente zilverbromide* verkleurde onder een bestraling met licht van verschillende golflengte slechts dan, wanneer deze golflengte kleiner was dan ca. 435 m μ . Daarbij werd Hg-damp als broomacceptor gebruikt.

Het *zilverlichaam* echter met overtollig AgNO_3 in neutraal en zuur milieu verkleurde reeds onder een roodfilter bij een golflengte van 620 m μ , waarbij naast de door de kleursverandering aangetoonde zilverafscheiding ook nog een broomafscheiding werd aangetoond, door het met een indifferente gasstroom in loog te leiden, waarna het nephelometrisch met AgNO_3 kon worden gemeten ²⁾.

¹⁾ Naderhand is door Fajans (zie L-Cr—Band, pag. 673) dit eenvoudige beeld van een electronenacceptorwerking vervangen door het standpunt, volgens welke het primaire fotochemische proces bestaat òf in de afsplitsing van een electron van een gedeformerd halogeen ion òf in het verschuiven van het electron naar een hogere quantenbaan.

²⁾ K. Fajans & W. Frankenburger, Z. Elektrochem. 28, 499 (1922), Z. phys. Chem. 105, 273 (1923).

Het overtollige AgNO_3 bij het zilverlichaam speelt dus niet enkel de rol van broomacceptor, maar het heeft ook een spectrale sensibilisatie tengevolge, m.a.w. zij beïnvloedt het primaire lichtproces.

Wij kunnen het niet geheel eens zijn met de opvatting van Fajans om hieruit de conclusie te trekken, dat de acceptorwerking slechts een secundaire werking is, het feit blijft bestaan, dat het zilverlichaam t.o.v. een aequivalent AgBr -lichaam een sensibilisatie naar het rood heeft ondergaan.

De broomacceptorwerking wordt door Fajans dus niet geheel buiten beschouwing gelaten. Volgens hem spelen zulke secundaire reacties zonder twijfel voor den voortgang van de broomafscheiding en voor de hoeveelheid van de optredende zwarting, dus voor het quantitative verloop van de reactie, nog een groote rol ¹⁾.

Het spectrale gedrag van het *broomlichaam* onder krachtig zure broomacceptoren als H_2SO_3 en phenylpropionzuur bleek gelijk te zijn aan dat van het aequivalente AgBr -lichaam met Hg -damp als broomacceptor.

Steiner mat nadien de spectrale gevoeligheid van het broomlichaam in neutrale en in zure oplossing met aethyleen als broomacceptor. De ontleding begon bij ca. 490μ en werd krachtiger bij afnemende golflengte ²⁾.

Naderhand zijn door Fajans, Fromherz & Karagunis ³⁾ nog spectrale absorptiemetingen verricht aan het aequivalentlichaam, zilverlichaam en broomlichaam van AgBr -solen en -gels om te zien, of deze absorpties samenhangen met de boven reeds besproken veranderingen in spectrale gevoeligheid.

De uitkomst van deze waarnemingen was, dat tusschen het zilverlichaam en het broomlichaam een duidelijk verschil in extinctie viel aan te toonen. Overeenkomstig de meer naar het

¹⁾ Zie ook K. Fajans & W. Steiner, Z. phys. Chem. 125, 307 (1927).

²⁾ K. Fajans & W. Steiner, Z. phys. Chem. 125, 275 (1927);
K. Fajans in L-Cr—Band, pag. 668.

³⁾ K. Fajans, H. Fromherz & G. Karagunis, Z. Elektrochem.
33, 548 (1927);

H. Fromherz, Z. phys. Chem. B, 1, 324 (1928);

H. Fromherz & G. Karagunis, idem, pag. 346.

rood liggende gevoeligheidsgrens van het zilverlichaam was ook de extinctie in het gebied van grootere golfenlengte duidelijk sterker dan die van het broom- en aequivalentlichaam. Eveneens vonden zij, dat tusschen het broomlichaam en het aequivalentlichaam slechts een zeer gering verschil in extinctie bestond, wellicht iets minder dan verwacht werd uit de gevoeligheidsmetingen van Steiner.

§ 6. De invloed van wat AgJ in AgBr-gelatine-emulsies.

Over de voordeelen van wat zilverjodide in de zilverbromide-emulsie *bij gezamenlijke praecipitatie*, wanneer dus AgNO₃ bij de gezamenlijke oplossing van KBr en KJ wordt gevoegd, kunnen wij bij Eder het volgende vinden ¹⁾:

Over het algemeen kan men zeggen, dat een ammoniakemulsie met een gering jodidegehalte een grootere belichtingsspeelruimte heeft dan een zonder jodide. Bij een groot jodidegehalte kan de gevoeligheid door een voortgezette rijping van de emulsie sterk verhoogd worden, de beelden worden echter in de lichte partijen monotoon en krijgen een gebrek aan kracht.

Volgens Eder zou dus de toevoeging van AgJ een vermindering der gradatie van de karakteristieke kromme tengevolge hebben. Daar wat jodide sluierwerend werkt, zou het voordeel dus daarin zijn gelegen, dat men AgJ-AgBr-emulsies langer kan rijpen en daardoor tot een hoogere gevoeligheid kan brengen zonder het gevaar voor het optreden van sluier te vreezen ²⁾.

Aangeraden wordt een gewichtspercentage van 1—6% AgJ. Het is zelden nuttig om meer dan 5% te gebruiken, daar de kracht en de plasticiteit van de platen er onder lijdt. 10% AgJ vond Eder reeds te hoog, aangezien de beelden zeer dun worden en moeilijk krachtig zijn te ontwikkelen. Daar

¹⁾ Eder, pag. 119/120.

²⁾ Lüppo-Cramer vindt de AgJ bevattende emulsie *in hetzelfde bereidingsstadium* reeds gevoeliger dan een zuivere bromide-emulsie. Dit komt niet overeen met de opvatting van Eder, volgens wien de hoogere gevoeligheid pas door de mogelijkheid van een voortgezette rijping zou ontstaan.

echter ammoniakemulsies, die een dergelijk hoog jodidegehalte bevatten, nog een rijping bij 50—60° C toelaten, kunnen zij toch wel tot zeer snelle emulsies worden gerijpt.

Bij een zure kookemulsie werkt een gering jodidegehalte eveneens gunstig, hoewel velen hierbij de zuivere bromide-emulsie verkiezen (!). Zilverjodide in een kookemulsie geeft in geringe hoeveelheden (2—4%) een toename van de hoogste lichten en een zachte gradatie aan de negatieven; het verhoogt de helderheid, vertraagt de ontwikkeling en geeft bij lang voortgezette ontwikkeling meer details in de schaduwen. In grootere hoeveelheid (8%) treedt een duidelijk verlies aan kracht op, afhankelijk van den gebruikten ontwikkelaar.

Wentzel wil het jodidegehalte terugbrengen tot slechts 1,5 à 2% AgJ, daar men alleen bij zoo'n gehalte nog een behoorlijke dekkraft kan verkrijgen, bovendien heeft men het voordeel, dat de platen belangrijk sneller kunnen worden gefixeerd ¹⁾.

Tchibissoff geeft enkele getallen over de afhankelijkheid van de gamma met het percentage jodide voor een niet-ammoniakale emulsie ²⁾:

Conc. AgJ (mol %)	Gamma
0	1,27
1	1,76
2	1,66
3	1,29
5	1,27

Uit deze cijfers, die geen conclusie toelaten over de gevoeligheid, zien wij, dat inderdaad door toevoeging van meer dan 1% AgJ de gradatie met deze grootere toevoeging afneemt. Opvallend is echter de verhooging van de gradatie, die door ca. 1% AgJ zou optreden. Hierover vinden wij geen aanwijzing bij andere schrijvers.

¹⁾ Wentzel, pag. 164/165.

²⁾ C. W. Tchibissoff, IXe Congrès Int. Phot. (Paris, 1935), pag. 405.

Ook op de korrelgrootte oefent het AgJ nog een merkbaaren invloed uit.

Bij afwezigheid van AgJ komen naast veel kleine korrels ook relatief zeer groote korrels voor. Met 2% AgJ is de korrelgrootte regelmatiger. Een emulsie, die een paar procent jodide bevat, heeft gemiddeld kleinere korrels dan een op gelijke wijze klaargemaakte AgBr-emulsie zonder jodide ¹⁾.

Dat bij gelijken rijpingstijd de maximum korrelgrootte van een AgJ bevattende broomzilveremulsie kleiner is dan van een

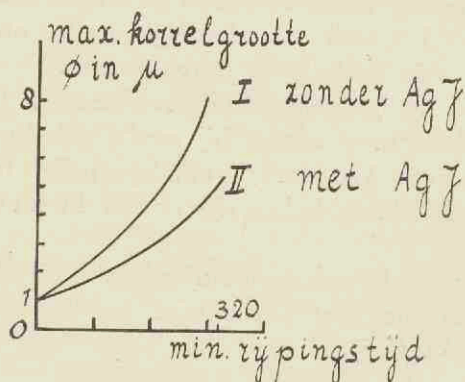


Fig. 4.

Verband tusschen de maximum korrelgrootte en de rijpingstijd voor

- I. een zuivere AgBr-emulsie.
- II. een AgJ-AgBr-emulsie met 4,5% AgJ.

zuivere AgBr-emulsie van overigens gelijke samenstelling, zien wij ook uit bijgaande figuur 4, afkomstig van Meidinger ²⁾.

§ 7. De emulsiegelatine.

A. Haar gedrag als schutcolloid.

De werking van de emulsiegelatine bij het bereidingsproces ligt in de eerste plaats in haar *gedrag als schutcolloid*, d.w.z.

¹⁾ Lüppo-Cramer vindt hier de AgJ bevattende emulsie in hetzelfde stadium van bereiding hooger gevoelig dan de andere (zie noot 2 op pag. 20). Het moment van de korrelgrootte wordt dus overgecompenseerd door de functie van het jodide, L-Cr—Band, pag. 14; Z. wiss. Phot. 27, 9 (1929).

²⁾ W. Meidinger, Physik. Z. 38, 564 (1937).

dat in haar tegenwoordigheid het eerst gevormde colloid-disperse AgBr tegen coagulatie door electrolyten, d.i. samenballen der afzonderlijke deeltjes tot grootere aggregaten, bijna volledig wordt behoed. Daarnaast vertraagt het den groei der korrels door rekristallisatie ¹⁾.

Zetten wij bij verschillend gehalte aan gelatine de betrekking tusschen de dispersiteit van het AgBr en de concentratie van de AgBr-suspensie in een curve uit, dan hebben deze krommen

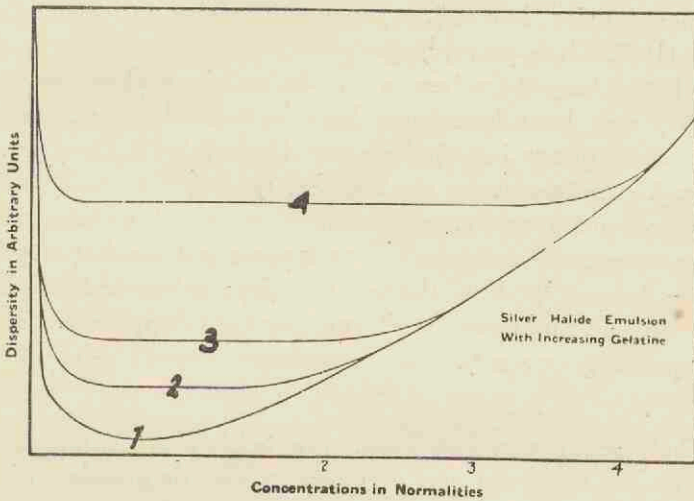


Fig. 5.

Het verband tusschen de dispersiteit van een AgBr-praepitaat en de concentratie in Mol/l bij toenemende gelatine-concentratie.

nagenoeg den vorm als weergegeven in figuur 5 ²⁾, d.i. zij ver-
toonen een minimum in de dispersiteit. Het effect van het
schutcolloid uit zich in een vervlakkings van de curven en een
verplaatsing van het minimum naar hoogere concentraties. Dit
effect zal des te sterker optreden, hoe grooter de concentratie
van de gelatine is, zoodat de emulsiemaker de korrelfijnheid in

¹⁾ Eder, pag. 14, 23 en 24; L-Cr—Band, pag. 3.

²⁾ A. P. H. Trivelli & S. E. Sheppard, The Silver Bromide Grain,
pag. 35 e.v.

hooge mate kan beïnvloeden door de keuze van de gelatineconcentratie bij het mengen, waarna de rest van de gelatine pas gedurende het overige deel van het rijpingsproces kan worden toegevoegd.

Niet enkel de *korrelgroei* tot grootere kristallen wordt door gelatine belemmerd, maar ook de *korrelvorm* wordt door haar beïnvloed. De sterke vormveranderingen, waartoe de belemmering in enkele groeirichtingen bij het AgBr-kristal, dat behoort tot de hexakis-octaëdrische klasse van het regulaire stelsel, in gelatine-emulsies kan leiden, zijn uitvoerig onderzocht door Trivelli & Sheppard ¹⁾.

De betrekking tusschen de fysische eigenschappen van de gelatine, den korrelgroei en het tot stand komen van de kristalvorm tijdens het rijpen is zeer ingewikkeld. De meeningen loopen hieromtrent nog sterk uiteen ²⁾.

Tegenwoordig neemt men veelal aan, dat de gelatine stoffen kan bevatten, die de eigenlijke vertragers zijn van het uitgroeien van de korrels ³⁾. Een theorie van deze schutwerking, berustende op een „inactivering” van het kristaloppervlak, is door Sheppard gegeven ⁴⁾.

In het begin van dit hoofdstuk hebben wij reeds terloops melding gemaakt van een eigenschap van de gelatine, die voor de fotografische plaat van zeer veel belang is. Dit is n.l. haar vermogen, dat zij het samenballen der afzonderlijke deeltjes tot grootere aggregaten verhindert. De AgBr-korrels zijn dus van elkaar gescheiden in de emulsie aanwezig. Het gevolg daarvan is, dat bij de ontwikkeling de reductie, welke in een korrel plaats heeft, zich niet kan voortplanten naar een naburige korrel, m.a.w. dat dus alleen die korrels, welke bij de belichting

1) A. P. H. Trivelli & S. E. Sheppard, idem, pag. 39 e.v., pag. 75 e.v.

2) Wentzel, pag. 109; M. Miyata, Kyoto Imp. Univ. 8, 138 (1934); R. Zsigmondy, Z. anal. Chem. 40, 714 (1901); Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, pag. 15 en L-Cr—Band, pag. 28.

3) A. Steigmann, Chem. Ztg. 59, 821 (1935); zie ook E. Manckenberg in F. Wentzel, Die Phot. Chem. Ind., Techn. Fortschr. Ber. X, 17 (1926).

4) S. E. Sheppard, Phot. J. 69, 330 (1929).

een kiem van voldoende grootte hebben gekregen, tot ontwikkeling worden gebracht.

In de literatuur heeft langen tijd de controverse bestaan tusschen diegenen, die meenden, dat colloïdvrij AgBr niet is te ontwikkelen, in dien zin, dat zulk zilverbromide ook in niet-belichten toestand volledig door een ontwikkelaar wordt gezwart en anderen, die colloïdvrij zilverbromide wel ontwikkelbaar achtten. Er bestaat intusschen slechts een gradueel verschil, hetgeen is gebleken uit proeven van Ollendorff & Rhodius ¹⁾. Volgens hen bestaat er enkel een verschil in tijd tusschen het optreden van een zwarting van de belichte deelen en het optreden van den sluier, welke in het geval van bindmiddelvrij AgBr relatief klein is en in het geval van een normale AgBr-gelatine-emulsie zeer veel groter is. Door den ontwikkelaar zoo te wijzigen, dat ook bij bindmiddelvrij AgBr de tijd tusschen de reductie van de belichte korrels en de reductie van de onbelichte korrels binnen handelbare grenzen kwam te liggen, konden zij de fotografie op bindmiddelvrije AgBr-lagen practisch bruikbaar maken.

Wij moeten tevens aannemen, dat de broomzilverkorrel bij het rijpen geen compact geheel blijft, maar veel onvolkomenheden bevat, die het mogelijk maken, dat wat gelatine in het inwendige van de korrel geoccludeerd wordt, zoodat het gemeenschappelijk aanrakingsoppervlak AgBr-gelatine vele malen groter is, dan enkel het buitenoppervlak van den korrel ²⁾.

B. De chemische werking van de gelatine.

Naast de werking van de gelatine als schutcolloïd bij het rijpen willen wij eenige aandacht besteden aan *de chemische werking van de gelatine* en wel allereerst aan haar gedrag als reductiemiddel.

Dit gedrag is tweeledig: bij het rijpen wordt veelal veronder-

¹⁾ G. Ollendorff & R. Rhodius, IXe Congrès Int. Phot. (Paris, 1935); Z. wiss. Phot. 35, 81 (1936).

²⁾ J. M. Eder, Sitz. ber. d. k. Akad. Wiss., Wien, Dez. 1885; L-Cr—Band, pag. 425, 433 e.v.; W. Reinders, Z. phys. Chem. 77, 677 (1911); Trivelli & Sheppard, The Silver Bromide Grain, pag. 37, 125.

steld, dat het broomzilver heel zwak wordt gereduceerd, waarbij reductiekiemen van vrij Ag zouden ontstaan ¹⁾; bij de belichting wordt ook een rol aan de gelatine toegekend, n.l. als chemische sensibilisator (broomacceptor), hetgeen wil zeggen, dat het tijdens de belichting vrijkomende broom door de gelatine wordt gebonden.

Dat het gehalte aan reduceerende bestanddeelen uit de gelatine vrij belangrijk is, is gemakkelijk aan te toonen met de z.g. „zilverproef” van Vogel ²⁾, waarbij een gelatine-oplossing wordt verwarmd met een ammoniakale zilveroplossing. Fotografisch bruikbare gelatine mag bij deze proef geen te sterke zilverafscheiding geven ³⁾. Bizio vermeldt nog over de reduceerende werking van gelatine, dat zij sublimaatoplossing tot mercuriochloride kan reduceeren en in alkalische oplossing HgO tot vrij kwikzilver ⁴⁾.

1. *Het reduceerend vermogen van de gelatine tijdens het rijpen op het halogeenzilver in de emulsie is eigenlijk slechts langs indirecten weg aangetoond.*

Uit het feit bijv., dat een chemische sluier ontstaat door te lang koken, door slechte gelatine, te veel ammoniak enz. besluit Eder dat dit, evenals het ontstaan van een z.g. lichtsluier, te danken is aan een geringe reductie van het broomzilver, waarna het zich dan in een ontwikkelaar zwart ⁵⁾.

Er zijn nog andere feiten, die het hoogst waarschijnlijk maken, dat de gelatine op het zilverbromide tijdens het rijpen reduceerend inwerkt.

Allereerst *de invloed van bromide op de rijping en de sluiervorming*. Een emulsie, die geen overtollig oplosbaar bromide bevat, sluiert heel gemakkelijk ⁶⁾. Lüpko-Cramer vergelijkt den remmenden invloed van de aanwezigheid van broomzout op de

1) L-Cr—Band, pag. 9, 424.

2) Eder, pag. 31; Jahrb. 10, 476 (1896).

3) Lüpko-Cramer, Phot. Korr. 63, 293 (1927).

4) Bizio, Ber. 9, 1438 volgens Eder, pag. 89.

5) Eder, pag. 86 e.v.

6) Eder, pag. 86 e.v., 133.

vorming van de reductiekiemen door de gelatine met de overeenkomstige werking van broomionen op de reductie van broomzilver door een ontwikkelaar ¹⁾). Hieruit kunnen wij de gevolgtrekking maken, dat tijdens de z.g. voorrijping door de hoge broomionenconcentratie slechts een geringe reductiekiemvorming zal optreden en dat dit pas in sterkere mate het geval kan zijn tijdens de tweede rijping na wegwassching van het overtollige bromide.

In de tweede plaats *de invloed van zuur en alkali op de rijping en de sluiervorming*. In tegenwoordigheid van alkalisch reagerende stoffen rijpt de emulsie reeds bij een lagere temperatuur en mag men deze bij het rijpingsproces niet te hoog laten oploopen, daar anders sluiert optreedt. Een spoortje KOH werkt bij 100° C reeds zoo krachtig, dat de emulsie zich spoedig bruin kleurt en er zich metalliek zilver afscheidt. In een neutrale gelatine-oplossing heeft de sluiervorming door lang digereeren of koken al veel minder snel plaats. Een spoortje azijnzuur, zoutzuur of salpeterzuur is dan reeds voldoende om de emulsie bij het koken helder te houden. Te veel zuur is schadelijk en vertraagt het rijpen ²⁾). Ook in dit geval spreekt de invloed van de alkaliteit op het rijpen het sterkst bij het rijpen na het wasschen, wanneer de hoeveelheid bromide in de emulsie nihil of uiterst gering is.

Voor deze narijping geldt dan ook de volgende regel: het effect van de pH op de narijping is sterker, hoe lager de broomionenconcentratie ³⁾.

De afhankelijkheid van de rijping en de sluiervorming van de bromideconcentratie en de zuurgraad van de emulsie geeft wel sterk den indruk, dat deze rijping inderdaad voor een deel bestaat uit een langzame reductie van het AgBr door de gelatine. Kan men nu, door het reactieproduct, d.i. het zilver, te vernietigen, de rijping weer ongedaan maken?

¹⁾ Lüppo-Cramer, Z. wiss. Phot. 23, 84 (1924/25); L-Cr—Band, pag. 9, 35, 46; Wentzel, pag. 171.

²⁾ Eder, pag. 58, 60, 86 e.v., 131, 137, 138 en 368; Wentzel, pag. 102, 106, 137 e.v.; L-Cr—Band, pag. 9, 62.

³⁾ B. H. Carroll & D. Hubbard, Bur. of Standards, J. of Research 7, 219 (1931); Res. paper 340.

Vooral met chroomzuur als oxydeerende stof zijn door Lüppo-Cramer verscheidene proeven in die richting gedaan, waarvan wij hier in het kort de belangrijkste laten volgen ¹⁾.

Behandelde hij platen, die na verschillende rijpingstijden zijn gegoten van eenzelfde emulsie, met chroomzuur, dan verschilden de gevoeligheden van de platen na deze behandeling nog slechts weinig van elkaar. Hoe hooger de lichtgevoeligheid van de plaat bij den aanvang, des te sterker was onder overigens vergelijkbare omstandigheden de teruggang van de gevoeligheid na de behandeling met chroomzuur ²⁾.

Werden AgBr-gelatine-emulsies bereid in sterk zuur milieu en met een groote broomzoutovermaat, waardoor wij mogen aannemen, dat een mogelijke vorming van reductiekiemen zoo goed als uitgesloten is, dan had een behandeling met chroomzuur ook totaal geen invloed op de lichtgevoeligheid. Dit was evenmin het geval met een AgBr-collodium-emulsie, daar hier geen reductiekiemen aanwezig zijn, die vernietigd kunnen worden ³⁾.

Met behulp van deze methode is het zelfs eenigermate mogelijk om de gevoeligheidstoename bij de voorrijping te scheiden in het deel, dat berust op de korrelvergrooting en het deel, dat mogelijk het gevolg is van de vorming van reductiekiemen.

Lüppo-Cramer bereidde twee niet-ammoniakale emulsies, de eene met een geringe broomzoutovermaat, de andere met de dubbele theoretische hoeveelheid aan bromide. De korrels van deze laatste emulsie waren zeer veel grooter dan die van de eerste emulsie; de lichtgevoeligheid was daarentegen belangrijk minder dan die van de eerste emulsie, omdat de vorming van de reductiekiemen, die een veel grootere rol speelt, door de hooge broomionenconcentratie sterk belemmerd werd (vergelijk pag. 27). Door een chroomzuurbehandeling ging de lichtgevoeligheid van de eerste emulsie dan ook veel meer achteruit dan van de tweede emulsie ⁴⁾.

Bovenstaande proeven geven wel een groote mate van waar-

¹⁾ Zie ook H. H. Schmidt, Z. wiss. Phot. 26, 86 (1929).

²⁾ L-Cr—Band, pag. 9, 10 en 11.

³⁾ Lüppo-Cramer, Koll. Z. 16, 160 (1915), L-Cr—Band, pag. 9 en 10.

⁴⁾ L-Cr—Band, pag. 106.

schijnlijkheid aan de theorie van de reductiekiemvorming door de gelatine tijdens het rijpen, een direct bewijs vormen zij nog niet.

Door een voortgezette rijping van AgBr-gelatine met ammonia vonden Trivelli & Sheppard weliswaar ook een reductie, die leidde tot de vorming van colloïdale Ag-kernen, die soms na fixeeren nog kenbaar waren aan een achterblijvende zilvervlek, maar dit hoeft nog niet tot bewijs te dienen, dat tijdens een normale minder ver gedreven rijping ook reeds reductiekiemvorming optreedt ¹⁾.

Zijn de spoortjes zilver, die tijdens een normale rijping zouden moeten ontstaan, niet aan te toonen? Tollert, Schmidt & Pretschner en Weigert & Lühr meenen zulke spoortjes zilver wel te hebben gevonden, doch deze proeven zijn dikwijls heftig bestreden ²⁾.

Een reductie of een andere reactie van het AgBr tijdens de narijping konden Carroll & Hubbard aantonen door de toename van de broomionenconcentratie, wanneer deze voldoende laag was ³⁾.

De bovenstaande feiten maken het zoo waarschijnlijk, dat vooral tijdens de narijping, wanneer de broomionenconcentratie uiterst gering is, in neutraal of alkalisch milieu reductiekiemvorming zal plaats hebben, ook reeds omdat niets deze opvatting weerlegt, dat wij bij onze proeven de resultaten steeds ook van deze zijde zullen belichten.

¹⁾ The Silver Bromide Grain, pag. 23 en 25.

²⁾ Tollert, Z. phys. Chem. 140, 361 (1920);
H. H. Schmidt & F. Pretschner, Z. wiss. Phot. 25, 293, 354 (1928),
26, 86, 259, 375 (1929), 27, 36, 173 (1930), 28, 30, 293, 302 (1931);
F. Weigert & F. Lühr, Naturwiss. 15, 788 (1927),
Z. Elektrochem. 34, 605 (1928);
F. Lühr, Z. wiss. Phot. 27, 283 (1930);
F. Weigert & F. Lühr, Z. wiss. Phot. 27, 312 (1930).
Zie ook H. Ahrens & W. Jessien, Z. wiss. Phot. 27, 273 (1930);
H. Ahrens & J. Eggert, Z. wiss. Phot. 28, 178 (1931).

³⁾ B. H. Carroll & D. Hubbard, Bur. Standard, J. Res. 7, 256 (1931).

2. Komen wij nu tot de broomabsorbeerende werking van de gelatine tijdens de belichting van de fotografische plaat.

Het door de lichtinwerking van het AgBr afgesplitste broom wordt door de gelatine gebonden, waarmee het een onoplosbare verbinding aangaat, vinden wij bij Eder vermeld ¹⁾.

Het is de vraag of deze werking van de gelatine als *chemische sensibilisator* reeds een belangrijke rol speelt bij de vorming van het latente beeld. Anders wordt het, wanneer de lichtinwerking in die mate plaats heeft, dat een zichtbare verkleuring van het AgBr optreedt. De vele vrijkomende broom-atomen kunnen dan toch, wanneer zij niet worden wegge-

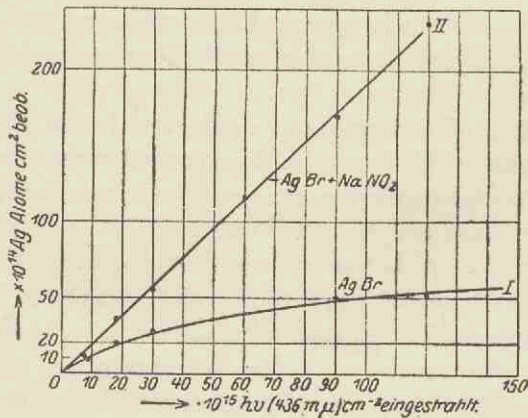


Fig. 6.

De directe zilverafscheiding in afhankelijkheid van de ingestraalde hoeveelheid licht bij bindmiddelvrij AgBr zonder broomacceptor (I) en met NaNO₂ als broomacceptor (II).

vangen, weer gemakkelijk een Ag-atoom vinden en AgBr terugvormen. Het is een bekend feit, dat broomabsorbeerende stoffen zoals AgNO₃, NaNO₂ of water deze verkleuring veel gemakkelijker doen plaats hebben. Op de vorming van het latente beeld oefenen deze stoffen geen merkbaren invloed uit, hetgeen wij ook kunnen zien uit bijgaand diagram 6, dat de zilverafscheiding aangeeft als functie van de opvallende licht-

¹⁾ Eder, pag. 77.

energie voor bindmiddelvrij AgBr zonder en met een broom-acceptor (NaNO_2)¹⁾. De nauwkeurigheid van dergelijke experimenten laat niet toe om te concluderen, of de beide curven vlak bij den oorsprong nog van elkander afwijken, of dat zij reeds geheel samenvallen.

Over de reduceerende werking van de gelatine kunnen wij resumeerende het volgende zeggen:

Met een groote mate van waarschijnlijkheid oefent de gelatine een reduceerende werking op het broomzilver in de emulsie tijdens het rijpen uit, waarbij kiemen uit metalliek zilver ontstaan. Dit zal het best gaan, wanneer de omstandigheden daarvoor gunstig zijn, dus bij een geringe broomionenconcentratie en in een neutraal of alkalisch milieu, hetgeen tijdens de narijping het best verwezenlijkt wordt.

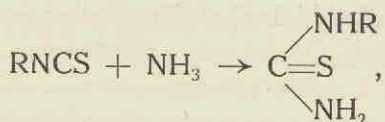
Tevens is het mogelijk, dat de reduceerende werking van de gelatine ook bij de belichting nog een rol speelt, doordat de gelatine broom opneemt en daardoor de fotolyse bevordert.

3. Tegenwoordig kent men voor een gevoelige emulsie ook groote waarde toe aan *kiemen*, bestaande uit Ag_2S , die eveneens onder bovengenoemde gunstige omstandigheden door de chemische inwerking van enkele stoffen uit de gelatine met het AgBr tijdens het rijpingsproces zouden ontstaan²⁾. Een uit fotografisch oogpunt goede soort gelatine zou dan uiterst geringe hoeveelheden stoffen moeten bevatten, waarin zwavel in dubbelgebonden toestand voorkomt.

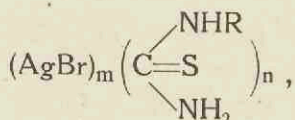
Het klassieke voorbeeld van zoo'n stof is het allylmosterdolie (allylthiocyanaat). Wij moeten aannemen, dat tijdens het rijpen uit het isothiocyanaat met ammoniak eerst thiocarbamide wordt gevormd

¹⁾ W. Noddack in Handb. d. Photographie von H. W. Vogel, Bd. I, Tl. I, 51/52 (1928); ook Lüppo-Cramer kent geen rol als halogeenabsorbens tijdens de belichting voor de vorming van het latente beeld aan de gelatine toe, Phot. Probleme, Halle 1907, pag. 33 e.v., L-Cr—Band, pag. 422, 423 en 518.

²⁾ S. E. Sheppard, Phot. J. 65, 380 (1925); S. E. Sheppard & A. P. H. Trivelli, Phot. Korr. 64, 242 (1928).



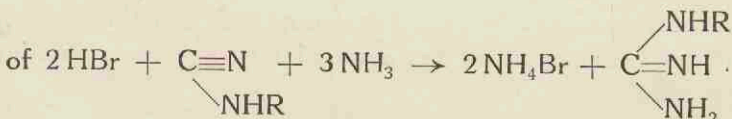
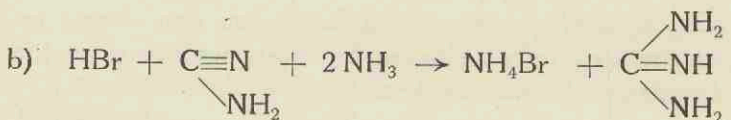
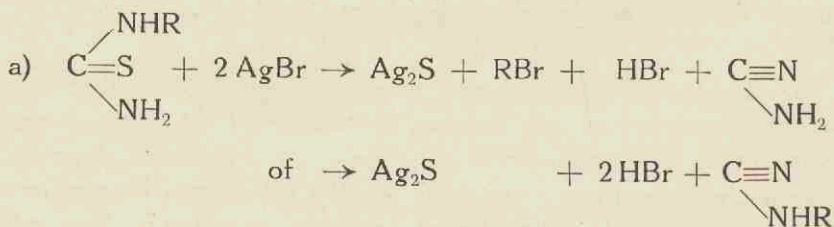
waarvan oorspronkelijk ook reeds een weinig in de gelatine aanwezig zal zijn. Vervolgens verkrijgen wij een combinatie van het thiocarbamide met het halogeenzilver tot het volgende complex



waarin m en n beide waarschijnlijk gelijk aan 1 zijn ¹⁾.

Tenslotte valt dit complex bij voldoende alkalische reactie uiteen onder vorming van Ag_2S .

In alkalisch milieu reageert AgBr met de thiocarbamiden volgens de algemeene vergelijking



In deze reactie moet ammoniak of alkali ten eerste dienst doen om het HBr te binden en ten tweede om het cyaanamide te neutraliseeren.

¹⁾ S. E. Sheppard & H. Hudson, Phot. J. 67, 331 (1927).

Naast deze noodzakelijkheid van alkali voor het uiteenvallen van het complex, blijkt ook, dat bromide de sensibilisatie door allylthioureum tegenwerkt ¹⁾.

De eigenlijke sensibiliseerende stof bestaat uit Ag_2S (ook mogelijk Ag_2Se en Ag_2Te ²⁾), dat niet homogeen over het korreloppervlak verdeeld is, maar tijdens de emulsificatie aan het oppervlak in enkele punten geconcentreerd gevormd wordt ³⁾. Deze kernen werken niet als optische sensibilisatoren, maar doen, evenals de Ag-kiemen, dienst als kern, waaromheen zich gemakkelijker de door de fotolyse gevormde Ag-atomen groepeeren om zoo een kern van voldoende grootte te vormen om de ontwikkeling te kunnen stimuleeren ⁴⁾.

Deze zilverulfide-kiemtheorie der rijping is reeds voldoende door proeven gesteund, zoodat er geen twijfel aangaande haar realiteit kan bestaan. Aan den eenen kant heeft men n.l. gevonden, dat „gevoelige” gelatine een zeker gehalte aan labiele zwavel moet bevatten en de gevoeligheid tot en met de sluiervorming met dit gehalte toeneemt, aan den anderen kant heeft men de gevoeligheid van ongevoelige gelatine tot op zekere hoogte kunnen opvoeren door er spoortjes geschikte zwavelverbindingen in te brengen ^{5) 6)}.

§ 8. *pH-effecten bij de emulsiereiding.*

In de oudere literatuur over de emulsiereiding wordt op enkele plaatsen de opmerking gemaakt, dat wij door toevoeging van alkalisch- of zuurmakende stoffen tijdens de bereiding

¹⁾ S. E. Sheppard & E. P. Wightmann, Phot. J. 67, 219 (1927).

²⁾ S. E. Sheppard & H. Hudson, Phot. J. 67, 359 (1927).

³⁾ S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli & E. P. Wightmann, Phot. J. 67, 281 (1927).

⁴⁾ W. Reinders & L. Hamburger, Z. wiss. Phot. 31, 32, 265 (1933); W. Reinders & R. W. P. de Vries, Rec. Trav. Chim. 56, 985 (1937).

⁵⁾ S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli & E. P. Wightmann, Phot. J. 67, 281 (1927).

⁶⁾ C. W. Tchibissoff, IXe Congrès Int. Phot. (Paris, 1935), pag. 405; W. A. Békounov, Sc. & Ind. Phot. 6, 353 (1935).

de rijping van de emulsie kunnen versnellen of vertragen. Enkele van deze gevallen zijn wij bij de bespreking van de gelatine reeds tegengekomen ¹⁾.

Rawling heeft den invloed van deze stoffen tijdens de narijping op de gevoeligheid van de emulsie nader onderzocht ²⁾.

Wij zullen enkele van zijn proeven in het kort bespreken, omdat hij, naast de versnellende of vertragende werking, nog een ander effect op het spoor is gekomen.

Variatie van de pH tijdens het wasschen.

Verminderde hij de pH-waarde van het waschwasser ($\text{pH} = 7,7$) door toevoeging van wat zwavelzuur, dan was daarvan het resultaat, dat aan het einde van de bereiding de gevoeligheid met het zuurder worden van het waschwasser afnam.

Daar niet de hoeveelheid zwavelzuur, die voor het wasschen werd gebruikt, van invloed was, maar wel de concentratie, waarin het werd gebruikt (dus de pH-waarde), bleek het hem, dat met het aangezuurde waschwasser niet de een of andere sensibiliseerende stof uit de emulsie werd verwijderd.

Waschte hij de met aangezuurd water gewasschen emulsie na met alkalisch water, dan werd daardoor de gevoeligheid weer tot de normale grootte teruggebracht.

Maakte hij het waschwasser van den beginne af zwak alkalisch, dan kon door hem een geringe snelheidstoename worden geconstateerd.

Daar er na het wasschen nog twee fasen in de bereiding op volgen, n.l. het narijpen, het gieten en het drogen, is nog niet te zeggen welke fase in de bereiding dit resultaat veroorzaakt.

Variatie van de pH bij de narijping.

Bij AgBr-emulsies met en zonder jodide en met gelatine-soorten van zeer verschillende qualiteit vond Rawling, dat kleine variaties in de pH-waarde bij de narijping een sterken invloed uitoefenden op de gevoeligheid en wel zoo, dat hoe

¹⁾ Zie noot 2 op pag. 27.

²⁾ S. O. Rawling & J. W. Glasset, Phot. J. 66, 495 (1926);
S. O. Rawling, Phot. J. 67, 42 (1927), 69, 83 (1929).

hooger de pH-waarde was, hoe grooter de gevoeligheid werd.

Een enkel geval uitgezonderd bleek de sluier onafhankelijk van de pH te zijn.

Verder bleek het hem, dat door wijziging van de pH bij de narijping de algemeene gedaante van de karakteristieke kromme geen wijziging onderging en tevens, dat ook de korrels in hun afmetingen niet merkbaar veranderden.

Om na te gaan of de veranderingen in gevoeligheid met de pH reversibel zouden zijn of niet, werd door Rawling o.a. de volgende proef gedaan:

Over de omkeerbaarheid van het effect.

Na het voorrijpen en wasschen werd een emulsie in vier porties verdeeld.

De eerste twee porties X_1 en X_2 werden op de pH = 8,5 gebracht en de twee volgende Y_1 en Y_2 op de pH = 5,0 en daarna aan een narijping onderworpen.

Van de porties X_1 en Y_1 werden gedurende de narijping voortdurend platen gegoten.

Portie X_2 werd op een zeker tijdstip van pH = 8,5 gebracht op pH = 5,0 en eveneens portie Y_2 van pH = 5,0 op pH = 8,5.

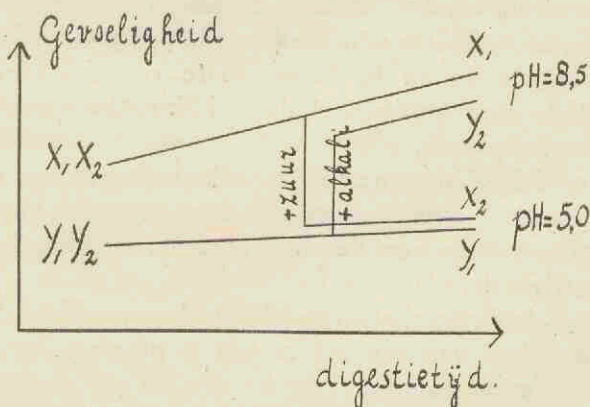


Fig. 7.

Het Rawling-effect; de plotselinge gevoeligheidsverandering tengevolge van de pH-wijziging van de emulsie tijdens de narijping.

Vanaf dat tijdstip werden van deze in pH gewijzigde emulsies gedurende de verdere narijping wederom platen gegoten.

Het verloop van de resp. gevoeligheden is schematisch uit bijgaande figuur 7 af te lezen.

Wij zien, dat de gevoeligheid zich niet geleidelijk aan de nieuwe pH aanpast, maar dat zij een haast even snelle wijziging ondergaat als de pH van de emulsie zelve. De plotselinge gevoeligheidsverhoging bij pH-verhoging, de gevoeligheidsverlaging bij pH-verlaging, wordt algemeen als *Rawling-effect* betiteld.

Over de omkeerbaarheid valt te zeggen, dat de sprong door pH-verhoging meest iets geringer werd gevonden, dan die door pH-verlaging.

Door een narijping bij hoge pH bleek de gevoeligheid sneller toe te nemen, dan bij lage pH. Rawling meent zelfs te hebben geconstateerd, dat de gevoeligheid door narijping bij lage pH in enkele gevallen afnam.

Op deze wijze werden vier gelatinesoorten beproefd en in al deze gevallen kwamen de zwartingssprongen door de pH-wijziging voor, enkel de grootte van de sprong scheen van de gelatine af te hangen.

Uit deze proeven trekt Rawling de gevolgtrekking, dat er in het proces der emulsiebereiding minstens twee onafhankelijke pH-gevoeligheidseffecten zijn, waarvan het eerste (het Rawling-effect) spontaan is en in hoge mate reversibel en tevens karakteristiek voor de gebezigde gelatine, het tweede effect daarentegen langzaam.

Sheppard & Wightmann ¹⁾ zijn daarentegen van meening, dat het Rawling-effect in het geheel niets heeft te maken met het bereidingsproces van de emulsie, maar dat het zuiver een belichtingseffect is.

Zij gingen de invloed van de pH op de gevoeligheid na door platen in een bad van een zekere pH te plaatsen en daarin te belichten. Voor de ontwikkeling werden de platen weer op dezelfde pH gebracht.

De resultaten waren wisselvallig en werden lang niet zoo

¹⁾ S. E. Sheppard & E. P. Wightmann, Phot. J. 69, 22, 134 (1929).

reproduceerbaar en zoo reversibel gevonden als door Rawling bij zijn proeven, evenwel scheen het Rawling-effect te bestaan voor versch gegoten emulsies. Het effect kon dan worden vertoond zoowel bij een sterk zwavelgesensibiliseerde emulsie alsook bij emulsies met zeer weinig zwavelsensibilisatoren.

Wanneer aan de realiteit van het reversibele pH-effect wordt vastgehouden, dan kan het geen fase zijn in de chemische vorming van Ag_2S -kiemen. Dit wordt bovendien zeer onwaarschijnlijk gemaakt door de volgende proef van Rawling ¹⁾.

Hij rijpte een emulsie geruimen tijd, waardoor wij mogen aannemen, dat alle zwavellichamen uit de gelatine tijd genoeg hebben gehad om met de $AgBr$ -korrels te reageeren. Door de emulsie vervolgens te centrifugeeren hebben wij met het afgeslingerde $AgBr$ tevens de er aan geoccludeerde zwavelhoudende kernen verwijderd ²⁾. Wanneer met de zoo overgehouden gelatine een nieuwe emulsie werd aangemaakt, vertoonde deze emulsie dezelfde pH-verschijnselen als de niet gecentrifugeerde emulsie.

Sheppard & Wightmann brengen de verschijnselen in verband met de groote remmenden invloed van bromide op de snelheid, wanneer dit *tijdens de belichting* in de emulsie aanwezig is. Een reeds gevormd latent beeld wordt door bromide niet beïnvloed, aangezien een KBr -bad na de belichting van geen invloed is ³⁾.

Zij achten het mogelijk, dat het effect van pH-verhooging op de gevoeligheid gepaard gaat met een vrij stabiele OH^- -ionenadsorptie aan het $AgBr$, waarbij Br^- -ionen worden vervangen en daarmee den remmenden invloed bij de belichting wordt opgeheven. Verlaging van de pH zou de Br^- -ionenadsorptie begunstigen en de gevoeligheid verlagen (zie verderop pag. 39) de adsorptieproeven van Rabinowitsch & Bagdassarjan).

Bij het zoeken naar een verklaring van de verschijnselen, zooals die door Rawling zijn gevonden, moeten wij wel dui-

¹⁾ S. O. Rawling, Phot. J. 67, 42 (1927).

²⁾ Zie ook C. W. Tchibissoff, IXe Congrès Int. Phot. (Paris, 1935), pag. 405.

³⁾ S. E. Sheppard & E. P. Wightmann, l.c.

delijk in het oog vatten, dat de verschijnselen in feite uiteen vallen in twee onafhankelijke effecten. Het eene, het eigenlijke pH-effect (Rawling-effect), is spontaan en in een hooge mate reversibel en blijkbaar niet gebonden aan het rijpingsproces zelve; het tweede bestaat uit een of meerdere tijdeffecten, waarvan de omkeerbaarheid nog onzeker is en meer speciaal verbonden is met het bereidingsproces van de emulsie.

Ook Fajans en zijn medewerkers hebben den invloed van de pH op de fotolyse van het AgBr onderzocht, echter met dit verschil, dat zij met bindmiddelvrij AgBr werkten en niet het latende beeld, maar de directe zwarting als maatstaf gebruikten.

Fajans & Frankenburger¹⁾ vonden, dat wanneer men een goed uitgewasschen „broomlichaam” onder alkalische oplossingen belicht (waarbij volgens hen de OH⁻-ionen van deze oplossingen dienst doen als broomacceptoren), een duidelijke verkleuring van het praeparaat optrad, zelfs met opvallend licht van een $\lambda > 620 \text{ m}\mu$. Zij kennen deze gevoeligheidsverhooging voor stralen van langere golflengte toe aan de verandering van het AgBr-oppervlak door deformatie, of aan het dunne huidje van aan het AgBr geadsorbeerde slecht oplosbare zilverhydroxyde (-oxyde), dat door de alkalische behandeling zou zijn gevormd. Dit laatste wordt gesteund door het feit, dat de verkleuring in rood licht niet gepaard gaat aan een broomvorming en ook daardoor, dat compact Ag₂O eveneens in rood licht ontleedt²⁾.

Dit effect van gevoeligheidsverhooging door OH⁻-ionen zou zich dus ook bij de emulsiebereiding moeten uiten in een verhoogde kleurgevoeligheid. Rawling zelf legt er echter den nadruk op, dat bij zijn proeven niets is gebleken van eenig verband tusschen zijn pH-effect en een mogelijk optreden van panchromatisering³⁾.

Door Rabinowitsch & Bagdassarjan zijn eveneens proeven genomen over den invloed van de pH op de lichtgevoeligheid met bindmiddelvrij AgBr⁴⁾. Figuur 8 is afkomstig

1) K. Fajans & W. Frankenburger, Z. Electrochem. 28, 499 (1922).

2) K. Fajans & W. Steiner, Z. phys. Chem. 125, 307 (1927).

3) S. O. Rawling, Phot. J. 69, discussie pag. 36 (1929).

4) A. J. Rabinowitsch & Ch. S. Bagdassarjan, Z. wiss. Phot. 32, 97 (1933).

uit hun artikel. Zij gingen van hetzelfde AgBr-praeparaat uit en belichtten dit resp. onder 0,002 n KBr-oplossing en onder

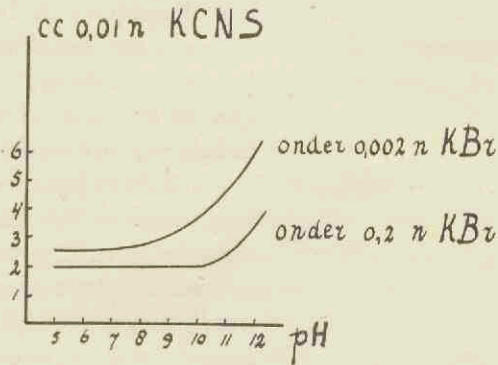


Fig. 8

De directe zwarting van een AgBr-praeparaat onder een 0,002 n en een 0,2 n KBr-oplossing in afhankelijkheid van de pH van die oplossing.

niet alleen de lichtgevoeligheid beïnvloedt, maar ook de werking van het alkaligehalte vermindert.

Deze proeven vormen zodoende tevens een steun voor de reeds genoemde opvatting van Sheppard & Wightmann.

De volgende figuur 9, eveneens afkomstig van deze Russische auteurs, laat de toename van de lichtgevoeligheid voor rood licht ($\lambda > 580 \text{ m}\mu$) door OH⁻-ionen zien. De afhankelijkheid van de lichtgevoeligheid met de pH, voor pH-waarden $> \text{ca. } 8$, komt in deze figuur nog sterker tot uiting dan in de vorige figuur.

Bij de beschouwing van deze proeven over den invloed van alkaliën op de lichtgevoeligheid moeten wij wel bedenken, dat deze gemeten is aan de directe zwarting en eveneens, dat hier gelatinevrije lichamen zijn

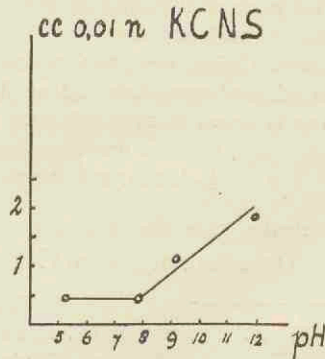


Fig. 9.

Verhooging van de roodgevoeligheid door OH⁻-ionen.

0,2 n KBr-oplossing. Zij maten de gevoeligheid aan de hoeveelheid afgescheiden zilver van de directe zwarting, welke zij titreerden met KCNS. Bij pH-waarden van 5 tot ca. 8 neemt deze gevoeligheid langzaam toe, daarboven bestaat een veel sterkere afhankelijkheid van de pH. De twee curven uit de figuur toonen aan, dat de bromide-overmaat

beschouwd. Bij de fotografische plaat is het mogelijk, dat naast deze werking van de OH'-ionen resp. H'-ionen op het AgBr

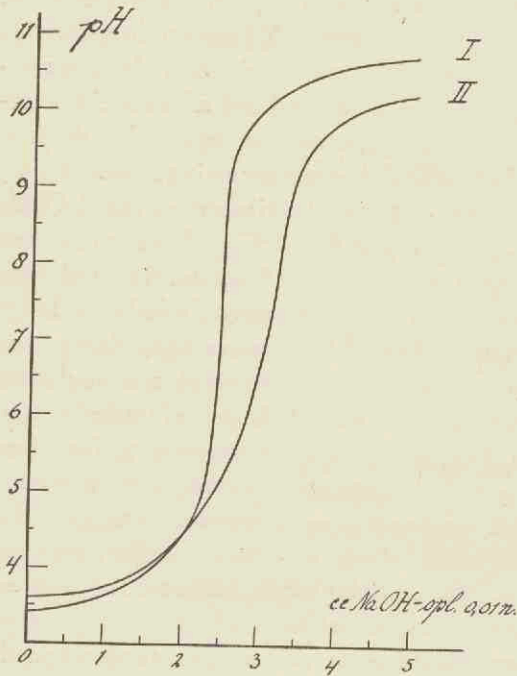


Fig. 10.

Het verschil tusschen de normale titratiekromme van zwavelzuur met NaOH-oplossing (I) en de kromme bij aanwezigheid van wat AgBr (II), bereid in een overmaat KBr (0,5 aeq.), laat de adsorptie van H'-ionen in zure oplossing en van OH'-ionen in alkalische oplossing aan AgBr zien (oriënteerende eigen proef).

ook nog een effect van de pH op de reduceerende werking (acceptorwerking) van de gelatine bij de belichting optreedt.

Aan boven beschreven proeven ligt dan ook de opvatting ten grondslag, dat het oppervlak van de AgBr-korrels zelf door een pH-wijziging een verandering ondergaat, n.l. een adsorptie van OH'-ionen bij pH-verhooging en een adsorptie van H'-ionen bij pH-verlaging en dat deze ionenadsorptie van directen invloed is op de lichtontleding (Fajans en medewerkers ¹⁾).

De adsorptie van OH'-ionen aan AgBr uit zeer zwak alkalische media kon met

behulp van de indicatormethode worden aangetoond ²⁾.

De adsorptie van OH'- en H'-ionen aan het AgBr-oppervlak,

¹⁾ K. Fajans & W. Frankenburg, Z. Electrochem. 28, 499 (1922); W. Steiner, Z. phys. Chem. 125, 275 (1927); K. Fajans & W. Steiner, ibid. pag. 307; K. Fajans in L-Cr-Band, pag. 633 e.v.; zie ook Meidinger, pag. 90.

²⁾ R. Pohl, Diss. München 1924 uit K. Fajans & W. Steiner, Z. phys. Chem. 125, 307 (1927).

resp. in alkalische en zure media en tevens de invloed van Br'-ionen hierop, hebben Rabinowitsch & Bagdassarjan op interessante wijze quantitatief bevestigd ¹⁾.

Zij vergeleken de potentiometrische loogtitratiekromme van verdund zuur met of zonder AgBr in het titratievat (met de glaselectrode) en vonden daarbij, dat in het zuurgebied de pH-waarden met AgBr hooger lagen dan bij zuiver zuur, dus een H'-ionenadsorptie. Bij $\text{pH} > 7$ vonden zij de pH met AgBr veel lager dan zonder AgBr, hetgeen dus wijst op een krachtige OH'-ionenadsorptie (zie figuur 10).

Door nu tevens te werken met AgBr, bereid met een verschillende KBr-overmaat, kon worden gemeten, dat de adsorptie van OH'-ionen door de adsorptie van Br'-ionen merkbaar werd tegengewerkt, maar dat in het zure gebied daarentegen de H'-ionenadsorptie door de geadsorbeerde Br'-ionen werd begunstigd.

¹⁾ A. J. Rabinowitsch & Ch. S. Bagdassarjan, l.c., pag. 105.

HOOFDSTUK III.

DE BEREIDING VAN DE PLATEN EN HET METEN VAN DE KARAKTERISTIEKE EIGENSCHAPPEN VAN DE EMULSIES.

§ 1. *De bereiding van de emulsies.*

De emulsies, die wij voor ons onderzoek bezigden, werden, zooals gebruikelijk, bereid door toevoeging van een zilvernitraat-oplossing (oplossing B) aan een verwarmde kaliombromide-gelatine-oplossing (oplossing A).

Zij werden daarna eenigen tijd voorgerijpt bij een temperatuur, die bij al onze proeven 45° C was, vervolgens door afkoeling op lage temperatuur gegelatineerd en uitgewasschen. Vervolgens werden zij bij verhoogde temperatuur (eveneens 45° C) weer opgesmolten, daarna zonder of met toevoegsels gedurende korten of langen tijd nagerijpt en dan op glasplaten gegoten.

Voor ons doel is een emulsie van zoo eenvoudig mogelijke samenstelling gekozen. De eigenschappen van de emulsie — een zeer steile gradatie gepaard aan een buitengewoon fijne korrel, dus met een relatief groot soortelijk oppervlak — leken à priori zeer geschikt om daarmede den invloed van een geringe wijziging in het recept duidelijk te kunnen aantoonen. Achteraf bekeken zou het, zoowel voor de betere reproduceerbaarheid als ook voor de korreltellingen beter zijn geweest, wanneer deze eigenschappen niet zoo op de spits waren gedreven.

De gekozen emulsie, waaruit de andere door variatie van de samenstelling van de oplossing A, van den rijpingsduur etc. werden afgeleid, werd volgens het volgende voorschrift bereid.

Uitgangsemulsie.

Oplossing A (45° C)	Oplossing B (kamertemperatuur)
KBr. 4 g	AgNO ₃ 5 g
gelatine . . . 6,5 g	gedest. water tot 25 cc (pipetinhoud)
gedest. water . 40 cc	

De samenstelling van de oplossing B, de mengtijd en de temperatuur van voor- en narijping bleven bij alle variaties dezelfde.

Bij dit normaalrecept bedroeg de voorrijpingstijd 1½ uur en de tijd van narijping 2 uren.

De bij deze proeven gebezigde gelatine was aanvankelijk poedergelatine voor fotografische doeleinden van de Lijm- en Gelatinefabriek te Delft. Later werd ook Nelson Leaf Gelatine gebruikt. In de proeven is deze laatste aangegeven door gelatine N.

De emulsies werden bereid in wijmondsstopfleschjes van 350 cc inhoud, waarin zij later ook werden gegelatineerd, uitgewasschen en weer opgesmolten, en wel werden steeds 10 emulsies gelijktijdig gemaakt. Het voordeel hiervan is, dat de invloed van een progressieve verandering in een emulsierecept bij 10 emulsies kon worden waargenomen, zoodat wij gemakkelijker de functioneele betrekking, tusschen die geleidelijke verandering en den invloed daarvan op de eigenschappen van de emulsie, kunnen leeren kennen.

Nadat de bestanddeelen van het deel A van het recept in het wijmondsstopfleschje waren gebracht, werden zij eerst eenige uren bij kamertemperatuur aan zichzelf overgelaten, om de gelatine gelegenheid te geven rustig het water op te nemen.

Vervolgens werden de fleschjes in een thermostaat geplaatst, welke door een electrischen thermoreguleator op 45° C ± 0,2 werd gehouden, waardoor de gezwollen gelatine gelegenheid krijgt om in haar zwelwater te smelten, waarvoor steeds een half uur werd uitgetrokken. Na dit opsmelten heeft de eigenlijke emulsificatie plaats.

Bij tamelijk helder donkerekamerlicht werd onder krachtig omschudden met steeds dezelfde pipet 25 cc van de AgNO₃-oplossing B van kamertemperatuur bij de oplossing A gevoegd. Na deze toevoeging werden de fleschjes direct met de glazen

stop gesloten, waarover een spiraalveer werd gespannen om de stoppen stevig aangedrukt te houden. Daarna werden zij in de thermostaat gebracht, waar zij door middel van een klem bevestigd werden aan een horizontale as, waardoor zijn langzaam (circa 5 omwentelingen per minuut) werden rondgewenteld. Het in- en uitnemen van de fleschjes uit deze klemmen kon zoo snel plaats hebben, dat het niet noodig was, om daarvoor telkens den aandrijvenden motor stop te zetten.

De geheele bewerking van het mengen en het in de thermostaat plaatsen duurde eenige minuten, zoodat de emulsies van eenzelfde serie met een tusschenpauze van 5 minuten werden bereid.

Na het voorrijpen ($1\frac{1}{2}$ uur), werden de emulsies door filterdoek in gelijksoortige stopfleschjes gefiltreerd of door voorzichtig decanteeren bevrijd van eenig grofkorrelig slib, waarvan de vorming niet vermeden kon worden. De emulsies werden in deze fleschjes opgestijfd, door hen in horizontalen stand in een schaal met ijswater te rollen. De beschikbare 5 minuten zijn juist genoeg om de emulsies voldoende stijf te maken. De fleschjes werden vervolgens in een zinken bak geplaatst met wat ijswater er in, waarin zij nog 1 à 2 uur werden gehouden om de gel te stabiliseeren. De dikte van de emulsielaag tegen den wand van de fleschjes bedraagt dan ongeveer 4 mm. Doordat deze gellaag zoo dun is, kon zij in de fleschjes zelf worden uitgewasschen en hoefde zij daartoe niet, zooals anders gebruikelijk is, in reepjes (Nudeln) gesneden te worden. Materiaalverlies en het inbrengen van verontreinigingen wordt zodoende vermeden.

Voor het uitwasschen werden de fleschjes voorzien van een kurken stop met een inlaatbuis (met fijne opening dicht bij den bodem van de flesch) en een uitlaatbuis. De opening van de inlaatbuis was nauw gekozen om de doorstroomsnelheid van het water gering te houden en zodoende het gevaar, dat het eene fleschje beter zou spoelen dan het andere, te omzeilen.

Als spoelwater werd leidingwater gebruikt. Het werd in de zomermaanden gekoeld door het te leiden door een ijskist, waardoor de temperatuur beneden 15 à 16° C werd gehouden.

Het spoelen had gedurende den geheelen nacht plaats (van

's middags 5 tot 's ochtends 9 uur), waardoor per fleschje ongeveer 50 à 60 l was doorgestroomd. Na het spoelen werd de inhoud van de fleschjes steeds met gedest. water op 100 g gebracht om daarmee verschillen in de waterressortie te compenseeren.

Hierna werden de emulsies weer achtereenvolgens, al of niet met de een of andere toevoeging, in de thermostaat geplaatst, waarin zij weer onder roeren eenige uren (aanvankelijk 2 uren) werden nagerijpt. Hiermede is de eigenlijke emulsiebereiding afgelopen en moeten de emulsies op glas gebracht worden, hetgeen direct aansluitend aan de narijping geschiedde.

§ 2. *Het gieten der platen.*

Van de op bovengenoemde wijze verkregen emulsies werden nu platen van 9×12 cm gegoten.

De daarvoor gebruikte glasplaten werden aanvankelijk zorgvuldig schoongemaakt en ontvet en bedekt met een uiterst dun laagje geharde gelatine om te maken, dat de gevoelige laag er bij het ontwikkelen en fixeeren niet afgespoeld werd. Vooral wanneer de emulsie langere tijd in een iets alkalisch milieu ($\text{pH} \geq 9$) was gerijpt, was een dergelijke behandeling noodzakelijk.

Later echter, toen hardere gelatinesoorten gebezigd werden, was dit niet meer noodig. De glasplaten konden, zooals zij uit de verpakking kwamen, na alleen zorgvuldig afgestoft te zijn, gebruikt worden.

De iets verwarmde platen, die bovendien, om de emulsies niet te snel tijdens het gieten te laten bekoelen, op een aangewarmden baksteen waren geplaatst, werden nu uit een pipet met 5 cc van de emulsie bedeed, welke daarna met een glastaafe over de plaat werd uitgespreid. Na dit opbrengen van de emulsie werden de platen op een zware metalen, nauwkeurig waterpas gestelde koude vlakplaat gelegd, waarop zij ca. 1 uur verbleven om plaats te maken voor een volgende serie, gegoten na een wat langere narijping. De platen werden dan in een rekje geplaatst en met de warme Föhn op ca. 1 meter afstand gedroogd, waarna zij met de vulpen genummerd konden worden.

§ 3. *Het bepalen van de karakteristieke eigenschappen van de emulsies.*

Ter bepaling van de karakteristieke eigenschappen der emulsies werden van de platen reepjes van $1\frac{1}{2} \times 12$ cm gesneden, die na belichting in het DIN-toestel met een standaardontwikkelaar werden ontwikkeld. Na fixeeren en drogen werd met de densograaf van Goldberg de karakteristieke kromme bepaald.

Daar door het drogen de randen van de platen steeds onregelmatig zijn, werden de randstrookjes nooit voor de verdere metingen gebruikt. Met een schabloon en diamant konden uit het midden der platen vier strookjes van $1\frac{1}{2} \times 12$ cm gesneden worden.

De belichting van een dergelijk strookje geschiedde in een chassis achter een Goldberg-wig met een constante 0,5 in het DIN-belichtingsapparaat. Daarin wordt het licht van een vacuum-Wolframlamp met een kleurtemperatuur van 2360° absoluut, welke op zoodanigen afstand van het chassis is geplaatst, dat zonder filter de belichtingssterkte 40 Lux bedraagt, door twee cuvetten met complexe Cu- en Co-oplossingen gefiltreerd, waardoor een spectrale verdeling ongeveer als in het zonlicht wordt verkregen ¹⁾.

De belichtingsduur bedroeg steeds 1 minuut.

Voor het ontwikkelen etc. van deze strookjes zijn speciale nikkelen rekjes gemaakt, waarin 12 van zulke strookjes ingeschoven kunnen worden of, indien noodzakelijk, desnoods het dubbele aantal, dus telkens twee rug aan rug. Daar nog tevens twee rekjes tegelijk in den glazen ontwikkelbak geplaatst konden worden, was het bijna steeds mogelijk om alle strookjes van een emulsie-serie tegelijk te ontwikkelen en verder te behandelen. Drie gelijkvormige cuvetten van ca. 1 liter inhoud, één voor het ontwikkelen, één voor het azijnzuurstopbad en een derde voor het hardingsfixeerbad werden, om de temperatuur gemakkelijker tusschen 18 en 20° C te kunnen houden, in een zinken bak met water van deze temperatuur geplaatst.

¹⁾ Deutsche Normen, DIN 4512 (1934).

Standaard Metol-Hydrochinon-ontwikkelaar.

metol	4 g
hydrochinon.	12 g
Na-sulfiet aq.	150 g
K ₂ CO ₃	120 g
KBr.	2 g
water tot.	1000 cc

Deze ontwikkelaar werd gebruikt in een verdunning 1:4. De pH bij deze verdunning bedroeg 10,5. De ontwikkeltijd was 5 minuten bij een temperatuur 18—20° C.

Azijnzuurstopbad.

10 cc azijnzuur 4n in 1 liter water.

Hardingsfixeerbad.

Na-thiosulfaat	250 g
K-metabisulfiet.	25 g
chroomaluin.	5 g
water tot.	1000 cc

De fixeertijd werd vastgesteld op 10 minuten.

Na afloop van het fixeeren werden de strookjes gedurende ca. 1/2 uur in stroomend water gespoeld en daarna òf aan de lucht òf met de Föhn gedroogd.

Pas na deze bewerkingen kan de eigenlijke bepaling van de eigenschappen van de emulsie geschieden, voor zoover zij tot uiting komen in de zwartingskrommen, door met behulp van de densograaf van Goldberg van elk strookje de zwartingskromme op te teekenen ¹⁾.

Voor het bepalen van de zuurgraad van een emulsie werd een klein proefje van deze emulsie in een glazen bakje gebracht en bij 35° C met de glaselectrode de pH gemeten ²⁾.

¹⁾ Goldberg, Der Aufbau des photographischen Bildes (1925);
W. Seifert, Phot. Ind. 28, 1364 (1930).

²⁾ Wij gebruikten de methodiek, zooals zij is beschreven door B. Elema,
Chem. Weekbl. 28, 223 (1931).

HOOFDSTUK IV.

WIJZIGINGEN IN DE BEREIDING EN DE SAMEN- STELLING VAN EEN FOTOGRAFISCHE EMULSIE EN DE INVLOED HIERVAN OP DE KARAKTERISTIEKE EIGENSCHAPPEN.

§ 1. *De invloed van wisselende hoeveelheden kaliumbromide op de voor- en de narijping.*

Wanneer wij verschillende emulsierecepten met elkaar vergelijken vinden wij steeds, dat voor het vormen van het halogeenzilver een overmaat aan oplosbaar halogeenzout wordt genomen. Uit die recepten blijkt echter geenszins, dat een bepaalde overmaat de voorkeur verdient; evenmin valt daaruit op te maken, dat een bepaalde overmaat bij een bepaald emulsie-type behoort (zie Hfdst. II § 1). Daar het niet duidelijk blijkt, waardoor de keuze wordt bepaald, leek het ons nuttig om het onderzoek hiermede te beginnen.

A. *De invloed van kaliumbromide op de voorrijping.*

1. De invloed van wisselende hoeveelheden KBr in overmaat tijdens de voorrijping op de gedaante van de karakteristieke kromme (emulsie 176 t/m 180, 151 t/m 160 en 161 t/m 170).

In de oplossing A van ons normaalrecept hebben wij voor elke emulsie van de serie een ander bromidegehalte gekozen, dat in de tweede kolom van tabel I is vermeld.

De voorrijpingstijd bedroeg $1\frac{1}{2}$ uur en de narijpingstijd 2 uren; het milieu was gedurende het geheele bereidingsproces neutraal.

Het resultaat vinden wij in de tabel en tevens grafisch in figuur 11 weergegeven. Om een beter overzicht te verkrijgen

TABEL I.

Het verloop van de zwarting bij bepaalde belichtingssterkten in afhankelijkheid van de bij de voorrijping gebezigde hoeveelheid KBr.

Emulsie Nr.	g KBr	Zwarting bij een log E-waarde						
		1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
176	3,50	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,8	1,6
177	3,75	0,2	0,3	0,4	1,0	2,3	4,1	> 4,5
178	4,—	0,2	0,3	0,5	1,5	3,0	ca 4,5	"
179	4,25	0,2	0,4	0,8	2,2	3,6	> 4,5	"
180	4,50	0,2	0,4	1,0	2,3	3,7	> 4,5	"
151	4,50	0,2	0,4	1,1	2,3	3,6	> 4,5	"
152	4,70	0,2	0,3	0,7	1,8	3,1	ca 4,5	"
153	4,90	0,3	0,5	1,3	2,4	3,5	ca 4,5	"
154	5,10	0,3	0,6	1,4	2,5	3,6	ca 4,3	"
155	5,30	0,3	0,5	1,3	2,3	3,3	4,0	ca 4,3
156	5,50	0,3	0,5	1,2	2,2	3,0	3,7	4,2
157	5,70	0,3	0,7	1,5	2,5	3,3	3,9	ca 4,3
158	5,90	0,3	0,5	1,3	2,2	3,0	3,6	ca 3,9
159	6,10	0,3	0,7	1,6	2,6	3,5	ca 3,9	ca 4,1
160	6,30	0,2	0,4	0,9	1,8	2,4	3,0	3,5
161	6,30	0,3	0,8	1,8	2,7	3,4	3,8	ca 4,1
162	6,50	0,2	0,6	1,4	2,3	3,0	3,3	3,3
163	6,70	0,3	0,9	1,8	2,6	3,1	3,3	3,4
164	6,90	0,3	0,7	1,7	2,5	3,0	3,3	3,6
165	7,10	0,3	0,7	1,6	2,5	3,0	3,2	3,2
166	7,30	0,2	0,4	0,9	1,6	2,1	2,4	2,5
167	7,50	0,3	0,9	1,7	2,5	2,9	3,1	3,2
168	7,70	0,3	0,8	1,6	2,3	2,7	2,9	3,0
169	7,90	0,4	0,9	1,7	2,4	2,8	3,1	3,1
170	8,10	0,3	0,9	1,6	2,1	2,3	2,4	2,3

hebben wij in de grafiek slechts van enkele der emulsies de zwartingskrommen geteekend.

Wij zien daaruit, dat de drempelgevoeligheid, d.w.z. de zwarting voor de zwakste lichtindrukken, regelmatig toeneemt met de gebruikte hoeveelheid bromide. Geringe hoeveelheden KBr boven het aequivalente bedrag (= 3,50 g KBr) hebben een enormen invloed op de steilheid der karakteristieke curve. Bij ruim 4 g KBr bereikt deze een maximum. Wordt de overmaat steeds ruimer gekozen, dan beginnen de karakteristieken aan den bovenkant een vervlakking te vertoonen en neiging tot solarisatie.

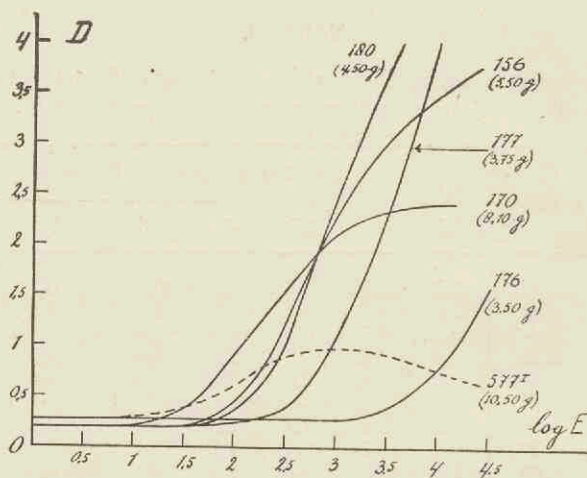


Fig. 11.

De invloed van de gebruikte hoeveelheid KBr bij de bereiding op de gedaante van de karakteristieke kromme.

Voorzichtigheidshalve is nog onderzocht of deze depressie een mogelijk gevolg zou kunnen zijn van de inwerking van het roode donkerekamerlicht. Een strookje is daartoe gedurende drie uren vlak onder een roode lamp in reflector gehouden. Enkel de sluier was daardoor met 0,3 toegenomen. Ook door geforceerd ontwikkelen kon de afplatting niet worden opgeheven.

Door de kolommen van de tabel van boven naar onder te lezen, kunnen wij daaruit tevens zien hoe de dichtheid, die na een bepaalde belichting is verkregen, met de genomen hoeveelheid bromide varieert.

Dit verloop hebben wij bovendien nog in figuur 12 aangegeven. Wij zien, dat de curven voor een groote belichtingswaarde $\log E$ een maximum vertoonen, dat sterk toeneemt met de waarde van $\log E$. De stippellijn in dit diagram geeft tenaastebij de ligging van deze maxima weer; het sterk oploopen van die kromme bij een abciswaarde van 4 à 4,5 g KBr wil dus zeggen, dat bij dit KBr-gehalte de reductie van het AgBr het verst wordt doorgezet en het gevormde zilver een zeer hooge dekkraft heeft.

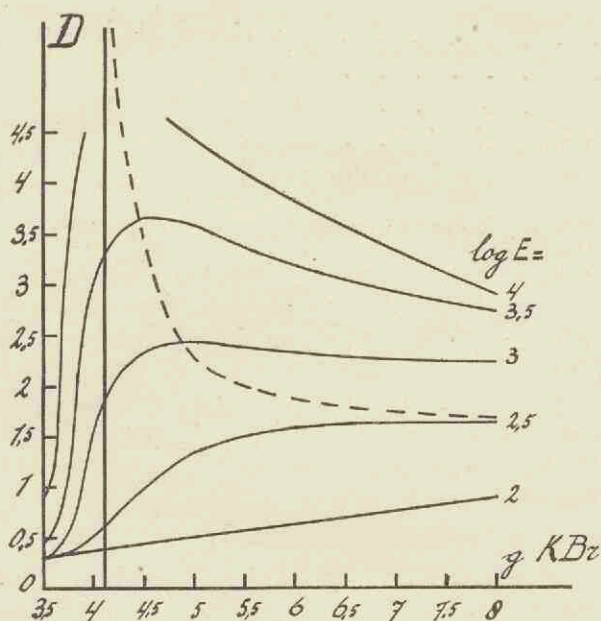


Fig. 12.

De invloed van de hoeveelheid KBr in de emulsie op de dichtheid bij de constante belichting E.

Uit bovenstaande proeven is nog niet de invloed van de hoeveelheid KBr, die bij de voorrijping is gebruikt, op den sluier geconstateerd kunnen worden. Aangezien het van belang is om te weten of een dergelijke invloed bestaat, is tot dit doel een afzonderlijke proef ingezet.

2. De invloed van wisselende hoeveelheden KBr in overmaat tijdens de voorrijping op den sluier (emulsie 571 t/m 580).

Buiten de variatie van het bromidegehalte, dat bij de emulsies 571 t/m 575 resp. $1 \times$, $2 \times$, $3 \times$, $4 \times$ en $6 \times$ 0,25 g KBr in overmaat bedroeg en bij de emulsies 576 t/m 580 resp. $1 \times$, $2 \times$, $3 \times$, $5 \times$ en $7 \times$ 3,50 g KBr (= 1 aeq. KBr) in overmaat, hebben wij alle emulsies tevens wat alkalisch gemaakt (pH = 8,2) met 10 cc van een boraxboorzuoroplossing. De oplossing A had dan ook de navolgende samenstelling:

KBr	gevarieerd als boven opgegeven
gelatine	6,5 g
gedest. water	40 cc
borax-boorzuuroplossing . .	10 cc
(35 g borax en 5 g boorzuur per l)	

De voorrijpingstijd hebben wij eveneens van $1\frac{1}{2}$ uur op 4 uren gebracht; voor het narijpen hebben wij bij alle emulsies 5 cc van een 1%-ige KBr-oplossing gedaan en tevens zwak alkalisch gemaakt ($\text{pH} = 8,7$) met 5 cc van de borax-boorzuuroplossing.

De emulsies met zeer veel KBr (emulsie 578—580) waren wat sterker geel van kleur dan die met weinig KBr en waren moeilijk tot gelatineeren te brengen.

Van emulsie 580 konden om dien reden geen platen meer gegoten worden.

De resultaten hebben wij in figuur 13 weergegeven. Daarin is de sluier na 1 uur (kromme I) en 4 uren (kromme II) narijpen uitgezet tegen de bij de voorrijping aanwezige hoeveelheid KBr.

De werking van grootere hoeveelheden KBr, die aanwezig zijn bij de vorming van de AgBr-korrel, is zoodanig, dat er bij de narijping, dus zelfs na het uitwasschen, een sterke belemmering van de spontane ontwikkelbaarheid optreedt.

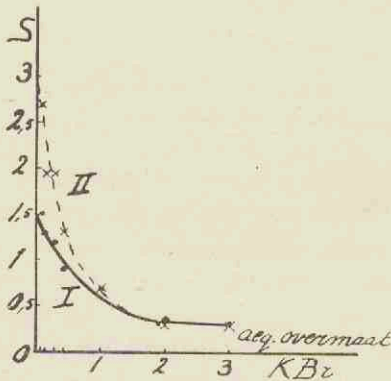


Fig. 13.

De sluierafname bij toename van de KBr-overmaat bij de (alkalische) voorrijping,

- I. sluier na 1 uur narijpen,
- II. sluier na 4 uren narijpen.

B. De invloed van AgNO_3 in overmaat bij de voorrijping

Wij hebben den invloed van bromide op de voorrijping nog verder onderzocht door ook enkele proeven te nemen, waarbij KBr in ondermaat aanwezig was.

1. De proeven, waarbij de voorrijping in *neutraal of zwak alkalisch milieu* plaats vond, willen wij slechts heel in het kort bespreken.

Al deze emulsies met een overmaat AgNO_3 bij de bereiding hadden klaarblijkelijk een zeer fijne korrel, aangezien zij in niet ontwikkelden toestand practisch volkomen doorschijnend waren. Deze doorzichtigheid was van alle emulsies nog het grootst, wanneer de overmaat AgNO_3 gering was (slechts 3,20 à 3,25 g KBr per emulsie). Bij grootere overmaat AgNO_3 werd zij wat minder. In al deze emulsies trad na ontwikkeling een sterk gekleurde sluier op, die het doormeten onmogelijk maakte.

De doorzichtigheid van deze emulsies ligt ongetwijfeld daaraan, dat het AgBr er in colloïddispersen toestand in aanwezig is gebleven. Na ontwikkeling verkrijgen wij hieruit, al naar gelang van de overmaat AgNO_3 of den rijpingstoestand van het AgBr , colloïdaal zilver van verschillende kleur en intensiteit.

Deze verschijnselen traden niet op, wanneer wij de voorrijping in zuur milieu lieten plaats hebben. Deze proef bespreken wij dan ook wat uitvoeriger.

2. Zilvernitraat in overmaat bij de voorrijping in zuur milieu (emulsie 271 t/m 280).

De in de oplossing A van het recept gebruikte hoeveelheid KBr lezen wij voor elke emulsie af uit tabel II. Aangezien de hoeveelheid AgNO_3 steeds ongewijzigd is gelaten, n.l. 5 g, vormt 3,50 g KBr de aequivalente hoeveelheid, die wij in emulsie 279 aantreffen.

De voorrijpingstijd bedroeg $1\frac{1}{2}$ uur bij $\text{pH} = 4,7$; de narijpingstijd 2 uren bij $\text{pH} = 5,2$.

TABEL II.

De afhankelijkheid van den sluier S en de zwarting bij $\log E = 4$ van de gebruikte hoeveelheid KBr bij de voorrijping ($\text{pH} = 4,7$), waarbij het bromide in ondermaat aanwezig is.

emulsie	g KBr	sluier S	$D_{\log E = 4}$	D—S	emulsie	g KBr	sluier	$D_{\log E = 4}$	D—S
271	3,05	3,2	4,5	1,3	276	3,30	0,4	0,8	0,4
272	3,10	1,7	2,8	1,1	277	3,35	0,25	0,6	0,35
273	3,15	1,0	1,9	0,9	278	3,40	0,25	0,4	0,2
274	3,20	0,6	1,4	0,8	279	3,50	0,15	0,4	0,25
275	3,25	0,5	1,1	0,6	280	3,75	0,1	1,9	1,8

De platen hadden nu na het gieten een normaal uiterlijk; niet een was geheel doorzichtig. Bij de strookjes met een overmaat AgNO_3 trad na het ontwikkelen wel een sterke sluier op, maar deze sluier was niet gekleurd.

In de tabel vinden wij tevens deze sluier S aangegeven, die de plaatjes na de normale ontwikkeling verkregen en ook de zwarting D, die bij een bepaalde belichtingsintensiteit ($\log E = 4$) werd bereikt.

De resultaten hebben wij bovendien grafisch uitgezet in figuur 14.

Deze grafiek doet zien, dat de invloed van een overmaat zilvernitraat op de sluiervorming enorm groot is. Het schijnt

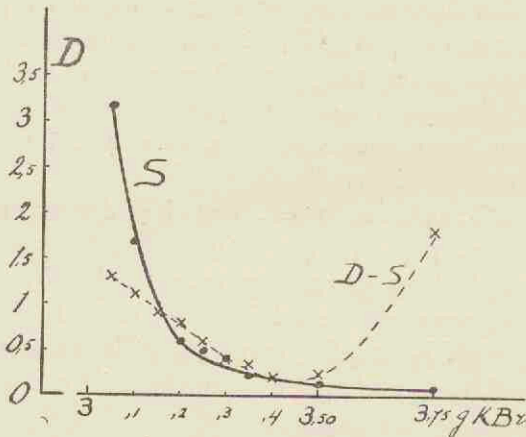


Fig. 14.

De afhankelijkheid van den sluier S en de „gevoeligheid” D—S van de bij de voorrijping in zuur milieu gebruikte hoeveelheid KBr, (de equivalente hoeveelheid = 3,50 g KBr).

zelfs alsof het AgBr , wanneer minder dan ca. 3,0 g KBr per emulsie wordt gebruikt, ook zonder toetreding van licht geheel door den ontwikkelaar wordt gereduceerd.

Door den grooten sluier, welke in deze plaatjes ontstaat, wordt het meten van de gevoeligheid voor belichting moeilijk en onnauwkeurig. Kiezen wij als maat daarvoor de waarde D—S, welke eveneens in de grafiek is uitgezet, dan blijkt, dat zij een

minimum heeft ongeveer in het aequivalentiepunt. In de figuur naar links gaande, dus bij toenemende overmaat AgNO_3 , loopt deze waarde zwak op. De lijn voor de gevoeligheid en de lijn voor den sluier loopen bij overmaat AgNO_3 dus wel in denzelfden zin, maar zeker niet parallel. Zooals wij reeds opmerkten, komt dit dus daardoor, dat het AgBr ook in niet belichten toestand heel gemakkelijk ontwikkelbaar wordt.

Gaan wij in de figuur naar rechts, dan neemt de gevoeligheid D—S heel sterk toe met de overmaat KBr , hetgeen uit vorige proeven reeds duidelijk is gebleken (zie bijv. figuur 12). De sluier blijft hierbij uiterst gering.

C. De invloed van kaliumbromide op de narijping.

Hierbij is allereerst de invloed onderzocht van *verschillende hoeveelheden* KBr , wanneer deze *aan het begin van de narijping* worden toegevoegd en vervolgens de invloed van *eenzelfde hoeveelheid* KBr , wanneer deze op verschillende tijdstippen *tijdens de narijping* wordt toegevoegd (emulsie 426 t/m 435).

De oplossing A is van het normaalrecept, echter is nog 10 cc van een acetaat-azijnzuuroplossing toegevoegd.

Oplossing A:

KBr	4 g
gelatine	6,5 g
gedest. water	40 cc
acetaat-azijnzuurop.	10 cc

(25 g Na-acetaat en 50 cc 4 n-azijnz.opl. aangevuld tot 100 cc).

De voorrijpingstijd bedroeg $2\frac{1}{2}$ uur bij een $\text{pH} = 5,4$; de narijpingstijd 4 uren bij een $\text{pH} = 8,6$.

Er werd dus een emulsie gebruikt, die met een geringe KBr -overmaat was voorgerijpt.

Vlak voor het narijpen zijn de emulsies door toevoegen van 10 cc van een borax-boorzuuroplossing op een $\text{pH} = 8,6$ gebracht (zie tabel III). Na het belichten werden de strookjes eerst gedurende eenige minuten gewasschen, waarna pas werd ontwikkeld.

In figuur 15 A zijn de dichtheden D, verkregen bij een willekeurige belichtingssterkte $\log E = 3,5$ en tevens de sluiers S

TABEL III.

De tijden x in uren na het begin van de narijping, waarna y cc van een 1⁰/₀-ige KBr-oplossing werd toegevoegd.

Emulsie Nr.	KBr toegevoegd na een narijpingstijd van x uren	KBr conc. y
426	0	0
427	0	2
428	0	5
429	0	10
430	0	15
431	0	25
432	1	25
433	2	25
434	3	25
435	4	25

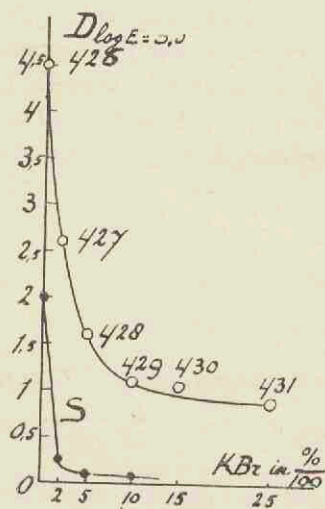


Fig. 15 A.

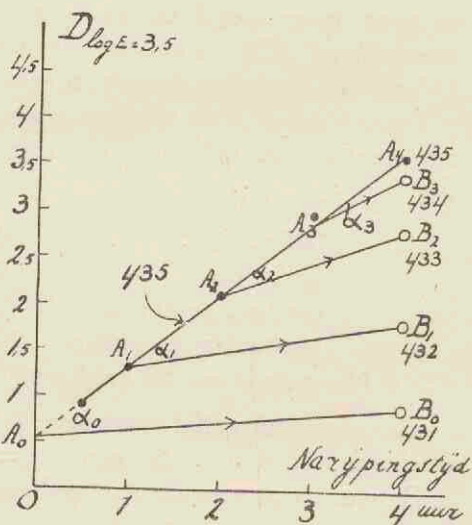


Fig. 15 B.

De invloed van geringe hoeveelheden KBr op de narijping.

- A. De afname van den sluier S en de gevoeligheid $D_{\log E} = 3,5$ na 4 uur narijpen door toevoeging van wat KBr aan het begin van de narijping.
- B. De invloed van 0,25% KBr op het verloop van de narijping, wanneer deze hoeveelheid op verschillende tijdstippen gedurende de narijping wordt toegevoegd.

als functie van het vrije KBr-gehalte in de emulsies tijdens het narijpen uitgezet.

Wij zien uit deze figuur, hoe beide lijnen sterk dalen bij verhooging van het KBr-gehalte. Reeds 0,1% KBr in deze oplossing doet de narijping bijna geheel teniet. Wij zien tevens, welk een grooten invloed het al of niet goed uitwasschen van de emulsies op de resultaten moet hebben.

Deze invloed van wat KBr komt nog wat duidelijker voor den dag, wanneer wij figuur 15 B er bij betrekken, waarin voor de emulsie 435, die zonder KBr is nagerijpt, de verandering van $D_{\log E=3,5}$ als functie van den narijpingstijd is uitgezet ¹⁾. Wanneer wij dus uit figuur A zien, dat met 0,1% KBr (emulsie 429) de $D_{\log E=3,5}$ na vier uren narijpen slechts 1,1 bedraagt, dan zegt ons figuur B, waarin punt A_0 de zwarting aangeeft, die alle emulsies aan het begin van de narijping hadden, dat de dichtheid door deze vier uren narijpen slechts is toegenomen van 0,6 tot 1,1, d.i. met $\Delta D = 0,5$, terwijl de KBr-vrije emulsie 426 in dien tijd een dichtheid 4,5 kan bereiken (d.i. $\Delta D = 4,0$). De rijping is dus door 0,1% KBr vertraagd in reden van 4,0 : 0,5, d.i. ca. 8 maal.

Deze figuur B geeft tevens den invloed aan van een zekere hoeveelheid KBr (0,25%) op de narijping, wanneer deze toevoeging plaats heeft nadat de narijping reeds 0 uur, 1 uur, 2 uren, 3 uren en 4 uren is voortgeschreden.

De punten B_0, B_1, B_2, B_3 en A_4 geven de zwartingen D bij $\log E = 3,5$ aan na het einde van de vier uren narijpen. De punten A_0, A_1, A_2 en A_3 , liggende op de lijn, welke het verloop van de narijping van emulsie 435 zonder eenige toevoeging weergeeft, geven tevens de zwartingen aan, die de emulsies 431 t/m 435 zouden hebben gehad, wanneer van hen vlak voor de KBr-toevoeging een plaat zou zijn gegoten en doorgemeten. Uit de knik, die bij die punten ligt en uit de helling van de lijnen, die het verdere verloop van de narijping weergeven, blijkt, dat er, zoodra het KBr bij de emulsie wordt gevoegd, een sterke remming van de verdere narijping optreedt; tevens,

¹⁾ De narijping van emulsie 435 is niet geheel gelijkwaardig aan die van emulsie 426, aangezien deze laatste met 25 cc vloeistof meer de narijping is begonnen.

dat die remming des te sterker is, naarmate de KBr-toevoeging meer bij het begin van de narijping heeft plaats gehad ($\alpha_0 > \alpha_1 > \alpha_2 > \alpha_3$).

Verder dan een remming van de narijping gaat de invloed van het KBr niet.

Dit bleek ook uit een andere emulsieserie, waarbij na drie uren narijpen zonder KBr nog een uur werd doorgerijpt met verschillende hoeveelheden KBr. De zoo verkregen zwartingskrommen lagen tusschen die na drie en vier uren narijpen van de contrôle-emulsie, die dat laatste uur was doorgerijpt zonder KBr-toevoeging.

De KBr-toevoeging maakt dus niet, dat de zwartingskromme bij verder doorrijpen met KBr lager komt te liggen dan die van het oogenblik van KBr-toevoeging; zij veroorzaakt dus niet een teruggang van de verkregen gevoeligheid.

§ 2. De invloed van een weinig AgJ in de broomzilvergelatine-emulsie.

Aangezien in de meeste handelsemulsies een geringe hoeveelheid AgJ naast het AgBr voorkomt, hebben wij nagegaan, welken invloed zoo'n geringe hoeveelheid AgJ op de eigenschappen van onze emulsie heeft.

Daartoe is in de KBr-gelatine-oplossing A van het recept, vóór het toevoegen van de AgNO₃-oplossing B, een geringe hoeveelheid KJ gedaan. Deze hoeveelheid varieerde in de verschillende emulsies (serie 141 t/m 150 en 181 t/m 190), terwijl de hoeveelheid KBr per emulsie constant op 4 g werd gehouden. In de veronderstelling, dat bij het toevoegen van het zilvernitraat eerst al het KJ wordt omgezet in AgJ en vervolgens de rest van het AgNO₃ in AgBr, hebben wij het AgJ-gehalte van het halogeenzilver in de emulsies berekend. Dit gehalte vinden wij in den volgenden staat in de derde kolom aangegeven:

emulsie	g KJ	AgJ-gehalte in %	emulsie	g KJ	AgJ gehalte in %
141,181	0	0	146,186	0,06	1,6
142,182	0,02	0,5	147,187	0,075	2,0
143,183	0,03	0,8	148,188	0,10	2,54
144,184	0,04	1,0	149,189	0,20	5,0
145,185	0,05	1,3	150,190	0,30	7,6

De emulsies werden $1\frac{1}{2}$ uur voorgerijpt en 2 uren nagerijpt in zwak zuur milieu ($\text{pH} = 5,9$).

Uit figuur 16, waarin voor de duidelijkheid slechts enkele zwartingskrommen zijn weergegeven, blijkt, dat wanneer met den

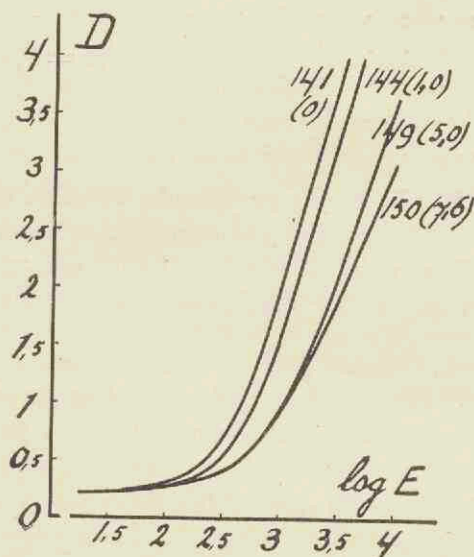


Fig. 16.

De invloed van verschillende hoeveelheden AgJ op de ligging van de karakteristieke kromme. (De tusschen haakjes geplaatste getallen geven het percentage AgJ van het halogeenzilver aan).

emulsies door een snelle menging zijn gevormd en daardoor, vergeleken met de normale handsemulsies, een buitengewoon fijne korrel hadden.

De mogelijkheid werd nog onder de oogen gezien, of de aard van den ontwikkelaar daarbij een rol zou kunnen spelen.

Volgens Sheppard & Meyer kan n.l. het „versnellend” effect praktisch afwezig zijn bij een ontwikkelaar als metol, die een hoge reductie-potentiaal en een groote Watkins-factor heeft, terwijl het duidelijk te voorschijn komt bij hydrochinon, die een lage reductie-potentiaal heeft en een kleine Watkins-factor ¹⁾.

¹⁾ S. E. Sheppard & G. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 42, 689 (1920).

normalen metol-hydrochinonontwikkelaar 5 minuten wordt ontwikkeld, de invloed van het AgJ zich uit in een geringe verplaatsing van de krommen naar rechts, gepaard aan een vermindering van de gevoeligheid.

De in de literatuur beschreven invloed van AgJ, die zich zou uiten in een grootere gevoeligheid en in een vlakker loop van de karakteristieke curven (zie Hfdst. II, § 6), konden wij bij deze emulsies niet constateeren.

Waarschijnlijk moet dit hieraan worden toegeschreven, dat deze

Om dit na te gaan hebben wij de volgende hydrochinon-ontwikkelaar samengesteld met een niet te hooge pH-waarde ($\text{pH} = 9,94$):

Natriumsulfiet, krist.	75 g	
hydrochinon	5 g	
borax	20 g	
NaOH	4 g	$\text{pH} = 9,94$
KBr-oplossing 10%	10 cc	
water tot	1000 cc	

De strookjes 141 t/m 150 zijn hierin gedurende 10 minuten ontwikkeld en de strookjes 181 t/m 190 gedurende 15 minuten.

In bijgaande grafiek 17 zijn de dichtheden D bij $\log E = 4$ uit de zwartingskrommen tegen het AgJ -gehalte uitgezet en

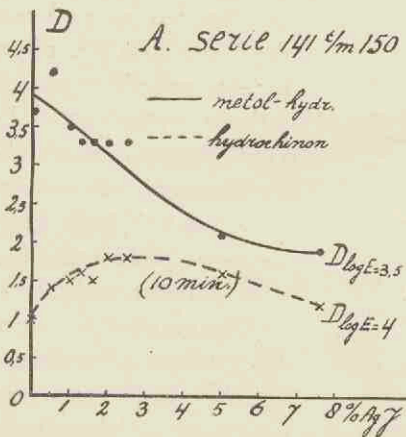


Fig. 17A.

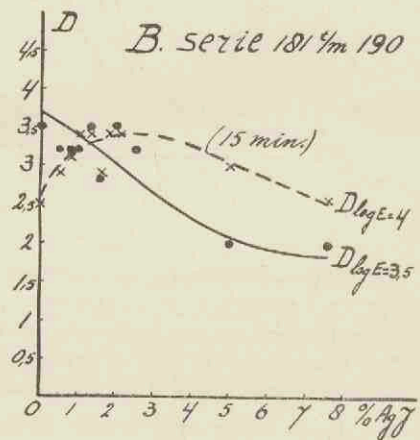


Fig. 17B.

De doorgetrokken curven geven het verloop van de gevoeligheid $D_{\log E=3,5}$ aan bij vermeerdering van het jodidegehalte bij ontwikkeling met den normalen metol-hydr.-ontwikkelaar; de gestippelde curven de afhankelijkheid van de gevoeligheid $D_{\log E=4}$ bij ontwikkeling met een hydrochinon-ontwikkelaar met geringe reductiepotentiaal (in figuur A gedurende 10 min., in figuur B gedurende 15 min.).

tevens de resultaten van den normalen metol-hydrochinon-ontwikkelaar bij $\log E = 3,5$ (de doorgetrokken curven).

Het blijkt nu inderdaad, dat bij ontwikkeling met dezen hy-

drochinon-ontwikkelaar een iets andere invloed van het AgJ op de zwartingskrommen is waar te nemen. De zwartingen vertoonen nu een zwak maximum bij een gehalte van 2 à 3% AgJ. Maar ook nu heeft een verdere verhooging van het jodidegehalte, tengevolge van de slechtere reduceerbaarheid, weer een vermindering van de zwarting tot resultaat.

Wij kunnen de vraag stellen, waarom het AgJ in onze proeven niet heeft gemaakt, dat de emulsies gevoeliger zijn geworden.

Wanneer wij deze vraag willen beantwoorden, moeten wij er dadelijk aan denken, dat wij bij geen dezer proeven de rijping tot optimale waarden hebben voortgezet. Volgens de in Hfdst. II, pag. 20 besproken opvatting van Eder hadden wij eerst dan kunnen constateeren of jodide het optreden van sluier tot latere tijden uitstelt, waardoor wij ook dan pas iets van een grootere gevoeligheid zouden hebben kunnen bemerken. Maar in ons geval, waarbij wij de emulsies *in hetzelfde stadium van bereiding* met elkaar vergeleken (na een korte rijping in zwak zuur milieu, waarbij de korrels tevens uiterst fijn zijn gebleven), vertoonden zij geen verhooging der gevoeligheid door toename van het jodidegehalte.

§ 3. *De invloed van de pH tijdens het voorrijpen, tijdens het narijpen en tijdens de belichting.*

Zoals wij reeds in Hfdst. III over de bereiding hebben medegedeeld, hebben wij de emulsies aanvankelijk steeds gemaakt in neutrale oplossing en werden zij ook in neutralen toestand voorgesrijpt.

In de volgende proeven hebben wij den invloed van de pH op de narijping onderzocht.

A. *Over den invloed van de pH tijdens de narijping op de ligging van de karakteristieke kromme en op den sluier.*

1. Zonder KBr.

Daartoe werden bij de emulsieserie 191 t/m 200 de emulsies voor het narijpen met mengsels van natriumacetaat-azijnzuur-

oplossingen op een pH gebracht, wisselend van 3,8 tot 7,0 en vervolgens twee uren nagerijpt.

In figuur 18 stellen de doorgetrokken curven de zwartingskrommen van de emulsies voor, die zijn gegoten na twee uren

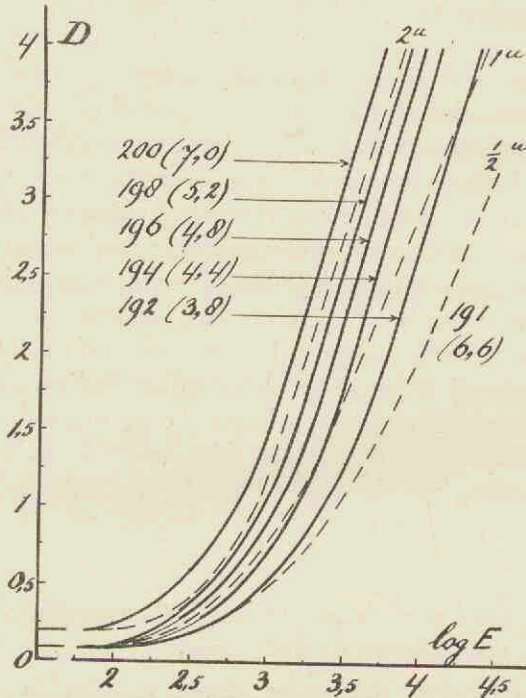


Fig. 18.

De invloed van de pH bij de narijping (2 uren) op de ligging van de karakteristieke krommen (de tusschen haakjes geplaatste getallen geven de pH-waarden aan). De gestippelde krommen geven de ligging aan van de karakteristieke krommen van emulsie 191 na $\frac{1}{2}$ uur, 1 uur en 2 uren narijpen bij pH = 6,6.

narijpen. Daaruit zien wij, dat de (zure) narijping een des te grootere zwarting veroorzaakt, hoe hooger de pH van de oplossing was. De curven bezitten alle dezelfde gamma en zijn zeer regelmatig met opklimmende pH naar links verschoven. Ook blijkt uit de veranderingen van emulsie 191 (de gestippelde zwartingskrommen), die bij een pH = 6,6 werd nagerijpt, dat

de krommen bij die pH regelmatig met den duur van het narijpen in zwarting toenemen.

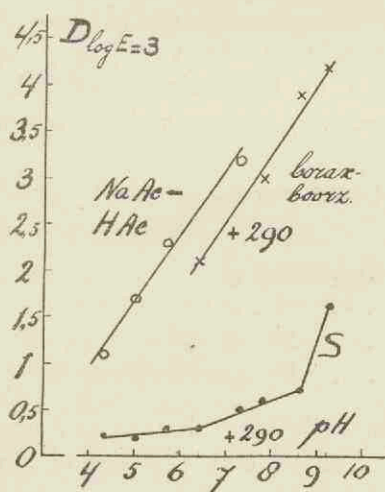
Wij zien, dat geen van de getrokken curven lager is komen te liggen dan de kromme van emulsie 191 na een half uur narijpen, d.w.z. dat de zure narijping geen verlaging van de zwarting bewerkt.

De pH werd nu wat ruimer gevarieerd, doordat naast de zure acetaat-azijnzuurhoudende emulsies met behulp van borax-boorzuurmengsels ook alkalische emulsies werden onderzocht (serie 282 t/m 290).

De verschillende emulsies hadden aan het begin van de narijping, die gedurende vier uren werd voortgezet, een pH, die wij uit het volgende staatje aflezen:

emulsie	pH	emulsie	pH
		286	7,3
282	9,2	287	5,7
283	8,6	288	5,0
284	7,8	289	4,3
285	6,4	290	7,1

Van deze emulsies hadden de zwartingskrommen een soortgelijk verloop als die van de vorige proef. In figuur 19 is de



zwarting D aangegeven, die bij gelijke belichting en ontwikkeling werd bereikt als functie van de pH van de narijingsoplossing. Het blijkt, dat deze

Fig. 19.

De gevoeligheid $D_{\log E=3}$ en de sluier S na het narijpen bij een pH, varierende van ca. 4 tot ruim 9.

Met NaAc-HAc als buffer wordt bij eenzelfde pH een wat hogere zwarting verkregen dan met borax-boorzuurbuffer. Van emulsie 290, welke is nagerijpt zonder eenige toevoeging (pH = 7,1), zijn de waarden eveneens aangegeven.

zwarting bij emulsies, die met eenzelfde bufferoplossing zijn bereid, nagenoeg evenredig met de pH toeneemt. Er is een geringe invloed van den aard van de bufferoplossing merkbaar, doordat de zwartingen met den acetaat-azijnzuurbuffer bij gelijke pH niet geheel samenvallen met die, waarvoor boraxboorzuur gebezigd is.

De sluier blijft in de oplossingen met een $pH < 7$ gering. Bij verhooging van de pH stijgt hij eerst heel langzaam, om bij een $pH > 7$ wat sneller en vervolgens bij $pH = ca. 9$ zeer snel toe te nemen.

Uit figuur 20 zien wij, dat de zwarting $D_{\log E=3}$ regelmatig met den duur van het narijpen (bij $pH = 7,1$) toeneemt.

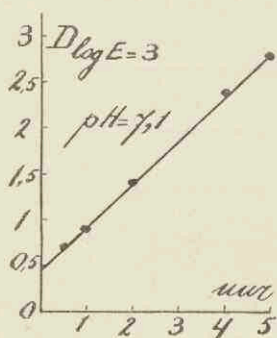


Fig. 20.

De toename van de gevoeligheid $D_{\log E=3}$ met den duur van het narijpen bij $pH = 7,1$ voor emulsie 290.

Teneinde den genoemden invloed van de pH op de sluiervorming nader te leeren kennen, hebben wij de volgende serie proeven genomen, waarin de pH gevarieerd werd en de sluiervorming bij ontwikkeling na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen werd gemeten.

Wij gebruikten wederom de normalemulsie, doch brachten met 10 cc NaAc-HAc-oplossing de pH van de emulsie tijdens de voorrijping op $pH = 5,4$ en lieten deze voorrijping gedurende $2\frac{1}{2}$ uur voortduren (emulsie 436 t/m 445).

De oplossing A van het recept had zodoende de volgende samenstelling:

gelatine N	6,5 g
KBr	4 g
gedest. water	50 cc
NaAc-HAc-oplossing	10 cc

Na uitwasschen en narijpen gedurende 1 uur, 3 uren en 5 uren werden platen gegoten; de pH's van de emulsies tijdens deze narijping waren:

emulsie	pH	emulsie	pH
436	9,3	441	8,1
437	9,0	442	7,6
438	8,8	443	6,6
439	8,6	444	5,8
(440)	—	445	4,7

Deze pH's werden verkregen door toevoeging van 25 cc eener oplossing, waarin een 10⁰/₀-ige boraxoplossing met een 0,5 n-oplossing van azijnzuur in wisselende hoeveelheden was gemengd.

Uit het bijgaande sluiardiagram (figuur 21 B) blijkt, dat de

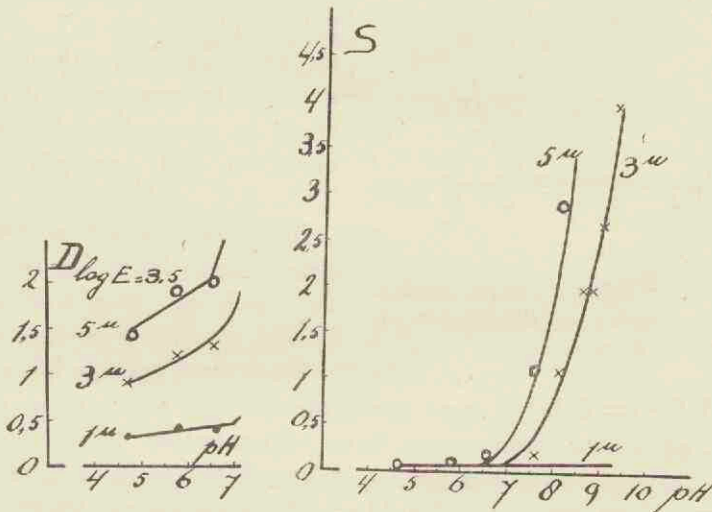


Fig. 21 A.

Fig. 21 B.

Narijping zonder KBr.

- De toename van de gevoeligheid $D_{\log E=3.5}$ met de narijplings-pH (voor $\text{pH} < 7$) na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen.
- De toename van de sluiet S met de narijplings-pH na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen.

sluier, zelfs bij voortgezet narijpen, heel gering blijft, mits de $\text{pH} < \text{ca. } 7$ wordt gehouden. Boven deze waarde neemt de sluiet gauw een zeer grooten omvang aan. De zwartings-

krommen van de emulsies, waarin deze pH-waarde grooter dan 7 is geweest, zijn daardoor niet meer van belang.

Uit figuur 21 A, waarin de zwarting D bij $\log E = 3,5$ na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen als functie van de pH van de oplossingen is uitgezet (alleen voor pH's < 7) blijkt, dat deze zwarting ook in zuur milieu met den tijd van narijping toeneemt.

2. Met KBr.

De series 501 t/m 510 en 521 t/m 530 geven eenzelfde proef weer met dit verschil echter, dat nu bij het narijpen elke emulsie 0,005 g KBr bevatte. In figuur 22 is de sluiër uit de gecombineerde resultaten van de twee series weergegeven in afhankelijkheid van de pH, alleen na een narijpingstijd van 5 uren. De kromme schijnt zich sterk in verticale richting te verheffen bij een pH van 7,5 à 8.

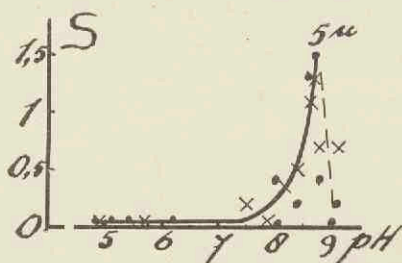


Fig. 22.

Narijping met 0,005 g KBr per emulsie.
Verband tusschen de sluiër en de pH
na 5 uren narijpen.

In de serie 481 t/m 490 is deze hoeveelheid KBr tijdens de narijping nog wat verhoogd tot 0,05 g per emulsie. Door deze geringe hoeveelheid KBr ($= 0,05\%$) was geen spoor van sluiër meer aanwezig, zelfs niet na 6 uur narijpen bij een $\text{pH} = 9,1$.

Uit de twee narijplingslijnen (zie figuur 23 A) van emulsie 481 ($\text{pH} = 9,1$) en emulsie 490 ($\text{pH} = 5,1$) is eveneens te zien, dat er, bij welke pH de narijping ook heeft plaats gehad, steeds van een verhooging der gevoeligheid door het narijpen sprake is, al is deze toename bij een lage pH-waarde ook uiterst gering; tevens, dat deze gevoeligheidsverhoging (gemeten als toename der zwarting bij bepaalde belichting) binnen de onderzochte grenzen toeneemt met den tijd van narijpen.

De invloed van de pH op de gevoeligheidsverhoging door het narijpen in oplossingen met een geringe KBr-concentratie blijkt uit figuur 23 B, waarin de $D_{\log E = 3,5}$ als functie van de

pH is aangegeven. Deze figuur laat zien, dat de narijping pas beduidend wordt bij een $\text{pH} > 7$.

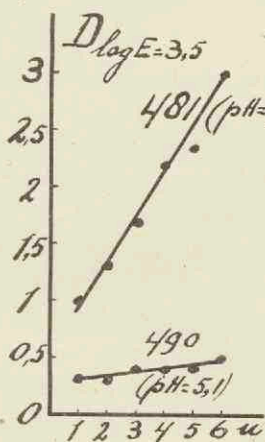


Fig. 23 A.

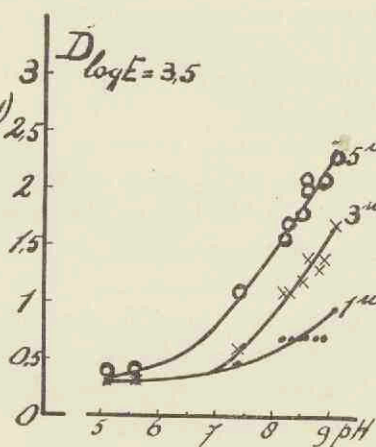


Fig. 23 B.

Narijping met 0,05 g KBr per emulsie.

- A. De gevoeligheidstoename door de narijping bij een $\text{pH} = 5,1$ en een $\text{pH} = 9,1$.
- B. De toename van de gevoeligheid $D_{\log E} = 3,5$ met de narijplings-pH na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen.

De invloed van de pH op de verhoging van de gevoeligheid is dus van denzelfden aard als die op den sluier (figuur 21 B, proef 436 t/m 445).

Uit bovenstaande proeven blijkt, dat de narijping bevorderd wordt door verhoging van de pH en geremd door verhoging van de bromide-concentratie.

Men krijgt den indruk, dat er bij de narijping een reductie plaats heeft van het aanwezige zilverzout. Dit is geheel in overeenstemming met de theorie van de vorming van prokiemen, die verantwoordelijk zijn voor de gevoeligheid. Worden deze prokiemen door te sterke reductie te groot, dan treedt er sluiervorming op.

Het reduceerende agens bij de reductie zou de gelatine moeten zijn of een bestanddeel er uit en op soortgelijke wijze moeten werken als de organische ontwikkelaars, echter met een veel geringere reductie-capaciteit.

3. Eenige proeven met gelatine, welke met H_2O_2 is voorbehandeld.

Om deze opvatting nader te toetsen hebben wij de gelatine met behulp van H_2O_2 trachten te bevrijden van mogelijke reduceerende bestanddeelen en hebben vervolgens met de aldus behandelde gelatine eveneens den invloed van de pH op de narijping onderzocht.

De emulsies 446 t/m 455, die zijn te vergelijken met de serie 436 t/m 445 zonder KBr bij de narijping, werden bereid volgens het uitgangsrecept, waarbij in de oplossing A een deel van het water was vervangen door 10 cc zure bufferoplossing en 25 cc van een 3^o/_o-ige H_2O_2 -oplossing. De samenstelling was dus:

KBr.	4 g
gelatine N	6,5 g
borax-azijnzuuroplossing	10 cc
H_2O_2 -oplossing 3 ^o / _o	25 cc
gedest. water	25 cc

De voorrijpingstijd bedroeg twee uren bij een pH = 5,4, waarna werd gewasschen. Platen zijn gegoten na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen bij gevarieerde pH, die door toevoeging van 10 cc borax-azijnzuuroplossing van wisselende samenstelling en zonder KBr werden verkregen.

De ingredienten van oplossing A werden eerst verscheidene uren bij kamertemperatuur met de gelatine in aanraking gelaten alvorens de gelatine werd opgesmolten.

In tegenstelling tot de proeven 436 t/m 445 op pag. 65 waren thans de plaatjes geheel sluiervrij, ook wanneer bij een pH = 9,2 gedurende vijf uren was nagerijpt. Op de verkregen gevoeligheid bleef het effect van de narijping echter duidelijk merkbaar.

Uit figuur 24 B, waarin de $D_{\log E} = 3,5$ tegen de pH van de

emulsies is uitgezet, zien wij, dat de gevoeligheden na afloop van de drie verschillende narijpingstijden bij een pH lager dan ca. 7 gelijk blijven. Pas bij een pH > 7 bemerken wij den invloed van de langere narijping op de gevoeligheid ¹⁾.

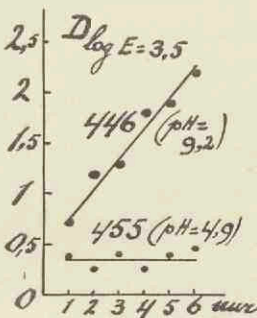


Fig. 24 A.

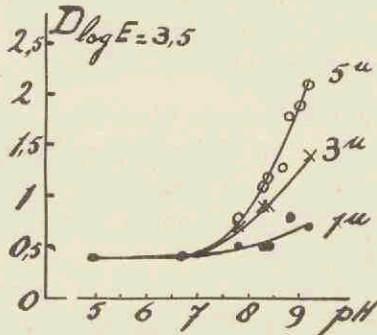


Fig. 24 B.

Narijping van met H_2O_2 voorbehandelde emulsies.

- A. De gevoeligheidstoename $D_{\log E=3,5}$ door de narijping bij een pH = 4,9 en een pH = 9,2.
- B. De toename van de gevoeligheid $D_{\log E=3,5}$ met de pH na 1 uur, 3 uren en 5 uren narijpen.

Wij kunnen uit deze proef de volgende conclusie trekken:

Ook na behandeling van de gelatine met een oxydatiemiddel als H_2O_2 uit zich het effect der narijping bij een pH > 7 in een gevoeligheidsverhoging der emulsie. Bij een pH < 7 is dit effect niet waar te nemen.

De behandeling van de gelatine met H_2O_2 zal zeer zeker gemaakt hebben, dat de gemakkelijk oxydeerbare verbindingen uit de gelatine zijn geoxydeerd. Wij moeten dus aannemen, dat de gelatine zelf nog reductiemiddel is gebleven, terwijl ook de mogelijkheid niet is uitgesloten, dat er nog moeilijk te oxydeeren bestanddeelen in zijn achtergebleven, die bij een voldoende hooge pH hun reduceerende werking op het zilverbromide

¹⁾ Alle alkalische emulsies liepen in het daglicht dadelijk violet aan, de zure emulsies bleven echter onveranderd.

zullen uitoefenen ¹⁾. Wij kunnen dus ook voor de verklaring van de narijping in deze proef bij een $\text{pH} > 7$ gebruik blijven maken van de opvatting der prokiemvorming.

B. *Over den invloed van de pH bij de voorrijping op den sluier en de beïnvloeding van dezen sluier door de er op volgende narijping.*

Uit de voorgaande bladzijden is gebleken onder welke omstandigheden bij de narijping kiemen voor de sluiervorming ontstaan. De vraag was nu:

Kunnen wij door enkel voorrijpen ook wel een krachtigen sluier verkrijgen?

Uit voorgaande proeven is gebleken (emulsieserie 426 t/m 435 pag. 56 en 481 t/m 490 pag. 66), dat de sluiervorming tijdens de narijping, zelfs wanneer deze bij hooge pH plaats heeft, reeds door een geringe hoeveelheid KBr volkomen ingeperkt kan worden. Daar de hoeveelheid vrij bromide bij de voorrijping in de voorgaande proeven 0,5 g KBr op een aequivalente hoeveelheid van 3,5 g KBr bedroeg en gebleken is, dat hoeveelheden van 0,05 g KBr bij de narijping de sluiervorming absoluut remmen, leek het à priori niet erg waarschijnlijk, dat wij door enkel voorrijpen, ook al heeft dit gedurende langen tijd in sterk alkalisch milieu plaats, sluierkiemvorming kunnen verkrijgen.

Dit bleek evenwel toch mogelijk te zijn. In de emulsieserie 291 t/m 300 hebben wij in de oplossing A van het recept wat water vervangen door 25 cc bufferoplossing, bestaande uit borax-boorzuuroplossingen en acetaat-azijnzuuroplossingen van wisselende samenstelling, waardoor wij de emulsies bij de voorrijping, welke gedurende $1\frac{1}{2}$ uur werd voortgezet, een wisselende pH konden geven, die in het volgende staatje staan vermeld:

¹⁾ Een aanwijzing hiervoor is het feit, dat verschillende gelatinesoorten bij een pH van 4,1 tot 6,2 eenzelfde reduceerend vermogen kunnen hebben, maar een zeer verschillende bij een pH van 8 à 9,5 (A. Polster, Oesterr. Chem. Ztg. 41, 254 (1931)).

Met borax-boorzuurbuffer		Met acetaat-azijnzuurbuffer	
emulsie Nr.	pH bij voorrijping	emulsie Nr.	pH bij voorrijping
291	9,0	296	6,4
292	8,7	297	5,8
293	8,3	298	5,3
294	7,3	299	4,3
295	5,6	300	5,7 (gedest. water)

In figuur 25 hebben wij de zwartingskrommen van deze emulsies geteekend, zooals wij hen hebben verkregen na een narijpingstijd van 1 uur bij een $\text{pH} = 8,7$ en zonder toevoeging van KBr .

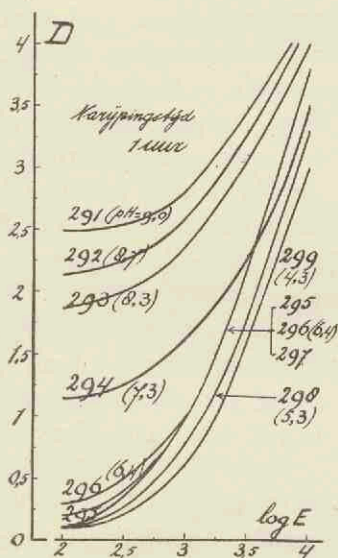


Fig. 25.

De invloed van de pH van de voorrijping op de karakteristieke kromme, gemeten na 1 uur narijpen bij $\text{pH} = 8,7$.

De krommen van de emulsies 295 en 297, die bij de voorrijping ongeveer dezelfde pH hadden, welke echter met verschillende buffermengsels waren verkregen, vallen nagenoeg samen. Er bestaat dus geen duidelijk effect van de bufferstof, waarmee wij de emulsies op de gewenschte pH hebben gebracht, maar wel van de pH zelve. De pH van de emulsie bij de voorrijping heeft n.l. een grooten invloed op de ligging van de karakteristieke kromme. Ook de invloed op den sluier blijkt volgens de figuur buitengewoon groot te zijn.

De grootte van dezen sluier hebben wij in een afzonderlijke figuur als functie van de pH van de voorrijpingsoplossing uitgezet (figuur 26). Hieruit blijkt duidelijk, dat onder omstandigheden van narijping, die voor alle emulsies dezelfde zijn geweest, de emulsies, die bij een $\text{pH} < 7$ zijn voorgerijpt, geen sluier hebben, terwijl

die emulsies, waarbij de pH der voorrijping grooter dan 7 was, een merkbare en met de grootte van de pH regelmatig toenemende zwaren sluijer hebben verkregen.

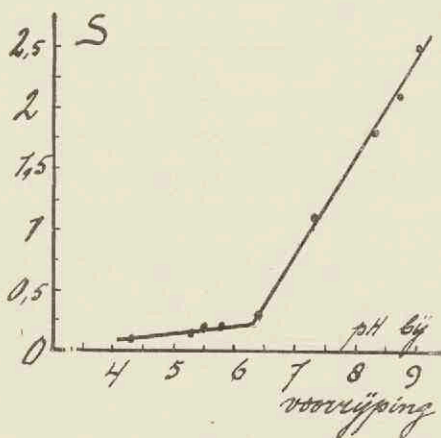


Fig. 26.

Het verloop van den sluijer uit de krommen van figuur 25.

De sluijer kan dus bij een alkalische voorrijping, wanneer de pH maar voldoende groot wordt genomen, een zeer groote waarde aannemen.

Wij dienen hierbij echter te bedenken, dat in de gegoten plaat het bromide, dat tijdens de voorrijping aanwezig was, gedurende het uitwasschen van de emulsie volledig is verwijderd, hetgeen niet het geval was met het bromide, dat in vorige proeven bij

het narijpen werd toegevoegd. Het blijkt dus mogelijk, dat dit in de emulsie aanwezige bromide tijdens de belichting de oorzaak is van het boven geconstateerde verschil.

Naast het optreden van sluijer zien wij uit de zwartingskrommen hetzelfde wat wij reeds bij de narijping hebben opgemerkt, n.l. de evenwijdige verschuiving van de krommen in horizontale richting als functie van de pH van het milieu.

Om te zien in hoeverre de pH bij het narijpen invloed kan uitoefenen op het effect van de pH van de voorrijping, werden proeven genomen, waarin, na een voorrijping bij relatief hooge pH, de pH bij de narijping werd gevarieerd van ca. 4,5 tot 9. De voorloopige proeven deden vermoeden, dat daarbij, althans bij lage narijplings-pH, een vermindering van den sluijer zou ontstaan.

Wij hebben toen deze proeven herhaald en wel zoo, dat ook de tijd van narijping werd gevarieerd (serie 456 t/m 460).

Na het wasschen zijn de emulsies eerst even opgesmolten,

vervolgens op de gewenschte pH gebracht, waarna onmiddellijk een plaat werd gegoten en eveneens een na 1 uur, 2 uren en na 3 uren narijpen.

In figuur 27 zien wij de sterkte van den sluier in afhankelijkheid van den tijd van narijpen voor de vijf gekozen pH's.

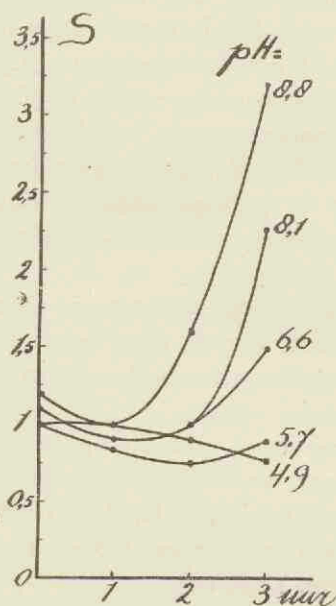


Fig. 27.

De invloed van den duur en de pH van narijping op den aan het begin van de narijping aanwezigen sluier.

narijpen uitgezet. Ook uit deze proef zien wij dus, dat er van een vermindering van den eens gevormden sluier niets valt te constateeren. De sluier neemt vanaf een $\text{pH} = 5,5$ regelmatig toe met deze pH.

Het blijkt, dat er, indien tijdens de narijping de pH kleiner was dan 6, geen verandering of hoogstens een zeer zwakke teruggang van den sluier te bespeuren is, terwijl bij hogere pH in den beginne een zwakke afname, maar na langer doorrijpen toch een duidelijke versterking van den sluier tevoorschijn treedt.

Een herhaling van deze proef, waarbij de voorrijping dezelfde was, maar bij het narijpen een spoor KBr (5 mg) was gevoegd en gedurende vier uren werd nagerijpt, gaf een soortgelijk resultaat.

In figuur 28 hebben wij de sluiertoe name $S_4 - S_0$ in afhankelijkheid van de pH der oplossing bij het

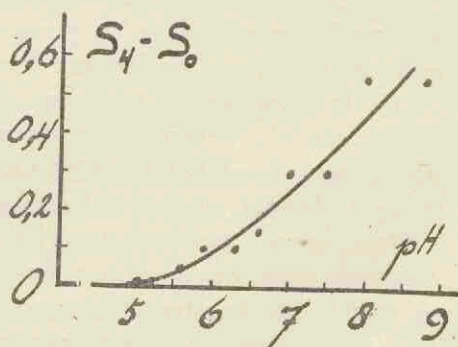


Fig. 28.

De sluiertoe name na 4 uur narijpen bij gevarieerde pH.

Résumé:

1. Alle proeven omtrent de narijping, zoowel zonder als met KBr, hebben ons laten zien, dat de gevoeligheid van de emulsies door dit narijpen toeneemt, wanneer de pH grooter is dan ca. 6. In het normale geval, d.i. zonder de aanwezigheid van bromide, is ook nog bij een $\text{pH} = 5$ en waarschijnlijk ook zelfs bij een nog lagere pH een geringe narijping te constateeren (serie 436 t/m 445, pag. 65). Het effect wordt veel geringer en de pH-grens, waarbij het kan worden waargenomen, wordt naar hogere waarden verschoven, wanneer de oplossing tijdens deze narijping wat KBr bevat of wanneer de reduceerende werking van de gelatine door een voorbehandeling met H_2O_2 is afgezwakt (pag. 66, resp. pag. 68).

Een vermindering van de gevoeligheid door narijping in zuur milieu is bij deze proeven, waarbij geen sterker zure oplossingen dan die met een pH van ruim 4 werden gebruikt, niet geconstateerd.

2. De invloed op de sluierzwarting loopt met die op de gevoeligheid (de fotografische zwarting) ten naastenbij parallel. De grens van de pH, waarbij zij merkbaar wordt, ligt echter ietwat hoger. Zonder bromide ligt deze bij ca. 6,5 en met wat bromide bij ca. 7,5 (pag. 65, resp. pag. 66).

C. Enkele proeven, waarbij de pH van narijping pas op de gewenschte eindwaarde is gebracht, nadat de narijping reeds eenigen tijd bij een andere pH had plaats gevonden.

Bij de voorgaande proeven zijn de emulsies reeds aan het begin van de narijping op de pH gebracht, welke zij bij het gieten van de platen moesten hebben. Wij zagen daaruit, welke invloed de pH op het geheele verloop van de narijping had.

De volgende proeven, waarbij de pH tusschen het begin- en eindpunt van de narijping op de gewenschte eindwaarde is gebracht, hadden ten doel om uit te maken welke invloed op de ligging van de zwartingkromme de voornaamste zou zijn, de pH-waarde, waarbij de emulsie gegoten wordt of de tijd, gedurende welke de emulsie bij die pH is nagerijpt.

Van een emulsieserie 231 t/m 240, die volgens het normaal-recept was bereid (bij een pH van ca. 6) en gedurende $1\frac{1}{2}$ uur was voorgerijpt en daarna gewasschen, werd een deel zonder eenige toevoeging (dus zonder KBr) nagerijpt bij $\text{pH} = 6,9$; van een tweede deel werden verschillende porties op variabele tijden zuur ($\text{pH} = 4,0$) of alkalisch ($\text{pH} = 8,6$) gemaakt, waarna verder werd doorgerijpt tot een totalen narijplingsduur van drie uren.

Het zuur maken geschiedde door toevoegen van 25 cc n-azijnzuur, waarin nog 0,25 g Na-acetaat was opgelost; het alkalisch maken door toevoegen van 25 cc oplossing, waarin 0,5 g borax en 0,1 g boorzuur waren opgelost. De toevoegingen hadden resp. plaats na 0, $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$ en 2 uren.

Hieronder hebben wij voor elke emulsie aangegeven hoe lang de emulsie in neutralen toestand aanvankelijk is nagerijpt en hoe lang nog is doorgerijpt, nadat de pH op een andere waarde is gebracht. Deze tijden en pH-waarden hebben wij in het volgende staatje samengebracht:

Emulsie nr.	Narijping
240	3 uur bij $\text{pH} = 6,9$
231	0 " " " , 3 uur bij $\text{pH} = 4,0$
232	$\frac{1}{2}$ " " " , $2\frac{1}{2}$ " " "
233	1 " " " , 2 " " "
234	$1\frac{1}{2}$ " " " , $1\frac{1}{2}$ " " "
235	0 " " " , 3 " " $\text{pH} = 8,6$
236	$\frac{1}{2}$ " " " , $2\frac{1}{2}$ " " "
237	1 " " " , 2 " " "
239	2 " " " , 1 " " "

In figuur 29 zijn de zwartingskrommen van de neutrale emulsie 240 na 0 en 3 uren narijpen wat dikker getrokken.

Lager dan 240_3 liggen de zwartingskrommen van de emulsies, die aanvankelijk bij dezelfde pH als van emulsie 240 zijn nagerijpt, maar op achtereenvolgende tijdstippen zuurder zijn gemaakt. Hoe eerder deze verlaging van de pH heeft plaats gehad, hoe lager de kromme ligt.

Hooger dan 240_3 liggen alle zwartingskrommen van de emulsies, welke tijdens de narijping alkalisch zijn gemaakt

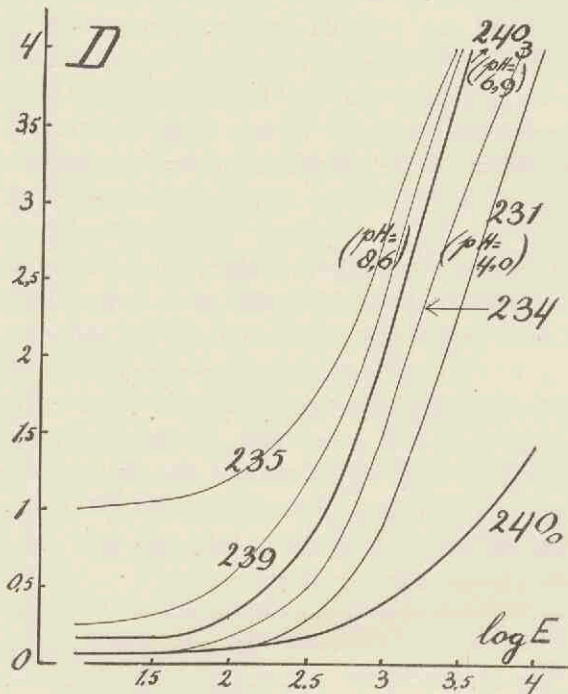


Fig. 29.

De invloed van een pH-wijziging tijdens de narijping op de ligging van de karakteristieke kromme. 240₃ is de zwartingskromme van emulsie 240 na 3 uren narijpen bij pH = 6,9. Emulsie 231 t/m 234 zijn tijdens de narijping van pH = 6,9 op pH = 4,0 gebracht en bij die pH doorgerijpt. Emulsie 235 t/m 239 zijn tijdens de narijping van pH = 6,9 op pH = 8,6 gebracht en bij die pH verder doorgerijpt en gegoten.

(pH = 8,6) en wel des te hooger, hoe langer de emulsie ten slotte bij die pH is gerijpt.

Hetzelfde geldt ook voor den sluier, welke bij de volledige alkalische narijping pas een groote waarde bereikt.

Uit deze proeven zien wij dus, naast den invloed van de pH, eveneens den grooten invloed van het tijdstip tijdens de narijping, waarop de pH-wijziging heeft plaats gehad, op de ligging van de zwartingskrommen en op den sluier aan het einde van de narijping.

Uit de proeven van Rawling (zie Hfdst. II pag. 35) is gebleken, dat de fotografische eigenschappen van een emulsie zich tijdens de voortgezette narijping niet geleidelijk aanpassen aan den veranderden zuurgraad van het milieu, maar dat een duidelijk merkbaar plotseling effect optreedt, hetwelk daarin is gelegen, dat de gevoeligheid toeneemt door een pH-verhoging en afneemt door een pH-verlaging.

De proeven in het volgende deel gaan over dit z.g. Rawling-effect.

D. Over de grootte van de plotselinge plaatsverandering van de zwartingskromme tengevolge van een pH-wijziging.

Bovenstaande proeven werden daartoe uitgebreid in dien zin, dat de emulsies gedurende een gedeelte van de narijping zuur en gedurende een ander deel van de narijping alkalisch werden gehouden (serie 301 t/m 310 en 311 t/m 320).

De eerste serie was bij het begin alkalisch door toevoeging van 0,25 g borax per emulsie en werd zuur gemaakt door toevoeging van 10 cc n-azijnzuur; de tweede serie was aanvankelijk zuur door 5 cc 0,2 n-azijnzuur per emulsie en werd alkalisch gemaakt door toevoeging van 10 cc van een 10⁰/₀-ige borax-oplossing.

Het schema der toevoegingen gedurende de narijping was als volgt:

emulsie nr.	4 uur nagerijpt, waarvan		emulsie nr.	4 uur nagerijpt, waarvan	
	bij pH = 8,8	bij pH = 4,3		bij pH = 4,0	bij pH = 8,6
302	1/4 uur	3 ³ / ₄ uur	312	1/4 uur	3 ³ / ₄ uur
303	1/2 "	3 ¹ / ₂ "	313	1/2 "	3 ¹ / ₂ "
304	1 "	3 "	314	1 "	3 "
305	1 ¹ / ₂ "	2 ¹ / ₂ "	315	1 ¹ / ₂ "	2 ¹ / ₂ "
306	2 "	2 "	316	2 "	2 "
307	2 ¹ / ₂ "	1 ¹ / ₂ "	317	2 ¹ / ₂ "	1 ¹ / ₂ "
308	3 "	1 "	318	3 "	1 "
309	3 ¹ / ₂ "	1/2 "	319	3 ¹ / ₂ "	1/2 "
310	3 ³ / ₄ "	1/4 "	320	3 ³ / ₄ "	1/4 "
301	4 "	—	311	4 "	—

In figuur 30 A en B zijn een deel van de verkregen zwartingskrommen weergegeven, waarbij die van emulsie 301 en 311, welke gedurende den geheelen narijpingstijd en het gieten dezelfde pH hebben behouden, wat dikker zijn aangegeven.

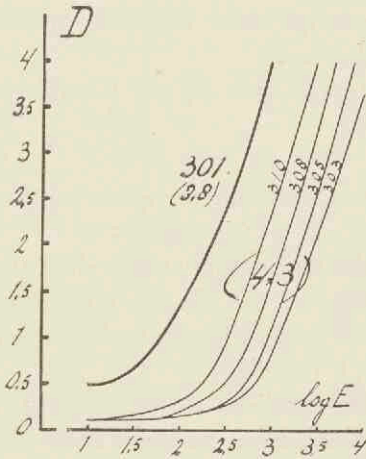


Fig. 30 A.

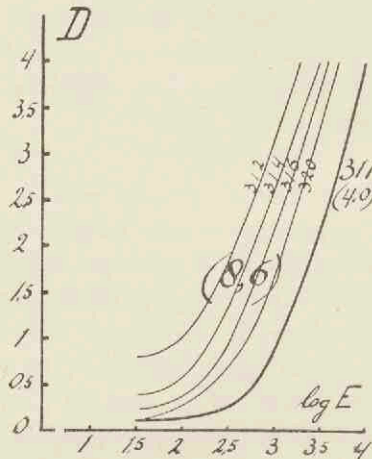


Fig. 30 B.

Verplaatsing van de zwartingskromme tengevolge van een pH-wijziging tijdens de narijping

- A) bij pH-verlaging (emulsie 302 t/m 310),
 B) bij pH-verhoging (emulsie 312 t/m 320).

Evenals bij de serie 231 t/m 240 (pag. 76) verschuiven de krommen ook hier evenwijdig aan elkaar naar links, naarmate zij langer op een hoogere pH-waarde zijn gebleven.

De onderlinge afstand van deze krommen is echter niet evenredig met den tijd. Het lijkt, dat bijv. de afstand tusschen 310 en 301, waarbij de eerste een kwartier voor het beëindigen der narijping zuur is gemaakt en de laatste steeds alkalisch is gebleven, relatief zeer groot is. Iets dergelijks nemen wij waar bij de krommen 320 en 311, waarbij de laatste steeds zuur is geweest en de eerste een kwartier voor het beëindigen der narijping alkalisch is gemaakt.

Deze plotselinge verandering der gevoeligheid bij verandering der pH-waarde komt ook voor bij de andere emulsies.

Om dit in te zien hebben wij in figuur 31 A en B uit de zwartingskrommen van de vorige figuur de zwarting D voor $\log E = 3$ voor alle emulsies als ordinaat uitgezet boven den tijd 4 uur, het einde der narijping.

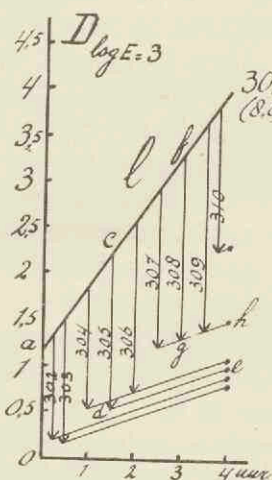


Fig. 31 A.

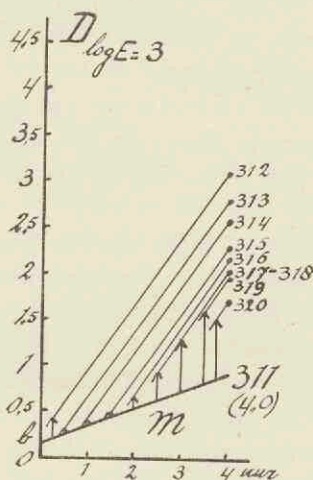


Fig. 31 B.

De bepaling van de grootte van het Rawling-effect als functie van den narijpingstijd

- A) bij pH-verlaging (emulsie 302 t/m 310),
- B) bij pH-verhoging (emulsie 312 t/m 320).

Verder hebben wij van de emulsies 301 en 311, die dus gedurende de geheele narijping dezelfde pH hebben behouden, ook platen gegoten na $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 en 4 uren narijpen en daarvan de zwartingskrommen bepaald. Ook uit deze krommen hebben wij nu in de grafieken de waarde van $D_{\log E=3}$ als functie van den narijpingstijd uitgezet (resp. de lijnen l en m).

Uit deze grafieken kunnen wij nu het geheele verloop der narijping voor elke emulsie uit een serie afleiden.

Nemen wij als voorbeeld daartoe emulsie 305. Deze is gedurende $1\frac{1}{2}$ uur alkalisch nagerijpt. Zij zal dan daardoor een latente zwarting hebben verkregen als aangegeven door punt c op lijn l. Gedurende de laatste periode van narijping, welke in zuur milieu heeft plaats gehad (bij $\text{pH} = 4,3$), zal echter

de $D_{\log E=3}$ veranderd zijn in een tempo als aangegeven door de lijn m uit de figuur 31 B. Zij heeft daardoor een eindzwarting verkregen, die wij uit de vorige figuur 30 voor $\log E = 3$ hebben afgelezen en in deze figuur 31 A als punt e hebben uitgezet boven den tijd 4 uur. Trekken wij nu vanuit dit punt een lijn evenwijdig aan m, dan zal deze lijn aangeven op welke wijze de zwarting gedurende de laatste $2\frac{1}{2}$ uur is veranderd. Wij zien dus, dat de verandering van de zwarting van emulsie 305 wordt weergegeven door de gebroken lijn acde. De $D_{\log E=3}$ heeft dus bij de pH-wijziging de plotselinge verandering cd ondergaan.

Op analoge wijze vinden wij, dat de emulsie 308 de verandering afgh heeft ondergaan, waarbij de verlaging fg het gevolg van de wijziging in de pH moet zijn.

Op de beschreven manier hebben wij in deze figuur 31 A alle plotselinge gevoeligheidsveranderingen door een pijl aangegeven. Dit geldt eveneens voor figuur 31 B.

Volgens deze figuur hebben de emulsies gedurende de eerste periode van de narijping bij $\text{pH} = 4,0$ een gevoeligheidsvermeerdering gekregen, die uit de helling van lijn m is af te lezen. Door het alkalisch maken neemt de gevoeligheid in de meeste gevallen volgens de pijlen toe, om na de pH-wijziging bij $\text{pH} = 8,6$ nagenoeg evenwijdig aan de lijn l uit figuur 31 A verder na te rijpen.

Uit deze proevenreeks valt nog met weinig zekerheid te besluiten of het Rawling-effect aan het begin der narijping belangrijk in grootte verschilt met het effect meer tegen het einde van de narijping gemeten.

Dit verband tusschen de grootte van het effect en den tijd van narijping zijn wij evenmin te weten kunnen komen uit soortgelijke proeven als de zoojuist beschrevene, waarbij wij echter, door vlak voor en vlak na de pH-wijziging een plaat te gieten en door te meten, de gevoeligheidsverandering direct maten. Ook de resultaten van deze proeven waren n.l. weinig fraai. Het eenige, dat wij er uit zouden mogen concludeeren, zou zijn, dat de grootte van het effect door pH-verlaging van dezelfde orde bleek te zijn als die door pH-verhooging.

Vervolgens hebben wij nog dergelijke proeven gedaan met emulsies, die waren aangemaakt met gelatine, welke met H_2O_2 was voorbehandeld. Ook bij deze proeven was het Rawling-effect niet constant van grootte, maar het feit, dat ook hierbij zoo'n effect optrad, zelfs in grootte weinig verschillend van die uit de voorgaande proeven, was wel opvallend.

E. *Over de mogelijkheid van optreden van een $\Delta D - \Delta pH$ -sprong buiten het emulsieficatieproces om.*

Uit bovenstaande proeven is wel duidelijk gebleken, dat de mogelijkheid van het optreden van een plotselinge zwartings-sprong door verandering van de pH van de emulsie in het geheel niet is gebonden aan het proces van de rijping, zoodat dit verschijnsel redelijkerwijze ook verwacht mag worden op te kunnen treden bij reeds gegoten emulsies en wellicht ook bij menige handelsplaat, waarbij het bereidingsproces een geheel andere is geweest.

Van plaat 301, gegoten na 6 uur narijpen bij $pH = 8,8$, zijn drie strookjes in de navolgende drie baden gedurende 15 minuten opgeweekt:

- a) zeer verdunde KOH-oplossing,
- b) gebufferd water van neutraal milieu,
- c) verdunde azijnzuur-oplossing.

Na te zijn gedroogd en belicht zijn zij na ca. $\frac{1}{2}$ minuut spoelen ontwikkeld en doorgemeten.

De veranderingen in de curven zijn in de richting, waarin wij hen mochten verwachten (zie figuur 32a). De toename door alkali is slechts gering; dit moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan de omstandigheid, dat de gebruikte emulsie in alkalisch milieu was nagerijpt en gegoten, zoodat zij reeds alkalisch was. De zure afname is echter zeer sterk.

Dezelfde proeven zijn ook nog gedaan met een Isochrom-plaat en een fototechnische plaat met gelijksoortige resultaten (b en c van figuur 32).

De Isochrom-plaat is met behulp van een kleurstof gesensibiliseerd voor een uitgebreider deel van het spectrum dan het

gevoeligheidsgebied van het AgBr zelf. Men zou nu kunnen denken, dat een verandering van den zuurgraad van de emulsie dit sensibilisatie-effect beïnvloedt. Hoewel deze invloed niet is

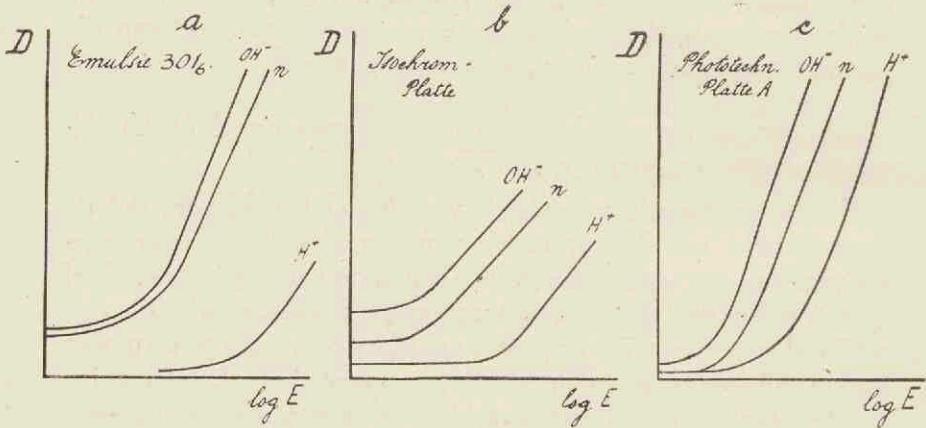


Fig. 32.

Involed van de pH van de ingedroogde emulsie tijdens de belichting op de ligging van de karakteristieke kromme bij een

- a) zelf bereide emulsie, een
- b) Agfa Isochrom-plaat en een
- c) Agfa Phototechnische Platte A.

buitengesloten, treedt het pH-effect in niet mindere mate ook op bij de twee overige door ons gebruikte, niet optisch gesensibiliseerde, emulsies a en c.

Conclusie:

De werking van toegevoegd alkali of zuur gedurende de narijping is tweeledig. Zij bestaat:

- 1^o. uit een invloed van de pH der oplossing op de snelheids-toename der gevoeligheid met den duur der narijping en
- 2^o. uit een plotselinge sprong in de gevoeligheid bij wijziging der pH.

Het eerste effect, het tijdeffect, is grooter naarmate de pH gedurende de narijping hooger is; het wordt verminderd door toevoegen van bromide. Alles samenvattend krijgt men den in-

druk, dat dit effect bestaat uit een langzame reductie, een vorming van prokiemen, veroorzaakt door de inwerking van gelatine of reduceerende bestanddeelen uit de gelatine op het AgBr. Gedeeltelijk zal deze werking ook kunnen bestaan uit een vorming van Ag_2S uit de zwavelhoudende bestanddeelen of verontreinigingen van de gelatine.

Dit effect is steeds positief bevonden. Een teruggang van de gevoeligheid, welke in een zuur milieu mogelijk zou kunnen zijn en veroorzaakt zou kunnen worden door een oxydatie van de gevormde zilverkiemen, bijv. door O_2 uit de lucht, is nooit geconstateerd. Ook heeft zich een dergelijke reactie niet geopenbaard in een merkbare afname van den sluier.

Het tweede effect is de plotselinge verandering van de gevoeligheid, wanneer de pH van de emulsie wordt gewijzigd.

In verband met de kiem- en prokiemtheorie van het latente beeld, zou men kunnen denken, dat dit effect wordt veroorzaakt, doordat bij het alkalisch maken van de emulsie een agglomeratie der zilverdeeltjes plaats heeft tot de grootte van gevoelige prokiemen, terwijl omgekeerd bij het zuur maken van de emulsie gevoelige prokiemen zouden worden gedispergeerd tot kleinere zilverdeeltjes, dan wel geleidelijk zouden worden afgebroken door oxydatie.

De veronderstelling van een oxydatie der prokiemen in zure oplossing is op zich zelf niet onwaarschijnlijk. Echter is een dergelijke oxydatie, die zich ook bij het tijdeffect der narijping zou moeten openbaren, nooit waargenomen, ofschoon hiervoor toch gedurende de lange narijping alle gelegenheid was.

De veronderstelling, dat er bij verandering der zuurgraad een agglomeratie of dispersie van de zilverdeeltjes der prokiemen plaats heeft, is zeer onwaarschijnlijk. Zij veronderstelt toch de secundaire veronderstelling, dat de geïsoleerde zilverdeeltjes en de prokiemen in de AgBr-korrel een zekere bewegelijkheid bezitten, hetgeen echter volkomen in strijd is met de opvatting, dat juist de onregelmatigheden van het kristalrooster van AgBr (de Lockerstellen ¹⁾) de plaatsen zijn, waar zich de prokiemen zullen vormen.

¹⁾ A. G. Smekal, Ber. VIII Int. Kongress f. wiss. u. angew. Phot., Dresden 1931, pag. 34.

Er is echter nog een andere verklaring mogelijk. Bij het indrogen van de emulsie op de plaat blijven de electrolyten, die de zure of alkalische reactie van de emulsie gedurende het narijpen hebben veroorzaakt, in de emulsie achter. Zij zijn dus bij de belichting aanwezig en zullen nu ook bij die belichting een rol kunnen spelen, doordat zij direct de fotolyse bevorderen of bemoeilijken, of doordat de OH'-ionen zelf of de bestanddeelen van de alkalische gelatine goede acceptoren zijn voor het vrij komende broom.

§ 4. *De invloed van een wijziging van de gelatineconcentratie bij de voorrijping op de karakteristieke eigenschappen van de emulsie.*

Uit hoofdstuk V zal blijken, dat de gemiddelde korrelgrootte van de tot nog toe gebruikte emulsies heel klein is, zelfs zoo klein, dat het allergrootste aantal korrels van zoo'n emulsie nog onder de oplossingsdrempel van het microscoop ligt.

De volgende proeven over de gelatinevariatie bij de voorrijping zijn ingezet met het doel om de korrelgroei in dier voege te beïnvloeden, dat een grootere gemiddelde korrelgrootte resulteert.

Hieronder behandelen wij echter allereerst den invloed van zoo'n wijziging op de karakteristieke kromme.

1) alkalische voorrijping.

Bij de emulsies 351 t/m 360 hebben wij alkalisch voorgerijpt door de oplossing A als volgt te wijzigen:

Oplossing A

KBr	5,75 g
gelatine	gevarieerd volgens tabel IV.
borax-boorzuuroplossing .	5 cc
gedest. water	35 cc

De borax-boorzuuroplossing had een zoodanige samenstelling, dat de pH gedurende de voorrijping 8,6 bedroeg; de voorrijpingstijd hebben wij bij deze proef wat langer gekozen, n.l. vier uren. Vlak voor het koelen en wasschen zijn alle emulsies aangevuld tot 6,5 g gelatine. Platenseries zijn gegoten na 1 en 4 uren narijpen bij een $\text{pH} = 8,8$.

TABEL IV.

De sluier S en de zwarting $D_{\log E=3,5}$ na 1 en 4 uren narijpen ($\text{pH} = 8,8$) in afhankelijkheid van de bij de *alkalische voorrijping* aanwezige gelatine.

Emulsie	g gelatine	Sluier na een narijping van		Zwarting bij $\log E = 3,5$ na een narijping van	
		1 uur S_I	4 uren S_{II}	1 uur D_I	4 uren D_{II}
352	0,10	3,3	ca. 4,5	3,8	4,5
353	0,25	2,3	2,6	2,4	3,6
355	0,75	0,7	2,0	1,7	3,5
357	1,5	0,7	1,0	1,9	3,7
358	2,0	0,7	0,9	1,8	3,2
359	4,0	0,7	1,3	2,3	3,9
360	6,5	0,7	1,7	3,0	ca. 4,7

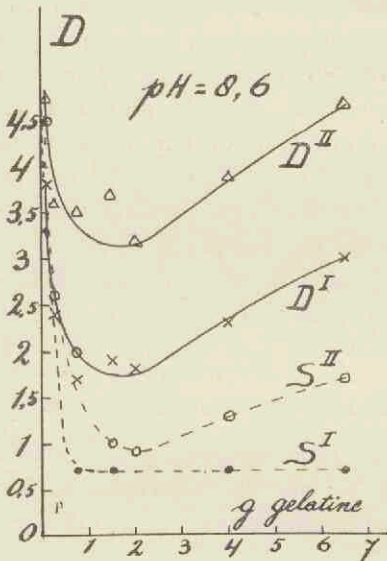


Fig. 33 A.

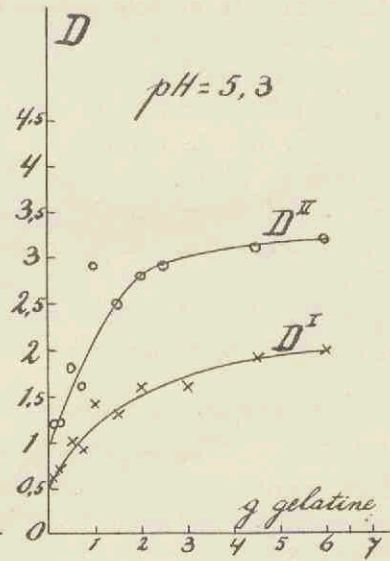


Fig. 33 B.

Invloed van de hoeveelheid gelatine tijdens de voorrijping op de zwarting D bij $\log E = 3,5$ en op den sluier S bij een *alkalische voorrijping* (A) of een *zure voorrijping* (B) na 1 uur (I) en 4 uren (II) narijpen bij een $\text{pH} = 8,8$.

Wanneer wij het verloop van de zwarting in afhankelijkheid van de hoeveelheid gelatine, die bij de voorrijping aanwezig was, in tabel IV of in figuur 33 A bezien, dan blijkt, dat de AgBr-korrel door den ontwikkelaar buitengewoon gemakkelijk reduceerbaar is, wanneer slechts een geringe hoeveelheid gelatine bij de vorming van de korrel aanwezig was, of wel, dat de hoeveelheid gelatine zoo gering was, dat zij de agglomeratie niet kon tegengaan. Dit uit zich daarin, dat deze strookjes na de ontwikkeling zoo'n sterken sluier bevatten, dat zij vrijwel ondoorzichtig waren geworden.

Na een aanvankelijke vermindering van de zwarting D bij vermeerdering van de gelatineconcentratie, tengevolge van de snelle vermindering van de sluierszwarting, blijkt de zwarting D bij een verdere vermeerdering van de gelatineconcentratie eveneens toe te nemen.

Aangezien de korrels tijdens het ontwikkelen bij alle emulsies in eenzelfde hoeveelheid gelatine zijn ingebed, kunnen wij de gemakkelijke reduceerbaarheid van de korrels, die bij een geringe gelatineconcentratie zijn gevormd, aan de alkaliteit van het milieu bij de korrelgroei wijten. Wij zouden het ons dan zoo moeten voorstellen, dat in alkalisch milieu en bij een geringe gelatineconcentratie gemakkelijker een infectie van niet ontwikkelbare korrels door de in de nabijheid liggende gemakkelijk ontwikkelbare korrels plaats heeft, die door de later nog volgende gelatinetoevoeging niet meer wordt te niet gedaan en door de narijping enkel nog kan worden versterkt.

2) zure voorrijping.

Wanneer de voorrijping in een zure omgeving plaats heeft gehad, dan is het verloop van de curven inderdaad anders, hetgeen blijkt uit figuur 33 B, het resultaat van de emulsieserie 361 t/m 370.

Voor deze serie is eveneens gebruik gemaakt van het boven vermelde recept, slechts is de borax-boorzuoeroplossing vervangen door een acetaat-azijnzueroplossing, die maakte, dat de voorrijping bij een $\text{pH} = 5,3$ plaats had. De narijping had evenals bij de vorige serie plaats gedurende 4 uren bij een $\text{pH} = 8,8$.

Blijkens de zwartingen D uit tabel V en uit figuur 33 B zijn de

TABEL V.

De sluiers S en de zwarting $D_{\log E=3,5}$ na 1 en 4 uren narijpen ($\text{pH} = 8,8$) in afhankelijkheid van de bij de *zure voorrijping* aanwezige gelatine.

Emulsie	g gelatine	Sluier na 4 uren narijpen	Zwarting bij $\log E = 3,5$ na een narijping van	
			1 uur D_I	4 uren D_{II}
361	0,1	0,1	0,6	1,2
362	0,25	0,1	0,7	1,2
363	0,5	0,1	1,0	1,8
364	0,75	0,1	0,9	1,6
365	1,0	0,1	1,4	2,9
366	1,5	0,2	1,3	2,5
367	2,0	0,2	1,6	2,8
368	3,0	0,3	1,6	2,9
369	4,5	0,5	1,9	3,1
370	6,5	0,8	2,0	3,2

AgBr-korrels, gevormd in een oplossing, die slechts een geringe hoeveelheid gelatine bevatte, nu wel goed bestand tegen den ontwikkelaar. Ook de sluiers blijft gering.

Het resultaat van deze serie is, dat de curven oploopen met toenemende hoeveelheid gelatine tijdens de voorrijping.

Een alkalische reactie van de emulsie tijdens de vorming en den groei van de korrels in een sterk verdunde gelatine-oplossing schijnt dus tot gevolg te hebben, dat zeer veel korrels reeds zonder toetreding van licht door een normalen ontwikkelaar worden gereduceerd.

Dit blijkt eveneens uit overeenkomstige proeven, waarbij in het recept de overmaat KBr tijdens de voorrijping nog wat grooter was, n.l. 1 aequivalent. Alle emulsies, die in een wat zuur milieu waren voorgerijpt, hadden normale karakteristieke krommen; waren zij echter voorgerijpt in een alkalische omgeving met slechts weinig gelatine, dan was de zwarting reeds over zijn maximum heen en trad er beeldomkeering op.

HOOFDSTUK V.

VARIATIES IN DE BEREIDING EN IN DE SAMENSTELLING VAN DE EMULSIE EN DE INVLOED HIERVAN OP DE KORRELGROOTTE.

Inleiding.

Het fotografisch gedrag van een emulsie, zooals wij dit leeren kennen uit de karakteristieke kromme, is de sommatie van het fotografisch gedrag van ieder van de korrels afzonderlijk.

Uit het werk van The Svedberg (zie Hfdst. II pag. 15) is gebleken, dat na voorafgegane belichting een zeker aantal van de korrels bij voortgezette ontwikkeling geheel ontwikkeld worden, terwijl het overblijvende deel niet door den ontwikkelbaar wordt veranderd. De kans voor een korrel om na een bepaalden belichtingsduur ontwikkelbaar te worden, blijkt dus toe te nemen met haar grootte. In statistischen zin zijn dus in een en dezelfde emulsie de grootere korrels gevoeliger voor het licht dan de kleinere.

De kromme, welke het aantal AgBr-korrels of hun totaalgewicht weergeeft als functie van hun grootte, ingedeeld volgens verschillende klassen, is dus een van de voornaamste factoren, die den vorm van de karakteristieke kromme bepalen.

Indien wij een dergelijke frequentiekromme willen leeren kennen, dan kunnen wij daartoe de grootte der korrels op verschillende manieren bepalen, n.l.:

- A) door het uitmeten der korrels onder het microscoop, meest langs fotografischen weg (de fotomicrografische methode), of
- B) uit de bezinkingssnelheid der deeltjes (de sedimentatiemethode).

A. De bepaling van de deeltjesgrootte langs fotomicrografischen weg.

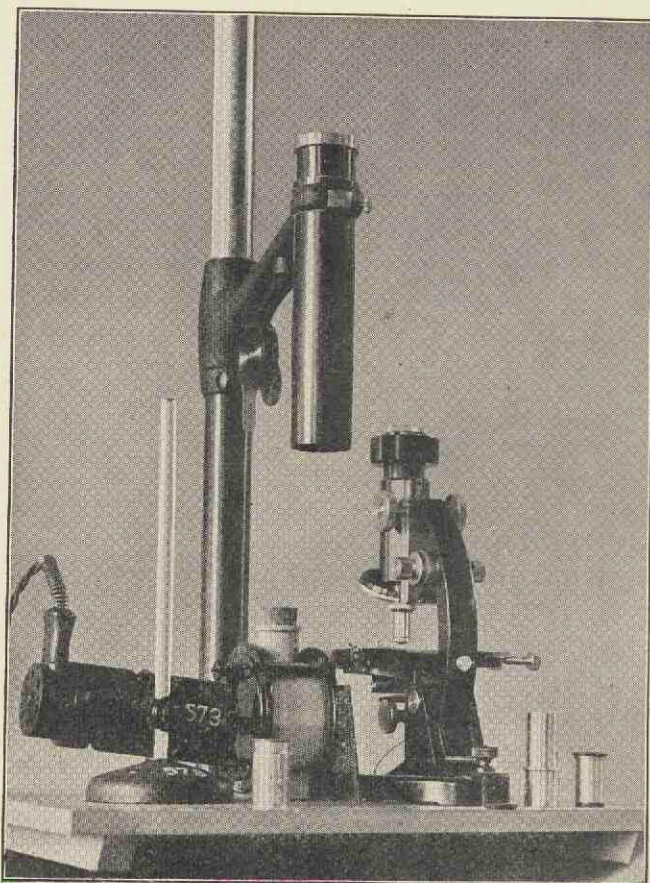
§ 1. *De apparatuur.*

Aangezien ten tijde van dit onderzoek de kleinbeeldcamera in het wetenschappelijk laboratorium nog slechts weinig toepassing vond, leek het ons nuttig toe om de mogelijkheden van de Zeiss Contax-camera voor de fotomicrografie na te gaan ¹⁾.

Wij hebben een verticale opstelling gebruikt, waarbij dus de camera zich boven het microscoop bevindt en langs een zuil op en neer bewogen kan worden, waardoor wij dus heel gemakkelijk den afstand van het matglas tot het oculair van het microscoop en daarmee de vergrooting kunnen wijzigen. De scheiding van camera en microscoop biedt in het bijzonder het voordeel, dat men niet bevreesd hoeft te zijn om door de manipulaties aan de camera, voor dan wel tijdens de opname, de scherpstelling van het microscoop te beïnvloeden.

Het groote reproductiestatief voor de Contax leende zich bij uitstek tot dit doel. Het bestaat uit een groote grondplank, waarop stevig een zuil is bevestigd. Aan de zuil bevindt zich een reproductiearm. Deze kan gemakkelijk op en neer bewogen en met een klemschroef worden vastgezet. Aan het einde van den arm bevindt zich aan den bovenkant de bajonetvatting, waarin de Contax-camera zonder objectief of wel in de plaats hiervan de matglas-adapter geplaatst kan worden. Aan de onderzijde bevindt zich een kraag, welke bedoeld is om, bij het maken van reproducties, het camera-objectief te dragen. In de plaats hiervan werd over dezen kraag een buis geschoven, die aan de onderzijde paste in den lichtafsluiter van het microscoop. Deze verbindingsbuis was van binnen matzwart en aan de bovenzijde, daar waar zij om den kraag van den reproductiearm werd geschoven, met biljartlaken gevoerd. Haar lengte, 18,5 cm, was zoodanig gekozen, dat bij gebruik van een Zeiss apochromatisch objectief met een vergrooting van $60 \times$ en een numerische

¹⁾ Terzelfdertijd werd ook bij Zeiss gezocht naar een elegante oplossing van de vraag naar de fotomicrografie met de Contax, G. G. Reinert Photographie u. Forschung 2, 130 (1937).



PLAAT I.

De Contax fotomicrografische inrichting.

apertuur van 1,40 in combinatie met het oculair Homal IV een vergrooting van ca. 650 \times werd verkregen.

Het bleek, dat onder deze omstandigheden het beeld, dat met een vergroostingstoestel tot een eindvergrooting van 10000 \times werd vergroot, geschikte afmetingen had, terwijl ook aan de scherpstelling van het microscoop in verband met de helderheid van het matglasbeeld en tevens aan het oplossend vermogen van het filmmateriaal, geen te zware eischen behoeften te worden gesteld.

Om de vergrooiingsmaatstaf steeds constant te kunnen houden, m.a.w. om den reproductiearm steeds op dezelfde hoogte te kunnen vastklemmen, was tevens om de zuil een buis van 32 cm geschoven, waarop de arm moest sluiten alvorens te worden vastgeklemd. De lengte van deze buis was zoodanig, dat de verbindingsbuis tusschen den reproductiearm en het microscoop nog juist niet aanstootte tegen de onderzijde van de lichtafsluiter van het microscoop, zoodat langs deze zijde geen trillingen konden worden voortgeplant en de instelling van het microscoop toch nog gewijzigd kon worden.

Op de grondplank was de microscopiseerlamp — een Busch Mikroskopier-Niedervoltlampe — bevestigd. Deze lamp heeft een gloeilichaam, dat twee gespiraliseerde gloeidraden achter elkaar bezit en op een spanning van 6 Volt brandt. Dit voltage werd verkregen door aansluiting aan het lichtnet via een transformator en kon met een regelbaren weerstand op tusschengelegen spanningen worden gebracht. In het lampenhuis bevond zich ook de verschuifbare collectorlens en tevens aan de zijde van het microscoop een irisdiafragma, de z.g. „Leuchtfeldblende”.

De verlichting had volgens het door Köhler aangegeven principe (zie figuur 34) plaats ¹⁾. Daarbij werd de collectorlens (K) met volledig geopend diafragma (J) zoolang heen en weer geschoven, tot dat met behulp van den platten spiegel (Sp) onder aan het microscoop, het beeld van de gloeidraden zoo duidelijk

¹⁾ A. Köhler, Z. f. Mikrosk. 10, 433 (1893); Mikrophotographie, Handb. d. biol. Arbeitsmethoden (Abderhalden), Abt. II, Tl. 2, Heft 6 (1927), pag. 1696 (voortaan kortweg met „Köhler” aangeduid).

en symmetrisch mogelijk op het dichtgedraaide irisdiafragma van den condensator (C) werd ontworpen. Vervolgens werd de

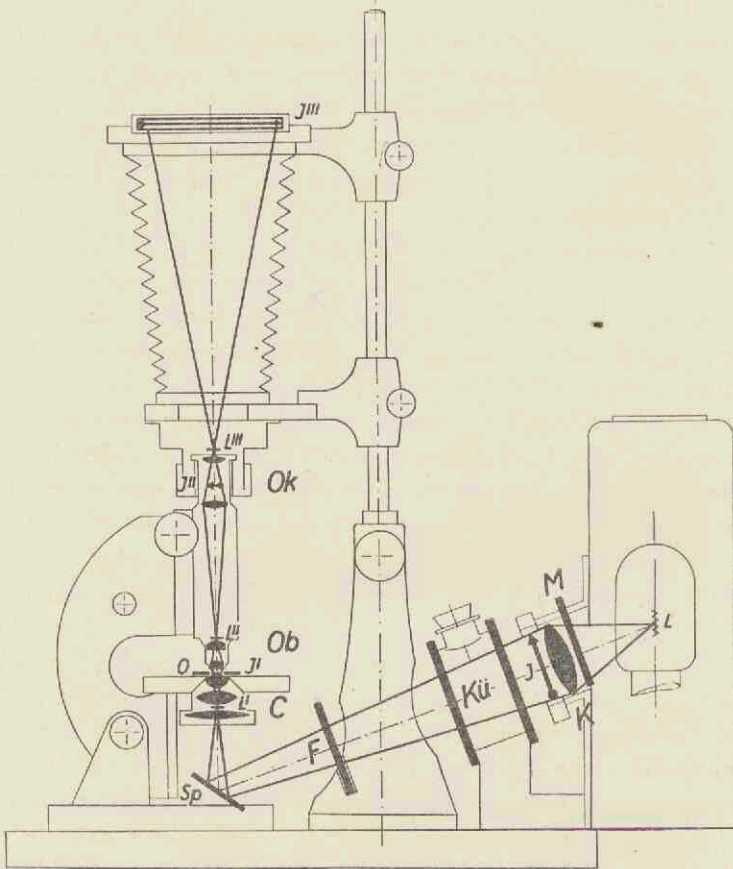


Fig. 34.

De microscopische beeldvorming bij de fotomicrografie en de betrekking tot de belichtings-stralengang (Zeiss-brochure Mikro 414).

Ok oculair	F kleurfilter	K collector
Ob objectief	Ku cuvet	L lichtbron
C condensor	J collector-	M matglas
Sp spiegel	diafragma	

„Leuchtfeldblende” (J) bijna volledig dichtgedraaid en het condensordiafragma geheel open, waarna, door den condensor op en neer te bewegen, de omranding van de „Leuchtfeldblende”

scherp werd geprojecteerd in het te microscopereen object (O). Dit kon het gemakkelijkst worden waargenomen met behulp van een zwak objectief en oculair.

Daar de condensor berekend is om het beeld van een lichtbron te ontwerpen, welke zich op oneindigen afstand bevindt en dit bij de boven omschreven belichtingswijze met de microscopiseerlamp niet het geval was, was in den filterhouder onder den condensor een brillenglas van $+4$ dioptrieën geplaatst, de z.g. correctielens, zoodat de „Leuchtfeldblende” zich nagenoeg in het brandpunt van deze lens bevond.

Door dezen stand van den condensor wordt de opening van zijn diafragma en tevens het daarin ontworpen beeld van de lichtbron in de microscooptubus boven het objectief afgebeeld (L''), hetgeen te zien is door bij weggenomen oculair in de tubus boven op het objectief te kijken.

Daar niet het beeld van de lichtbron zelf, maar het beeld van de opening van het collectordiafragma het te microscopiseeren voorwerp verlicht, is het beeld van die opening door Köhler het „Leuchtfeld” genoemd en het collectordiafragma de „Leuchtfeldblende”. Door de „Leuchtfeldblende” te verkleinen, verkleint men tevens den diameter van het „Leuchtfeld”; de apertuur wordt hierdoor niet beïnvloed, daarvoor blijft het condensordiafragma dienst doen („Aperturblende”).

Om dit „Leuchtfeld” optisch geheel structuurloos te maken moet dicht tegen de lamp nog een fijn matglas geplaatst worden. Bij gebruik van de sterker vergrootende objectieven is dit niet meer zoo noodig, daar de objectafmeting dan zoo klein wordt, dat deze geheel in de reststructuur van de gloeidraden verdwijnt. Het is begrijpelijk, dat hierdoor zeer aan lichtkracht werd gewonnen.

Alvorens over te gaan tot de keus van een sterker objectief, moest eerst nog worden nagegaan of de gloeilamp, de collector en de condensor met het microscoop nauwkeurig t.o.v. elkaar waren gecentreerd. De spiegel werd zoo heen en weer bewogen, dat het beeld van de haast dichtgeknepen „Leuchtfeldblende” in het midden van het gezichtsveld kwam, waarbij door reflecties in de spiegel nog twee bijbeelden zichtbaar waren. Daarna kon

de „Leuchtfeldblende” weer zoover worden opengedraaid, dat de rand juist uit het gezichtsveld was verdwenen ¹⁾.

§ 2. *Het maken van de opname.*

Het optische systeem, waarmede de korrelpraeparaten werden gefotografeerd, bestond uit de aplanatische condensor $nA = 1,4$ van Zeiss, de Zeiss-apochromaat $nA = 1,40$, $f = 2$ mm, vergrooting $60 \times$ en de Homal IV, $f = 20$ mm, welke speciaal voor dit apochromaatobjectief is uitgerekend. Wanneer de immersieolie was aangebracht, werd het objectief zoo ver naar beneden gedraaid, dat het met de olie bovenop het dekglasje in aanraking kwam. Met een zwak oculair werd dan waargenomen tot het beeld bij terugdraaien van de grove instelknop te voorschijn kwam. Aangezien niet met immersie op den condensor werd gewerkt, heeft de apertuur van den verlichtingskegel niet 1,4 bedragen, maar ongeveer 0,9. De verhouding tusschen verlichtingsapertuur en objectiefapertuur was nu zoodanig, dat naderhand de condensor niet gediafragmeerd behoefde te worden.

Met een compensatie-oculair $18 \times$ werd daarna het praeparaat zoolang doorzocht, totdat een geschikt te fotografeeren veld was gevonden. Dit voorloopig visueel waarnemen had steeds plaats bij een gloeispanning van ca. 2,5 Volt, terwijl bovendien een Wratten-groenfilter met een doorlatingsvermogen van 590—540 $m\mu$ tusschen lichtbron en microscoop werd geplaatst. Voor de opname moest nu het compensatie-oculair door de Homal vervangen worden, vervolgens de reproductiearm met matglas-adapter boven het microscoop geplaatst en het groenfilter door een ander filter worden vervangen.

Om het oplossend vermogen zoo groot mogelijk te houden is voor de opname van blauw-violet licht gebruik gemaakt.

1) Geraadpleegde boekwerken over fotomicrografie:

K. Laubenheimer, Lehrbuch der Mikrofotografie und der Mikroprojektion, 2 Aufl. Berlin—Wien, 1931.

T. Péterfi, Mikrofotografie, in Handb. d. wiss. u. angew. Phot. Bd. VI, 2 Wien (1933).

G. G. Reinert, Praktische Mikrofotografie, Halle, 1937.

G. Stade & H. Staudé, Mikrophotographie, Leipzig, 1939.

Daartoe werd een Wratten-filter gebruikt met een doorlaatbaarheid tusschen 540 en 435 m μ in combinatie met een cuvet gevuld met een ammoniakale kopersulfaatoplossing (5 g CuSO₄ op 100 cc water) in een laagdikte van 30 mm, welke werden geplaatst tusschen lichtbron en microscoop, zoodat tenslotte de golflengte van het licht werd begrensd tusschen ongeveer 480 en 435 m μ .

Als opnamemateriaal werd gebruik gemaakt van Agfa kinepositieffilm, waarvan de maximale lichtgevoeligheid bij ongeveer 460—470 m μ ligt en aan den langgolvigen kant nog gevoelig is tot ca. 500 m μ .

Het verschil in scherpte van contour der afbeelding tusschen dit licht en het groene met een ongeveer 100 μ langere golflengte was visueel reeds duidelijk te zien ¹⁾. Ook de micrometerinstelling moest zelfs bij deze apochromaat nog iets gewijzigd worden bij den overgang van de eene lichtsoort naar de andere, zoodat liefst werd ingesteld met de lichtsoort, waarmede de opname werd gemaakt. Deze conditie was hier vervuld.

Met cederolie was een objectglasje tegen het instelmatglas aangekleefd, waarop met potlood eerst een kruis was geteekend. Met een 6-malig vergrootende loupe werd op de kleinste van de in het gezichtsveld aanwezige korrels ingesteld. Door de groote optische camerallengte in vergelijking met den brandpuntsafstand van de Homal kon het verschijnsel van parallaxe tusschen beeld en potloodkruis niet worden waargenomen. Daarna werd de matglasadapter vervangen door de Contax.

Tijdens de opname, die 1 minuut duurde, werd de gloei-spanning steeds op 4 Volt gehouden, welke in dit geval beter constant was dan bij 6 Volt. Voldoende contrast werd verkregen door in den standaardontwikkelaar bij een verdunning van 1 op 9 gedurende 3 minuten te ontwikkelen. Hoewel deze positieffilm geen antihalolaag bezit, werd nooit iets van overstraling gemerkt ²⁾. Wij kunnen dan ook zeggen, dat het voor ons mogelijk was om alles te fotografeeren wat ook visueel zichtbaar was.

¹⁾ A. Köhler, l.c. § 41, pag. 1774; dit proefschrift pag. 105.

²⁾ Met diffuus blauw licht opgenomen en 6 minuten ontwikkeld in Kodak Ultrafine-ontwikkelaar konden in deze filmlaag 120 lijntjes per mm opgelost worden.

Speciale aandacht was nog besteed aan het trillingsvrij opstellen van de geheele micro-inrichting. De grondplank was daarvoor geplaatst op het z.g. trillingsvrij onderstel van Zeiss, hetwelk bestaat uit drie cups, waarin een krans van stalen veeren de pooten dragen van een zwaar metalen blad. Dit onderstel bleek nog geenszins voldoende om alle trillingen geheel en al te absorbeeren, hetgeen gemakkelijk kon worden geconstateerd, door het oor op het metalen blad te leggen en met de nagel over de tafel te krassen. Voor de absorptie van dergelijke hooge trillingen werden groote rubber sponzen tusschen de grondplank en het metalen blad geplaatst, waardoor een goede mechanische isolatie werd verkregen ¹⁾.

§ 3. *Het oplossend vermogen van ons optisch stelsel.*

Volgens een door Ernst Abbe voor tralies afgeleide formule is de met een objectief met een numerische apertuur nA bij streng parallel gericht licht nog als gescheiden waarneembaar afgebeelde tralie-afstand

$$d = \frac{\lambda}{nA},$$

waarbij λ de golflengte van het licht n is, waarmee het object wordt verlicht en afgebeeld ²⁾.

Maakt men gebruik van zeer schuin invallend parallel licht, dan neemt het oplossend vermogen toe tot de dubbele waarde van hetgeen men bereikt bij loodrecht invallend parallel licht.

In de practijk maakt men echter geen gebruik van streng parallel licht, maar van een uit den condensor kegelvormig in het objectief vallenden lichtbundel.

Wordt de apertuur van den condensor gelijk aan de apertuur van het objectief — bij de belichting met den z.g. *vollen lichtkegel* — dan wordt

$$nA = \frac{\lambda}{d} - nA \quad \text{of} \quad d = \frac{\lambda}{2nA},$$

¹⁾ C. W. Kosten & C. Zwicker, Properties of sponge rubber as a material for damping vibration and shock, Mededeelingen van de Rubber-Stichting, A'dam, 1937, no. 6.

²⁾ E. Abbe, Ges. Abhandlungen, I, 45, Jena, 1904.

zoodat voor deze z.g. centrale verlichting met vollen lichtkegel dezelfde vergelijking geldt als voor het uiterst scheeve licht ¹⁾.

In ons geval, waarbij wij gebruik maakten van blauw-violet licht met een fotografisch werkzame gemiddelde golflengte van ca. $460 \text{ m}\mu$ en een verlichtingskegel, die de apertuur van het objectief niet volkomen vulde, berekenen wij een oplossend vermogen, die nog ligt beneden $0,2 \mu$.

Met de opstelling, zooals wij boven hebben beschreven, konden wij de streepjes op het pantser van *Amphipleura pellucida* (in *styrax*), met een onderlingen streepafstand van $0,27 \mu$, zichtbaar maken (met groen licht, daar licht van kortere golflengte te veel door de *styrax* wordt geabsorbeerd). Bezigden wij schuin invallend licht, dan kon het contrast zoover worden opgevoerd, dat er gemakkelijk een opname van kon worden gemaakt.

Bij onze korrelpraeparaten hebben wij te maken met afzonderlijk liggende deeltjes van hooge lichtbreking. Zulke deeltjes, met een middellijn, die nog beneden de grens van het oplossend vermogen van het objectief ligt, blijven toch zichtbaar als zwakke donkere vlekjes zonder scherpe omgrenzing.

§ 4. *Het bereiden van de korrelpraeparaten.*

De emulsielaag van een normale fotografische plaat is te dik om hierin de korrels te kunnen fotografeeren. Deze korrels liggen toch op zeer verschillende hoogte van het ingestelde veld.

Teneinde een praeparaat te verkrijgen, waarvan alle korrels in een horizontaal vlak liggen, werd de te onderzoeken emulsie met de ca. 20-voudige hoeveelheid water verdund. Van deze verdunde emulsie werd met een roerstaaf een druppel genomen en op een objectglas gebracht. De bezinkingssnelheid van de zilverbromidekorrels met een diameter $> 0,5 \mu$ in de zoo sterk verdunde oplossing is van dusdanige grootte, dat kan worden aangenomen, dat zij alle binnen de drie minuten op de onderlaag bezonken zullen zijn. Aangezien de indroogtijd van zoo'n druppel langer was dan drie minuten, kan worden

¹⁾ A. Köhler, l.c. pag. 1919 e.v.

verondersteld, dat alle korrels binnen de variatie van hun dikte in een horizontaal vlak zijn aangekomen.

Tijdens het indrogen neemt de diameter van de vochtige plek geleidelijk af en kruipt de omgrenzing langzaam over de op het glas vastzittende korrels terug. Het is nu denkbaar, dat hiermede materiaaltransport gepaard zou kunnen gaan, waardoor in het midden van een praeparaat een andere verdeling volgens de grootte ontstaat dan aan de randen. Practisch bleek dit echter niet het geval. De distributiekromme der korrels van een deel dicht bij den rand was gelijk aan die van een deel bij het midden van den ingedroogden druppel (zie pag. 109).

§ 5. *Het uitmeten en het tellen van de korrels.*

Onder dezelfde condities als waaronder de korrelpraeparaten zijn opgenomen, werd ook een objectmicrometer met streepafstanden van 0,01 mm gefotografeerd. In het vergrootingsapparaat konden nu gemakkelijk de microgrammen op een eindvergrooting van $10\,000\times$ gebracht worden, bij welke vergrooting 1 mm dus overeenkomst met $0,1\ \mu$ in het praeparaat. Voor het uitmeten van de korrels — waarbij het enkel de bedoeling is geweest om den geprojecteerden diameter te leeren kennen — kwamen de volgende methoden in aanmerking:

Methode 1. Wij hadden vergrootingen op hardwerkend broomzilverpapier kunnen maken, al of niet door een lijnenrooster mede te vergrooten, waarna de korrelafbeeldingen stuk voor stuk in het daglicht konden worden nagemeten en geteld. Op deze wijze waren wij in staat om een groot contrast te verkrijgen, dat het meten makkelijker maakte; een nadeel was, dat de methode zeer tijdrovend en tevens kostbaar was, daar groote papierformaten moesten worden gebruikt.

Methode 2. Wij konden ook in de donkere kamer op millimeterpapier projecteeren en dan evenwijdig aan de verdeling de middellijnen trekken. Naderhand konden in het daglicht de maten afgelezen en geregistreerd worden.

Op deze wijze hebben wij vele tellingen verricht, maar op den duur bleek het nogal vermoeiend om zoo tot de diameters van de vergrootte korrels te komen. Daarom hebben wij deze methode vervangen door

Methode 3. Hierbij werd gewoon ongelinieerd kastpapier gebruikt en werden evenals bij methode 2 met zwak licht — om de reeds geplaatste strepen te kunnen zien — alle korrels van middellijnen voorzien, welke dan later stuk voor stuk gemeten en geregistreerd werden.

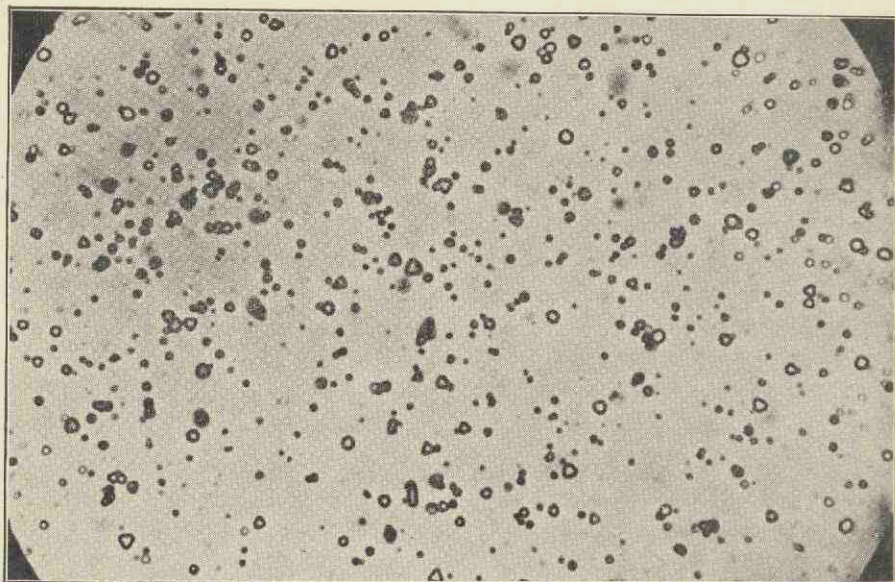
Voor het uitmeten van de korrels was een metalen meetlat gemaakt, waarbij de eerste centimeter in millimeters was verdeeld, te tweede in streepafstanden van 2 mm en de derde en volgende in halve centimeters. Middellijnen, die in lengte tusschen twee strepen in lagen, werden naar boven afgerond ¹⁾.

De negatieven waren contrastrijk genoeg om bij deze projectie ook de kleinste korrels te kunnen zien. Grootere moeilijkheden baarden conglomeraten van korrels, zoodat dikwijls wel eenig verbeeldingsvermogen te pas moest komen om daarin korrels te onderkennen. In moeilijke gevallen werd op hardwerkend papier een vergrooing gemaakt en dit op de plaats van het geprojecteerde beeld gebracht. Wanneer deze vergrooing nu iets t.o.v. de projectie werd verschoven, kwam een prachtig basrelief te zien, hetwelk het identificeeren van de korrels vergemakkelijkte.

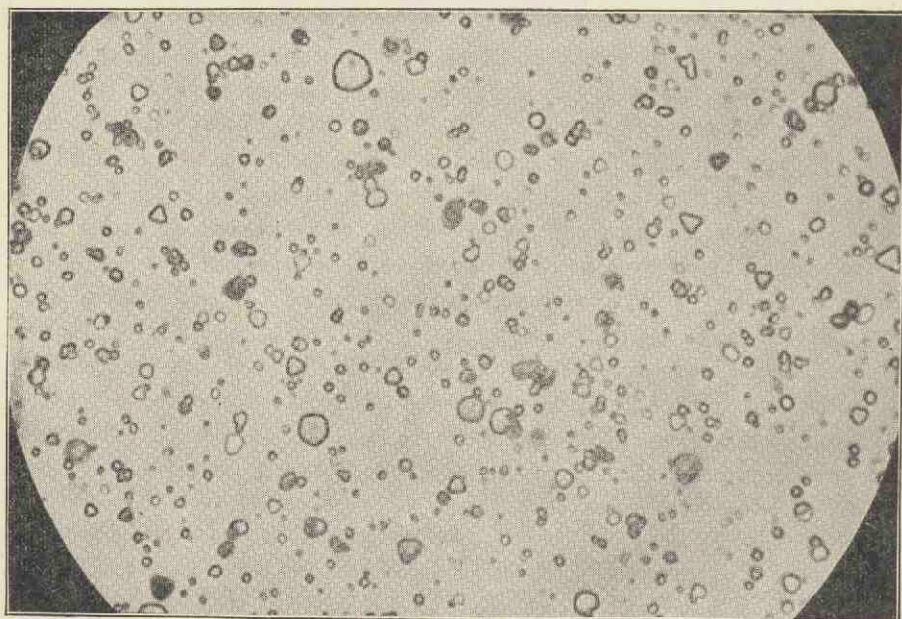
Bij het bekijken van een korrelpraeparaat vallen dadelijk die korrels op, die een duidelijke kristalstructuur bezitten (zie de begaande microgrammen pag. 100 en 101). Dit zijn ook tevens de grootere korrels. De kleinere zijn meest bolvormig of beginnen juist een kristallijne begrenzing te vertoonen.

De oorzaak kan allereerst hierin gezocht worden, dat het oplossend vermogen niet groot genoeg was om de eigenlijke begrenzing nog te kunnen onderkennen. Gedeeltelijk zal dit wel de reden zijn, niet echter geheel en al. Men vindt toch onder de kleinere korrels nog vele, die duidelijk den driehoeksvorm vertoonen (echter geen zeshoeken), terwijl ook het tegenovergestelde, n.l. de ronde begrenzing, bij vrij groote korrels te vinden is. Ook kan het eenvoudig aan de scherpstelling

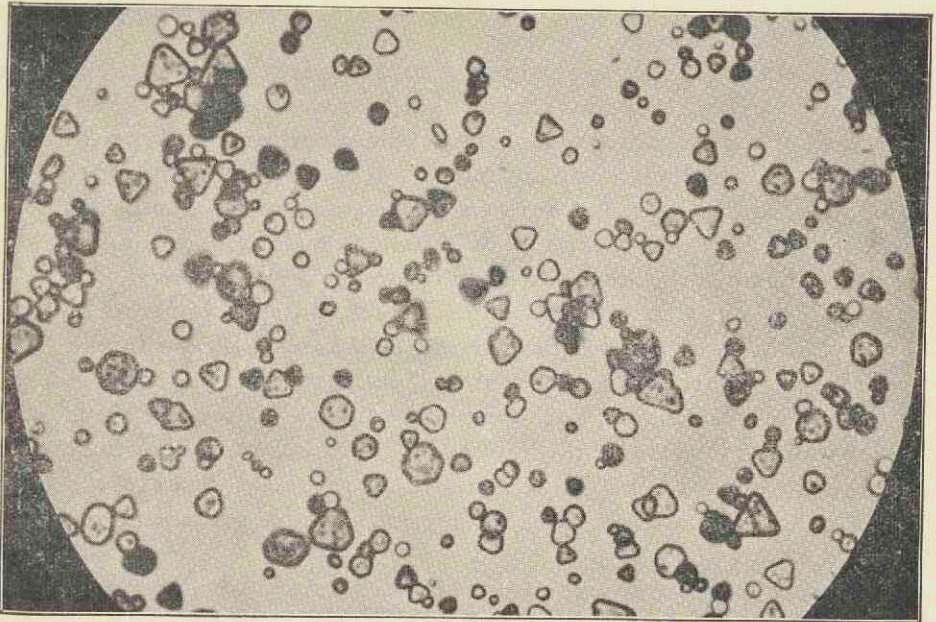
¹⁾ Aangezien de projecties van de korrels geen cirkels zijn, werden de streep-lengten ongeveer zoo groot getrokken als overeenkwam met den diameter van een cirkeltje, dat even groot geschat werd als het oppervlak van de te meten korrelprojectie.



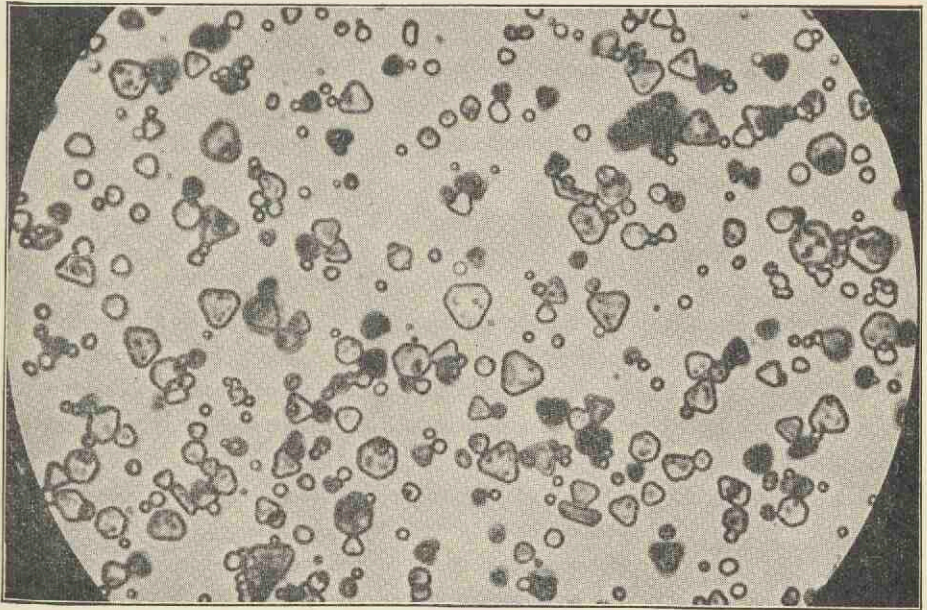
PLAAT II.
Emulsie 281 (vergr. 2500 \times).



PLAAT III.
Emulsie 582 (vergr. 2500 \times).



PLAAT IV.
Emulsie 359^{II} (vergr. 2500 ×).



PLAAT V.
Emulsie 369 (vergr. 2500 ×).

liggen, doordat de grootste horizontale doorsnede van een kleine korrel niet precies in het vlak lag, waarop werd scherp gesteld. Door de contouren van verschillende „overgangskorrels” tijdens het bedienen van de micrometerschroef in het oog te houden, kon echter niet worden bereikt, dat zoo'n deeltje een kristallijne contour verkreeg. Wij kunnen tenslotte de afronding als reëel aanwezig beschouwen en de oorzaak in den korrelgroei zoeken. Twee elkaar tegenwerkende factoren spelen immers bij de vorming van een kristal een rol, een inwendige kracht, die de groei richt om aan het kristal de kristallijne gedaante te geven en een uitwendige kracht, die het groeiende deeltje in den bolvorm tracht te dwingen. Wij kunnen nu veronderstellen, dat beneden een bepaalde grootte deze laatste kracht overheerscht, zoodat de kristallijne begrenzing niet geheel tot zijn recht komt.

Om deze laatste veronderstelling te toetsen werden steeds de bolletjes horizontaal en de kristallen verticaal aangestreept tijdens het vergrooten en werden deze twee soorten afzonderlijk geteld en uitgezet.

Uit de tellingen werd nu berekend het aantal korrels N per 1000 totaal, welke een grootte had tusschen n en $(n + 1) \frac{\mu}{10}$. Deze aantallen zijn in de grafieken uitgezet als functie van den diameter.

§ 6. *Onderzoek naar de reproduceerbaarheid van de telresultaten.*

Wij hebben in de eerste plaats onderzocht in hoeverre deze methode van bepaling der korrelgrootte-frequentiekrommen reproduceerbaar is. De volgende factoren zullen hierop van invloed kunnen zijn:

- a. de expositietijd van de micro-opname (dus de ligging van het beeld op de zwartingskromme),
- b. de zwartingskromme zelf, wat betreft gedaante en steilheid (soort van het opnamemateriaal, aard van den gebezigten ontwikkelaar),
- c. de instelling van het objectief (in verband met de scherpte-diepte),
- d. het optisch en mechanisch opnamésysteem (in verband met de grens van het oplossend vermogen),

- e. de kleur van het licht (in verband met de correctie van het objectief en de grens van het oplossend vermogen),
- f. de reproduceerbaarheid van het tellen (door bijv. van eenzelfde micro-opname uit te gaan),
- g. de fouten in de bereiding van het praeparaat.

Sub a en b. Door gedurende alle onderzoeken deze factoren onveranderd te laten behoeft de invloed hiervan op de resultaten van de korreltellingen niet afzonderlijk te worden nagegaan.

Als opnamemateriaal is steeds Agfa diapositiefilm genomen. Steeds werd bij een constante lichtsterkte een minuut belicht en tevens was de ontwikkeling vastgelegd door drie minuten te ontwikkelen met den metol-hydrochinonontwikkelaar (zie pag. 47) in een verdunning 1:9.

Sub c. Bij alle proeven is steeds scherp gesteld op de kleinste nog juist zichtbare korrels. Wanneer wij op die scherpstelling kunnen vertrouwen, dan hebben wij ons steeds aan de grens van het oplossend vermogen van het objectief bevonden. Uit een onderzoek met het zeer fijn gedetailleerde pantser van de diatomee *Surirella Gemma* als object bleek, dat het geen voordeelen bood om verschillende foto's achter elkaar te maken bij verschillende stand van de micrometerschroef. De scherpste opname bleek steeds overeen te komen met dien stand van de micrometerschroef, waarbij ook visueel de grootste scherpste lag. Beter leek het ons toe om een paar opnamen te maken bij een steeds hernieuwde scherpstelling, waarbij tevens ook nog een ander deel van het veld was opgezocht (vergelijk punt g).

Sub d. Van emulsie 281 hebben wij een opname gemaakt:

1. met een groot microfoto-apparaat op een 9×12 Agfa fototechnische plaat, waarbij de microscoopoptiek bestond uit een $1/12''$ achromaat $90 \times$, $nA = 1,25$, een compensatie-oculair $18 \times$ en een gewone Abbe-condensor,
2. met de Contax-apparatuur en dezelfde optiek als in geval 1,
3. eveneens met de Contax-apparatuur, maar waarbij nu, als boven beschreven (pag. 94), een apochromaatobjectief met een $nA = 1,40$, een Homal IV als projectie-oculair en een aplanatische condensor werd gebezigd.

Daarbij werden door ons de volgende distributie gevonden:

TABEL V.

Telresultaten van emulsie 281, opgenomen met:

1^o een groot microfoto-apparaat en een achromaatobjectief met $nA = 1,25$.

2^o de Contax-apparatuur en dezelfde optiek als in geval 1.

3^o de Contax-apparatuur, maar met een apochromaatobjectief met $nA = 1,40$.

Proef	Frequentie N per 1000 tellingen bij een korrelgrootte in $\frac{\mu}{10}$ van							
	3	4	5	6	7	8	9	10
1	94	352	236	163	88	42	19	11
2	160	374	230	108	79	36	13	0
3	306	249	179	118	91	30	18	6

Vergelijken wij de gevonden getallen of nog beter de grafieken, waarin deze getallen zijn uitgezet (zie figuur 35), dan blijkt, dat deze van proef 1 en 2 vrij goed samen vallen. Een

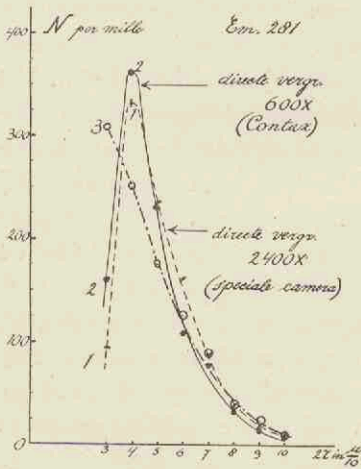


Fig. 35.

De distributiekromme van emulsie 281 bij wijziging van het optische en mechanische opname-systeem.

1^o Achromaat $nA = 1,25$ met speciaal opname-apparaat.

2^o Achromaat $nA = 1,25$ met de Contax-apparatuur.

3^o Apochromaat $nA = 1,40$ met de Contax-apparatuur.

verschil in fotografische apparatuur of opnamemateriaal (fototechnische plaat of positieffilm) is dus van geringe betekenis, wanneer in beide gevallen maar dezelfde optiek werd gebruikt.

Een vergelijking van de curven 1 of 2 met 3 geeft echter een groot verschil te zien. In geval 3, waarbij wij de apochromaat met een $nA = 1,40$ hebben gebruikt, is het aantal van de zeer kleine korrels, dat zichtbaar is geworden, zeer veel grooter dan in de vorige twee gevallen, waarbij een achromaat met een $nA = 1,25$ was gebruikt.

De optiek van het microscoop is dus bij deze opnamen van de allergrootste betekenis.

Deze invloed is zoo groot, dat alleen dan, wanneer steeds met dezelfde optiek is gewerkt, de resultaten met elkaar zijn te vergelijken.

Sub e. De directe subjectieve waarneming door het microscoop of het bekijken van micro-opnamen van de diatomee *Surirella Gemma* liet reeds duidelijk een verschil zien tusschen de scherpte met wit licht, groen licht en blauw-violet licht.

Meer objectieve gegevens konden wij verkrijgen door een korrelpraeparaat met deze lichtsoorten te fotografeeren en de verkregen microgrammen uit te tellen.

In tabel VI en in figuur 36 zijn de resultaten van een dergelijke proef weergegeven, waarbij wij voor objectief de achromaat met $n_A = 1,25$ hebben gebruikt.

TABEL VI.

De telresultaten van drie opnamen van dezelfde emulsie, doch opgenomen met drie verschillende lichtsoorten bij gebruik van het achromaatobjectief met $n_A = 1,25$.

	Frequentie N per mille bij een korrelgrootte in				
	$\frac{\mu}{10}$ van				
	3	4	5	6	7
ongefilterd licht.	128	393	359	103	18
groen licht 590—540 $m\mu$.	231	407	293	62	8
blauw-violet licht 470—435 $m\mu$	396	426	164	12	2

Zeer opvallend is reeds de verbetering van het oplossend vermogen door tusschenschakeling van een groen filter (590—540 $m\mu$) vergeleken bij de resultaten verkregen met ongefilderd licht. Een nog grootere verbetering constateeren wij door van blauw-violet licht (470—435 $m\mu$) gebruik te maken. Deze laatste lichtsoort hebben wij dan ook steeds voor de definitieve opnamen gebezigd.

Bij een achromaat kunnen wij naast de verbetering van het oplossend vermogen, doordat licht van kortere golflengte minder sterk om de deeltjes heen buigt dan licht van grootere golflengte, tevens nog een verbetering veronderstellen, doordat

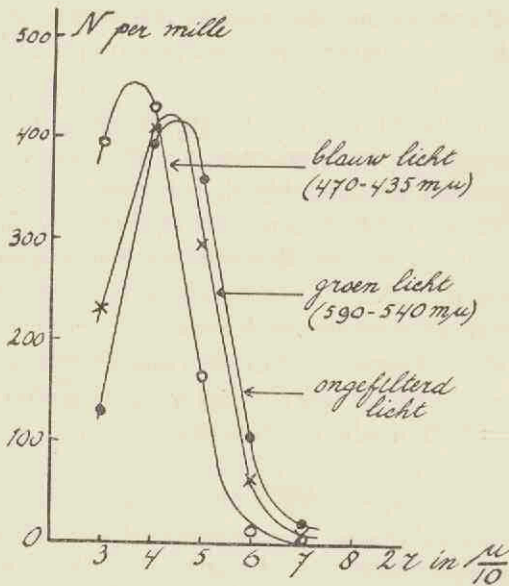


Fig. 36.

De invloed van de lichtsoort op de waargenomen distributiekromme bij de opname met een achromaat-objectief $nA = 1,25$.

wij de mindere chromatische correctie bij gebruik van een begrenste lichtsoort elimineeren.

Met een objectief $nA = 1,25$ met apochromatische correctie vielen de telresultaten echter niet te onderscheiden van die, verkregen met de achromaat.

Theoretisch zal de verbetering van het oplossend vermogen met blauwlicht (λ ca. $450 \text{ m}\mu$) t.o.v. dat met groen licht (λ ca. $550 \text{ m}\mu$) zich moeten verhouden in redenen van $\frac{1}{450}$ tot $\frac{1}{550}$, d.w.z. een verbetering van ca. 20% .

Sub. f. Bekijken wij de projectie van een micro-opname (bijv. van emulsie 281 op pag. 100), waar het maximum in de korrelgrootte bij de allerkleinste korrels ligt en met de apochromaatoptiek beneden de grens van waarneming van het microscoop en bezien wij dat gewemel van kleine en lichtzwakke lichtplekjes, dan verwondert het ons niet, dat de nauwgezetheid, waarmede die tellingen worden uitgevoerd, sterk afhangt

van den psychischen toestand van den waarnemer. Heel gemakkelijk worden de lijntjes dan wat te kort of te lang gemaakt, worden door verslapping van den aandacht de eene keer vlekjes overgeslagen, die een andere maal wel worden meegeteld en soms kan er onwillekeurig een voorkeur bestaan om bij het uitmeten van de streepjes bijv. meer naar de 3 mm af te ronden dan naar de 4 mm of omgekeerd. Ook de sterkte van het licht, waarbij de streepjes worden gezet, begint dan een rol mee te spelen.

Door verschillende waarnemers een en dezelfde micro-opname te laten uittellen krijgen wij eenig inzicht in de spreiding van de telwaarden voor die allerkleinste, nog juist zichtbare korrels. Tabel VII geeft hiervan een voorbeeld:

TABEL VII.

Uitkomsten van de tellingen van emulsie 281 (obj. nA = 1,40) afkomstig van verschillende waarnemers.

Naam	geteld aantal	3	4	5	6	7	8	9	10	11, 12	> 12 in $\frac{\mu}{10}$
		aantal per mille									
Maarten G.	789	275	221	171	124	95	70	20	16	6	1
"	884	300	235	191	127	71	49	17	8	3	1
Aya S. . .	773	204	172	168	137	133	79	60	31	13	3
Piet v. d. H.	786	206	172	185	131	102	126	45	19	12	1
Christ. G. .	778	206	235	198	161	111	53	29	7	0	1
Henk K. . .	801	303	132	189	129	109	80	29	19	9	1
Ir. K. . . .	929	418	201	152	92	76	42	15	3	0	1
Mej. Ir. de M.	824	318	189	181	133	93	53	21	8	2	2
E. H. . . .	824	306	249	179	118	91	30	18	6	2	1
"	815	385	212	169	115	60	34	16	4	3	1
"	791	430	193	155	100	79	34	7	2	0	1

In de kolom onder de korrelgrootte $0,3 \mu$ zien wij als kleinste getal 204 staan en als grootste 430, dus een verschil van meer dan 100%. Ook bij eenzelfden waarnemer (E.H.) kunnen wij zien, dat hij de eene maal ruim 100 stuks van $0,3 \mu$ en kleiner meer telt dan een andere maal.

Een emulsie als deze, met het maximum in de distributiekromme waarschijnlijk nog beneden $0,3 \mu$ vormt ook wel een heel ongunstig object om reproduceerbare telresultaten te verkrijgen. De aanwezigheid van het hooge percentage nauwelijks

zichtbare deeltjes, die in dit geval alle zijn gerangschikt bij den diameter $0,3 \mu$ en het maximum in de kromme bij een nog kleinere diameter suggereeren, werkt natuurlijk bijzonder ongunstig op de telresultaten in en maakt, dat wij, om in zoo'n geval niet te zeer van elkaar afwijkende resultaten te verkrijgen, van een praeparat eenige duizenden korrels moeten tellen.

Nemen wij daarentegen een emulsie, waarin relatief veel minder van deze zeer kleine deeltjes zijn (bijv. emulsie 358), zoodat het maximum in de distributiekromme binnen de grens van het oplossend vermogen ligt, dan zijn de resultaten al veel beter. Bij emulsie 358 ligt het gemeten maximum in de kromme bij een korrelgrootte $0,5 \mu$. Het aantal korrels voor dat maximum, omgerekend per 1000 tellingen totaal, waren voor vijf waarnemingen: 163-172-175-184-187, waarbij wij kunnen opmerken, dat de eerste telling wellicht wat minder serieus is gedaan en per keer nog geen duizend korrels zijn geteld.

De praktische gevolgtrekking hieruit is deze, dat, willen wij een langs dezen weg gevonden korrelgrootte-distributiekromme naar haar gedaante beoordeelen, wij zorg moeten dragen, dat de algemeen gedaante van de kromme niet in zoo sterke mate wordt beïnvloed door de groote fouten bij het uitmeten van de allerkleinste korrels, m a w. *hoe verder het ware maximum van de korrelgrootte-verdeelingskromme verwijderd ligt van de grens van het optisch systeem, hoe beter de experimenteel gevonden kromme met de ware kromme overeen zal stemmen.*

Sub g. Dit punt hebben wij reeds aangeroerd bij de beschrijving van de bereiding van een korrelpraeparat (zie pag. 98). Daar hebben wij reeds op het feit gewezen, dat de verdeelingskromme van de korrels bij het centrum van het praeparat gelegen geen andere is dan van de korrels, die in de uiterste randpartij van het praeparat liggen.

Hieronder laten wij enkele metingen volgen aan een emulsie, waarbij de gemiddelde korrelgrootte wat grooter was.

Van een ingedroogden druppel hebben wij vier opnamen van de omgeving van het centrum genomen (2046 korrels geteld) en zes opnamen van partijen, die vlak bij den rand van het praeparat waren gelegen (1666 korrels geteld), waarvan wij in tabel VIII en in figuur 37 de telresultaten weergeven.

TABEL VIII.

Korrelgrootte-distributie van opnamen van hetzelfde praeparaat van emulsie 582, echter afkomstig van centrum- en van randpartijen.

Emulsie 582	Korrelfrequentie N bij een korreldiameter in $\frac{\mu}{10}$ van													
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
<i>Centrum</i> (4 opnamen met 2046 korrels)	121	227	248	145	72	65	48	28	18	16	5	5	1	1
<i>Randpartijen</i> (6 opnamen met 1666 korrels)	124	245	301	112	65	48	39	23	16	14	5	4	1	—

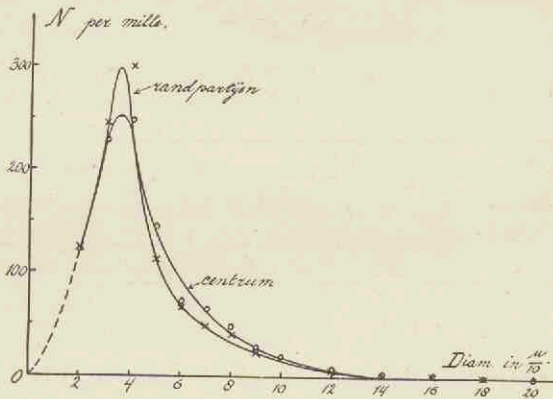


Fig. 37.

Distributiekrommen van korrels uit het centrum van een praeparaat en uit de nabijheid van den uitersten rand.

Uit de grafiek zien wij, dat de twee verdeelingskrommen maar weinig van elkaar verschillen. Het lijkt, of in het centrum wat meer van de grootere korrels voorkomen dan bij den rand, hetgeen zou moeten beduiden, dat de grootere korrels wat minder hecht aan het glas vast blijven kleven dan de kleinere en daardoor gemakkelijker, bij het kleiner worden van het nog niet verdampte deel van de druppel, met de omgrenzing mee worden getrokken, maar zeker is deze conclusie niet, gezien het slechts geringe verschil.

TOEPASSINGEN.

§ 7. *De korrelgrootte-verdeeling in een emulsie van het normaal-recept.*

Om den invloed van verschillende wijzigingen in het emulsie-recept op de korrelgrootte-verdeelingskromme na te kunnen gaan, moeten wij allereerst de distributiekromme van een emulsie volgens ons normale recept kennen.

Van *emulsie 412*, welke met 4,5 g KBr is bereid en waarbij de voorrijping met 10 cc acetaat-azijnzuuroplossing bij pH = 5,4 heeft plaats gehad, hebben wij na 4 maal 3½ uur voorrijpen een ruim aantal (3246) korrels geteld, waarvan de resultaten in bijgaande tabel zijn weergegeven.

TABEL IX.

Telresultaten van emulsie 412 (normale AgBr-emulsie) en emulsie 413 (AgJ-AgBr-emulsie).

Emulsie nr.	Aantal tellingen.	Percentage korrels in kristalvorm.	Frequentie N per mille voor een korrel-diameter in $\frac{\mu}{10}$ van									
			3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
412	3246	10,4	696	148	47	28	32	19	13	10	7	3
413	4260	6,6	793	106	34	23	21	14	4	2	2	—

Wij zien, dat ca. 70% van de getelde korrels een diameter hebben van 0,3 μ en kleiner.

De meest frequent voorkomende korrelgrootte ligt nog nauwelijks binnen het waarnemingsvermogen van de gebezigde optiek. Dit feit maakte het reeds waarschijnlijk, dat van verreweg het grootste aantal korrels de kristallijne omgrenzing nog niet volgroeid zal zijn, c.q. de korrels grootendeels in afgeronden vorm zullen worden aangetroffen. Uit de tabel lezen wij af, dat slechts van 10% van de getelde korrels een kristallijne omgrenzing te onderkennen valt.

§ 8. *De invloed van KJ in het emulsierecept op de korrelgrootte.*

Wij hebben reeds de resultaten besproken van den invloed van wisselende hoeveelheden KJ, wanneer dit tijdens de vorming van het AgBr tegenwoordig was, op de karakteristieke kromme van onze emulsie.

Bij ontwikkeling met den normalen M-H-ontwikkelaar konden wij met het toenemen van het jodide-gehalte een langzame afname van de zwartingen constateeren.

Om ook den invloed van het bijgemengde jodide op de korrelgrootte van het normaalrecept na te gaan, is bij *emulsie 413* de 40 cc water vervangen door 15 cc water en 25 cc KJ-opl. 0,01%, waardoor deze emulsie een AgBr-AgJ-korrel heeft gekregen met een gemiddeld gehalte van 6,3% AgJ.

Korrelpraeparaten zijn evenals bij *emulsie 412* gemaakt na 1 maal, na 2 maal en na 4 maal 3½ uur voorrijpen bij een $p_H = 5,9$. Alleen van deze laatste praeparaten zijn korrelopnamen gemaakt en uitgemeten, aangezien de korrels, niettegenstaande dit lange voorrijpen, buitengewoon fijn zijn gebleven.

Bekijken wij de uitkomsten van de tellingen in bijgaande tabel IX, dan zien wij, dat, vergeleken met *emulsie 412*, het aantal van de fijnste korrels nog is toegenomen van ca. 70% tot ca. 80%, waardoor het deel der korrels met een zuiveren kristalijnen vorm is afgenomen van 10,4 op 6,6%. De meerderheid der korrels heeft dus den bolvorm (93%).

Bij deze emulsie, zoowel als bij *emulsie 412*, bedraagt de diameter, waarbij evenveel bolvormige als hoekige deeltjes voorkomen, 0,57 μ .

§ 9. *De invloed van de vervanging van KBr door NH₄Br.*

In onze normaalemulsie met zure buffer als boven weergegeven in *emulsie 412*, hebben wij bij *emulsie 414* de 4,50 g KBr vervangen door een acquivalente hoeveelheid NH₄Br (3,71 g).

De micro-opnamen zijn ook hier gemaakt na 4 maal 3½ uur voorrijpen.

De korrelgrootte-verdeeling van deze *emulsie 414* blijkt volgens tabel X, vergeleken met die van *emulsie 412* (tabel IX), een weinig minder van de kleinste korrels en wat meer van de grootere korrels te bevatten, practisch vallen de distributies wel samen.

TABEL X.

Distributies van emulsie 414 en 415, bereid met NH_4Br , resp. bij zure en alkalische voorrijping.

Emulsie nr.	Aantal tellingen.	Percentage hoekige korrels.	Frequentie N per mille van een korreldiameter in $\frac{\mu}{10}$														
			3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30
414	1696	20,8	577	162	57	47	50	35	27	15	17	7	3	1	—	—	—
415	1376	44,2	153	150	137	80	81	82	65	56	75	42	30	19	9	14	3

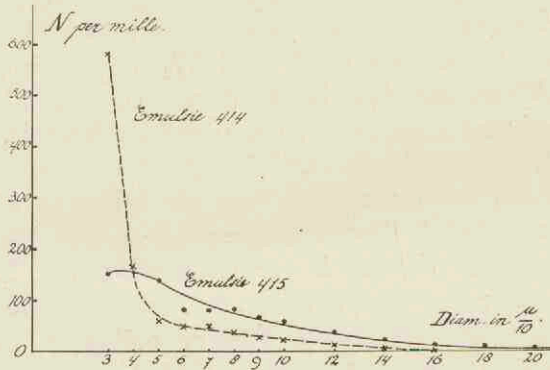


Fig. 38.

Korrelgrootte-verdeeling van een emulsie met NH_4Br in het recept bij zure voorrijping (emulsie 414) en alkalische voorrijping (emulsie 415).

Deze wijziging van bromide komt in veel sterkere mate tot uiting (zie de tabel X en figuur 38), wanneer wij de voorrijping, door in plaats van den zuren buffer 10 cc borax-boorzuuroplossing te nemen, bij $\text{pH} = 8,6$ laten plaats hebben (emulsie 415). Nu heeft er dadelijk onder invloed van het gevormde NH_4OH als oplosmiddel voor AgBr een sterke Ostwald-rijping plaats. Hoewel er zeer groote korrels gevormd worden, blijft toch het maximum in de kromme nog bij de allerkleinste, nog juist zichtbare korrels liggen. Het percentage korrels met een duidelijke kristallijne omgrenting is tevens meer dan verdubbeld.

§ 10. *De invloed van de gelatine-concentratie bij de voorrijping.*

Het is bekend, dat gelatine den groei van kristallen tegengaat en er mag dus verwacht worden, dat de concentratie der gelatine in de rijpende emulsie van grooten invloed zal zijn op de grootte der daarbij gevormde AgBr-korrels.

Wij hebben reeds den invloed van de gelatineconcentratie bij de voorrijping nagegaan op de fotografische eigenschappen (sluier en vorm van de zwartingskromme). Daarbij werd een verschil gevonden tusschen een voorrijping in zuur milieu en een voorrijping in alkalisch milieu (zie pag. 85).

Van dezelfde emulsies, die wij toen bezigden, hebben wij tevens op het tijdstip, dat wij een plaat goten, een druppel genomen, deze verdund en op een objectglasje laten indrogen.

Na uittelling der micro-opnamen kregen wij grootte-distributies als weergegeven in achterstaande tabellen XI en XII.

Naast het emulsienummer vinden wij allereerst de tijdens het mengen in de emulsie aanwezige hoeveelheid gelatine. Aangezien wij de bolvormige en hoekige kristallen afzonderlijk hebben geteld, is in de daaropvolgende kolom het percentage hoekige korrels voor elke emulsie aangegeven en is daarnaast tevens den „overgangsdiameter” vermeld, n.l. den critischen diameter, waaronder een korrel de meeste kans heeft in den bolvorm te worden waargenomen en waarboven een korrel de meeste kans heeft in hoekige gedaante te worden aangetroffen.

Zetten wij de verkregen resultaten als frequentiekrommen uit, dan blijkt, dat bij al deze krommen het maximum ongeveer bij 0,4 à 0,5 μ ligt.

Opvallend is echter, dat bij de alkalische voorrijping in de emulsies met zeer weinig gelatine (no. 352 en 353) het aantal van de kleinste korrels zeer groot is. Dit komt in figuur 39 A, waarin het gemiddelde van twee opeenvolgende korrelgroepen als functie van de gelatineconcentratie is uitgezet, duidelijk voor den dag.

Boven 1 à 2 g gelatine wordt de invloed op de grootte der korrels niet meer waarneembaar; de afwijkingen vallen dan binnen de waarnemingsfout.

In overeenstemming met het grooter percentage kleine korrels,

TABEL XI. De invloed van de hoeveelheid gelatine bij het voorrijpen op de korrelgrootte. Telresultaten emulsie 352 μ m 360 (alkalische voorrijping).

Emulsie nr.	Gram gelatine.	Percentage hoekige kristallen.	Overgangs-diam. in μ in 10	N per mille voor een korreldiameter in $\frac{\mu}{10}$ van														
				3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30
352	0,10	32	5,8	194	295	166	96	84	71	44	28	19	4	—	—	—	—	—
353	0,25	36	5,8	187	267	167	104	98	63	42	33	24	13	—	—	—	—	—
355	0,75	52	ca. 6,6	46	143	167	103	117	74	67	71	90	53	30	24	12	4	—
357	1,5	49	ca. 6,6	53	152	177	111	113	90	57	58	74	46	29	19	13	6	—
358	2,0	48	7,2	49	107	172	126	104	96	69	69	70	59	38	17	15	8	—
359	4,0	59	7,2	91	125	109	104	116	90	79	106	75	45	20	23	18	—	—
360	6,5	42	6,8	69	174	207	127	94	76	43	50	77	37	22	15	6	5	—

TABEL XII. De invloed van de hoeveelheid gelatine bij het voorrijpen op de korrelgrootte. Telresultaten emulsie 361 μ m 370 (zure voorrijping).

Emulsie nr.	Gram gelatine.	Percentage hoekige kristallen.	Overgangs-diam. in μ in 10	N per mille voor een korreldiameter in $\frac{\mu}{10}$ van														
				3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	25	30
361	0,10	41	8,0	45	95	176	121	102	76	70	79	99	66	25	22	22	2	—
392	0,25	41	7,9	35	108	177	111	124	86	66	86	77	51	33	25	16	5	—
363	0,50	44	7,8	24	108	154	137	131	75	57	72	94	68	34	19	17	9	—
364	0,75	47	7,2	73	123	122	96	115	102	62	64	93	65	39	27	15	2	1
365	1,0	44	7,0	70	128	186	121	121	65	58	50	83	56	22	17	16	5	1
366	1,5	46	7,6	67	127	121	103	105	84	84	57	82	75	53	30	9	4	1
367	2,0	48	7,6	56	117	140	97	90	90	83	76	94	58	50	20	17	8	1
368	3,0	42	7,7	93	128	152	111	84	84	56	73	86	65	31	16	14	9	—
369	4,5	40	7,8	171	123	105	97	86	54	62	63	79	52	44	18	32	12	3
370	6,6																	

maximum bij 4 à 5 $\frac{\mu}{10}$; slechts één foto geteld.

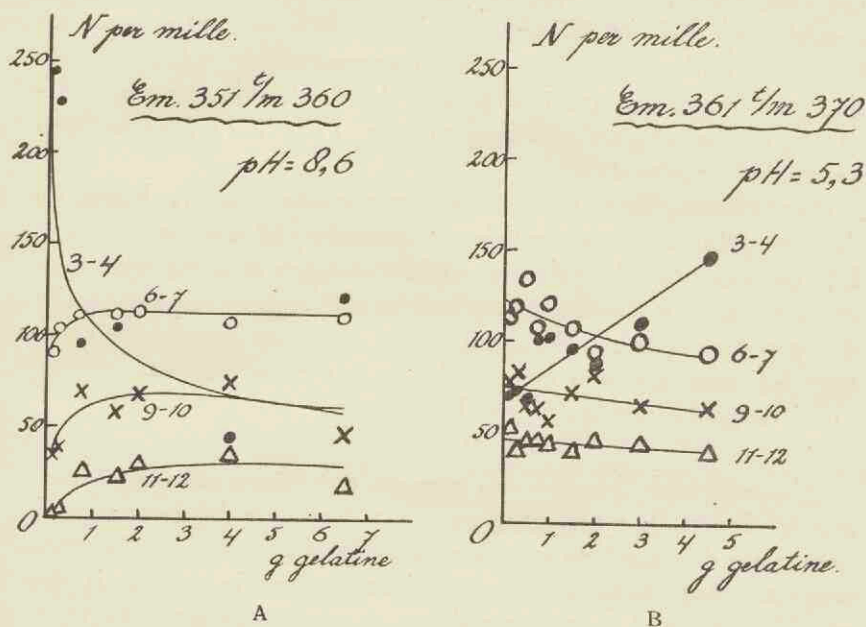


Fig. 39.

Verband tusschen het aantal korrels uit een grootte-klasse en de hoeveelheid gelatine bij alkalische voorrijping (A) en zure voorrijping (B).

was ook het percentage der deeltjes, dat een bolvorm had bij de zeer gelatine-arme emulsies het grootst. Bij de emulsies met meer dan 1 à 2 g gelatine was geen merkbare invloed van het gelatinegehalte op het aantal korrels van een klasse te constateren.

Behalve bij de voorrijping in alkalische oplossing hebben wij ook bij voorrijping in zure oplossing den invloed van de gelatineconcentratie nagegaan.

Bij de bespreking van den invloed van de gelatineconcentratie bij de menging op het fotografisch gedrag van de emulsies, is duidelijk gebleken welk een grooten invloed de pH van de emulsie tijdens de voorrijping op die eigenschappen had. A priori leek het niet erg waarschijnlijk, dat de zuurgraad van de emulsie tijdens de voorrijping eenigen directen invloed op het fysisch proces van de korrelgroei zou uitoefenen. Echter deed

een blik door het microscoop op een korrelpraeparaat van de emulsieserie 361 t/m 370 reeds duidelijk zien, dat het praeparaat er geheel anders uitzag dan een overeenkomstig praeparaat uit de vorige serie, zoodat ook van de emulsies met zure voorrijping de distributies zijn opgenomen. Tabel XII en figuur 39 B geven het resultaat.

Hier komen, in overeenstemming met onze verwachting, bij de zeer gelatine-arme emulsies maar weinig kleine korrels voor. Bij toename van de gelatineconcentratie wordt het percentage van de kleine korrels grooter en drukt dienovereenkomstig dat der grootere korrels. Al is dit effect niet zeer groot, zoo komt toch bij deze proeven een duidelijke remming van den kristal-groei door de gelatine voor den dag.

Résumeerende kunnen wij zeggen, dat *bij een alkalische voorrijping* slechts dan een geringe invloed van de bij het mengen aanwezige hoeveelheid gelatine op de korrelgrootte kan worden waargenomen, wanneer de gelatineconcentratie minder is dan ca. 2%. In het kleine interval van 0 tot 2% gelatine blijkt de korrelgrootte toe te nemen met de hoeveelheid gelatine.

Bij de zure voorrijping vinden wij voor alle door ons onderzochte gelatineconcentraties (van 0 tot 5%) een geleidelijke verandering van het aantal korrels uit een grootte klasse met de bij het mengen en voorrijpen aanwezige hoeveelheid gelatine en wel zoo, dat bij vermeerdering van deze hoeveelheid gelatine het aantal van de grootere korrels wat afneemt en het aantal van de zeer kleine korrels relatief toeneemt.

B. Bepaling van de deeltjesgrootte door een sedimentatie-analyse.

§ 1. De formule van Stokes en haar geldigheid bij de sedimentatie van AgBr-suspensies.

Wanneer een bolvormig deeltje zich onder invloed van de een of andere kracht door een medium (vloeistof) beweegt, ondervindt deze kogel een weerstand, die voor geringe snelheden door Stokes theoretisch is afgeleid:

$$\omega = 6\pi r\eta v$$

ω = weerstand

r = straal van den kogel

η = viscositeit van de vloeistof

v = snelheid van den kogel

Heeft deze beweging plaats onder inwerking van de zwaartekracht dan zal, wanneer de valsnelheid eenparig is geworden, worden voldaan aan de gelijkheid:

$$6\pi r\eta v = \frac{4}{3}\pi r^3(\sigma_k - \sigma_v)g$$

σ_k = sg. van den kogel

σ_v = sg. van de vloeistof

g = gravitatie-constante

of

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta v}{(\sigma_k - \sigma_v)g}}$$

Uit de bezinkingsnelheid kan dus, wanneer σ_k , σ_v en η bekend zijn, de grootte van de deeltjes worden berekend en deze methode is dan ook herhaaldelijk toegepast voor de bepaling van de deeltjesgrootte in fijne poeders als grond, pigmenten, enz.

De vraag doet zich echter voor in hoeverre de vorm en de grootte van de deeltjes invloed hebben op de bezinkingssnelheid.

Wat de grootte betreft, blijkt uit de onderzoekingen van

Perrin ¹⁾, dat de formule van Stokes nog geldigheid heeft voor deeltjes van 0,1 μ . Bij zeer groote deeltjes heeft zij geen geldigheid meer. De grens, waarboven wij de formule niet meer mogen toepassen, ligt echter ver boven den diameter van de deeltjes, welke in onze emulsies aanwezig zijn.

Wat de vorm betreft, zoo zullen kristalletjes of deeltjes van een poeder in het algemeen geen bollen zijn, gelijk bij de wet van Stokes werd verondersteld.

Uit de valsnelheid zal men echter den diameter van een bolletje kunnen berekenen, dat bij gelijk sg. eenzelfde snelheid zal hebben als het niet bolvormige deeltje. Deze diameter is de z.g. equivalent-diameter.

Mag nu het gewicht van de aldus berekende bol gelijk gesteld worden aan het werkelijke gewicht van het deeltje, of wijkt het daarvan af?

Uit het onderzoek van verschillende auteurs blijkt, dat deze afwijkingen gering zijn, wanneer de verhouding van de grootste tot de kleinste afmeting van het deeltje een waarde van 3 à 4 niet overschrijdt ²⁾. Bij zeer kleine deeltjes zal bovendien het aannemen van een bepaalden stand bij het vallen worden tegen-gerewerkt door de Brownsche beweging, die een gelijke verdeling over de verschillende mogelijke standen nastreeft ³⁾.

Verwacht mag dus worden, dat door de sedimentatie een juiste bepaling van de deeltjesgrootte in de AgBr-suspensies mogelijk is. Intusschen moet worden bedacht, dat de aldus gevonden diameter, welke een equivalent-diameter is, zal kunnen afwijken van den diameter, die bij het microscopisch onderzoek wordt gevonden, waarbij de platte AgBr-kristallen vlak op het objectglaasje komen te liggen, met het gevolg dat de grootste diameter wordt gemeten.

¹⁾ Perrin, Compt. rend. 147, 475 (1908); Les Atomes, 1936, pag. 125.

²⁾ R. Gans, Sitz. Ber. Akad. Wiss. München, 191 (1911).

K. Przibram, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien, 121, IIa, 2339 (1912).

J. Boselli, Compt. rend. 152, 133 (1911).

Rinde, Diss. Upsala 1928 volgens The Svedberg, Colloid Chemistry, 1928, pag. 147.

³⁾ Perrin, Compt. rend. 149, 549 (1909);

The Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 10, 493 (1913).

Zooals reeds werd opgemerkt is de sedimentatie-analyse bij zeer veel onderzoeken, meest op bodemkundig gebied, gebruikt geworden ¹⁾.

S. Odén ²⁾ en Wightmann & Sheppard ³⁾ hebben voor het geval van een AgBr-suspensie het eerst deze sedimentatie gebruikt om daaruit een verdeelingskromme van de korrels naar hun grootte te berekenen. Odén maakt daarbij in een noot de opmerking, dat tengevolge van binding van gelatine en hydratatie de aequivalente straal duidelijk kleiner uitvalt, dan de werkelijke straal.

Baldsiefen, Renwick & Sease hebben soortgelijke onderzoeken gedaan ⁴⁾.

Zij gebruikten een groot waterbad, waarvan de temperatuur zeer nauwkeurig en langzaam (0,4° C per uur) kon worden verminderd. In dit waterbad bevond zich een dubbelwandig emulsievat. De emulsie kon zoo heel geleidelijk onder haar gelatineeringstemperatuur gebracht worden zonder merkbare last van convectiestroomen te hebben. Na grondig opstijven kon de emulsie dan in een aantal plakjes gesneden worden, die vervolgens werden geanalyseerd.

Zoo konden zij AgJ-AgBr-emulsies verkrijgen van voldoende homogeniteit en tevens van verschillende grootte-klassen. Het resultaat van hun proeven was, dat de grootere korrels uit de door hen onderzochte emulsies ook een grooter percentage jodide bevatten dan de kleinere korrels van zoo'n emulsie.

¹⁾ A. D. Hall, J. Chem. Soc. 85, II, 959 (1904). Achterberg, Intern. Mitt. f. Bodenk. 2, 319 (1912). S. Odén, Koll. Z. 18, 33 (1916). A. H. M. Andreasen, Koll. Z. 48, 17 (1929), Kolloidchem. Beihefte 27, 355 (1928). Zie ook bij E. P. Wightmann & S. E. Sheppard, J. Phys. Chem. 25, 565 (1921).

²⁾ S. Odén, Koll. Z. 26, 100 (1920).

³⁾ E. P. Wightmann & S. E. Sheppard, J. Phys. Chem. 25, 561 (1921).

⁴⁾ F. F. Renwick & V. B. Sease, Phot. J. 64, 360 (1924).

W. D. Baldsiefen, V. B. Sease & F. F. Renwick, Phot. J. 66, 163 (1926).

§ 2. *De door ons gebezigde methode.*

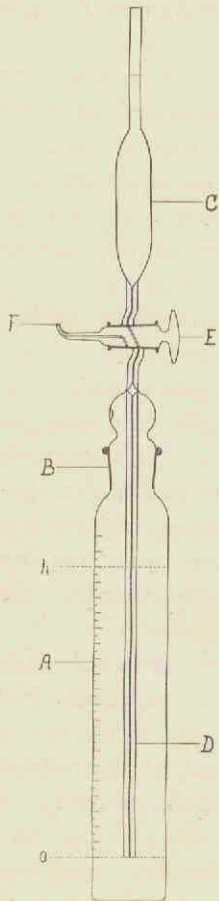


Fig. 40.

Het door ons gebruikte sedimentatie-apparaat op $\frac{1}{5}$ der ware grootte. Voor de verklaring der bijgevoegde letters zie den tekst.

Voor ons onderzoek hebben wij gebruik gemaakt van de door Andreasen aangegeven pipetmethode ¹⁾, die eenigszins gewijzigd, reeds eenigen tijd voor andere doeleinden in het Phys. chem. laboratorium der T.H. gebruikt werd en daar zeer bevredigende resultaten had gegeven.

Het toestel bestaat uit een glazen cylinder A met ingeslepen stop B, waardoorheen een pipet C met lange steel D en driewegkraan E gaat, die aldaar een aftapbuisje F draagt (zie figuur 40).

In den cylinder werd de goed geschudde emulsie gebracht, waarvan direct (op den tijd t_0) met de pipet een bepaald volume (ca. 25 cc) gepipetteerd en door F werd afgelaten. Hierin werd de concentratie aan AgBr gemeten. De hoogte van de vloeistofkolom boven het uiteinde van de pipet (h_0) werd daarna op de schaalverdeeling van den cylinder afgelezen.

De emulsie bleef nu rustig op constante temperatuur staan. Na bepaalde tijden t_1 , t_2 enz. werd zeer voorzichtig de pipet volgezogen en in deze uitgenomen proefjes weer de concentratie van het AgBr bepaald. Na het uitnemen van elk proefje werd telkens opnieuw den stand van het vloeistofniveau boven het uiteinde van de pipet h_1 , h_2 enz. afgelezen.

Uit deze bepalingen kan nu een bezinkingsdiagram op de volgende wijze worden afgeleid.

¹⁾ A. H. M. Andreasen, W. Jensen en J. J. V. Lundborg, Koll. Z. 49, 253 (1929).

In de suspensies, waarin deeltjes van verschillende grootte aanwezig zijn, zullen na een bezinkingstijd t_1 de bolvormig gedachte deeltjes, welke een diameter $2r_1$ hebben, den weg h_1 hebben afgelegd, waarbij deze grootheden van elkaar afhangen volgens de formule:

$$v = \frac{h_1}{t_1} = \frac{2}{9} \frac{r_1^2(\sigma_k - \sigma_v)g}{\eta}$$

Alle deeltjes, welke grooter zijn dan $2r_1$ hebben een langeren weg afgelegd en zijn dus uit de bovenstaande kolom h_1 van de suspensie na den tijd t_1 quantitatief uitgevallen; de kleinere hebben dezen weg nog niet afgelegd.

Wanneer dus op den tijd t_1 met de pipet op een diepte h_1 onder het oppervlak een monster aan de vloeistof wordt onttrokken, dan zullen daarin niet meer de deeltjes van de oorspronkelijke suspensie aanwezig zijn, die een diameter $> 2r_1$ hadden, maar zullen alle deeltjes, waarvan de diameter $< 2r_1$ was, nog in dezelfde concentratie als waarin zij oorspronkelijk aanwezig waren, voorhanden zijn.

Bepaalt men dus in het getrokken monster de concentratie van het AgBr (c_1) en vergelijkt men deze met de concentratie van het AgBr in de oorspronkelijke suspensie (c_0), dan zal de verhouding $\frac{c_1}{c_0} \times 100$ het gewichtspercentage van de deeltjes aangeven, waarin de diameter $< 2r_1$ is.

Herhaalt men deze bewerking op de tijden t_2 , t_3 enz. en zet men de gevonden percentages als functie van de deeltjesgrootte $2r_1$, $2r_2$ enz. af, dan verkrijgt men het z.g. *bezinkingsdiagram*, waaruit gemakkelijk het diagram, dat de frequentie (in gewichtsprocenten) als functie van de grootte aangeeft, kan worden afgeleid.

In de normale AgBr-emulsies is de viscositeit van de oplossing vrij groot en daardoor de bezinkingssnelheid gering. Teneinde deze grooter te maken en daardoor den tijd, welke voor de geheele bepaling noodig is, kleiner, werd de oplossing met 5 à 10 maal de hoeveelheid gedestilleerd water verdund.

De bezinkingstemperatuur bedroeg 30°C en werd constant

gehouden door de cylinders in een daarvoor geschikte thermostaat te plaatsen. In deze thermostaat was ruimte om zes sedimentaties tegelijk te doen plaats hebben (voor de wijze van opstelling zie bijgaande afbeelding).

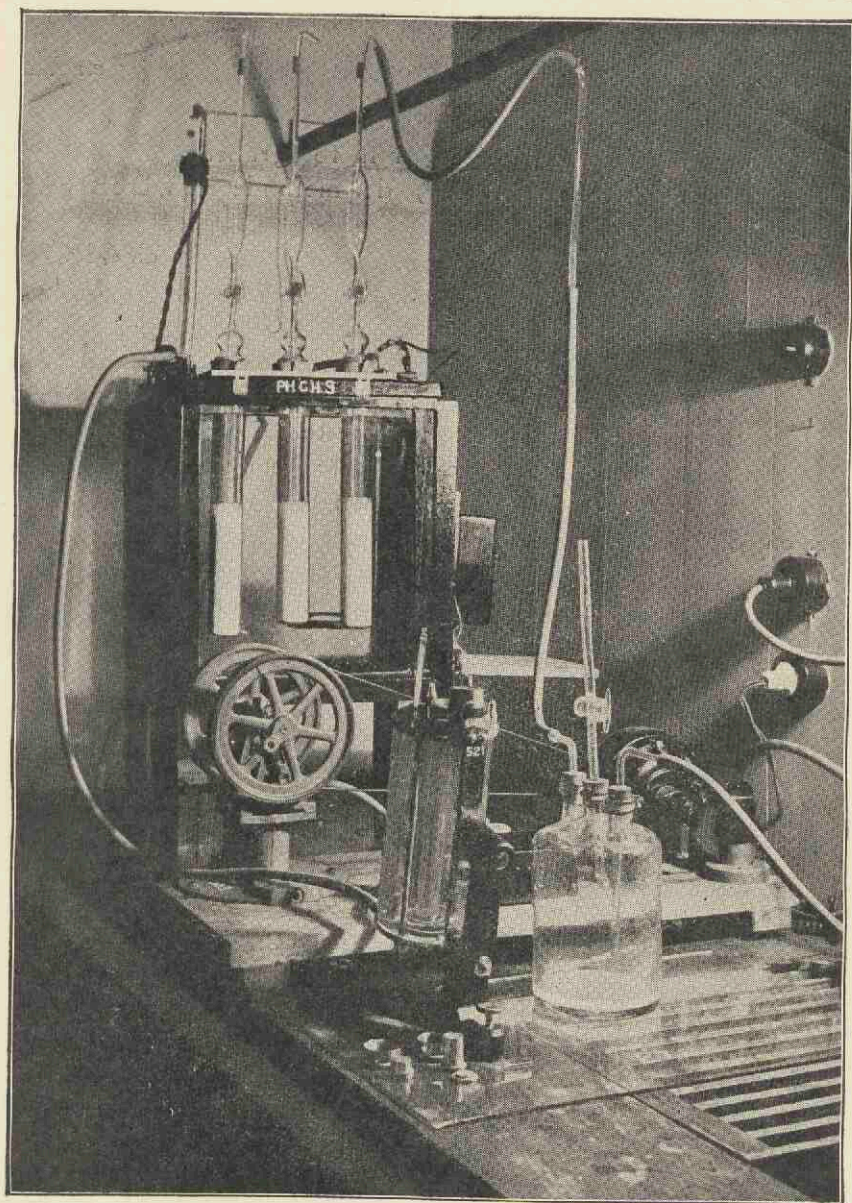
Het volzuigen van de pipet geschiedde met behulp van een waterstraalluchtpompje, waarvan het vacuum en de verbinding zoo werd geregeld, dat de pipet zeer langzaam (in ± 3 minuten) werd volgezogen om eventueele verstoringen in de suspensie bij de intrede-opening van de pipet te vermijden.

Het sg. van AgBr (σ_k) werd gelijk aan 6,4 genomen. Het sg. van de oplossing (σ_v) was bij 30° C steeds gelijk aan 1,0. De viscositeit (η) van de verdunde emulsie werd voor de verschillende emulsies afzonderlijk bepaald met den Höppler-viscosimeter. Zij varieerde van 1,8 cp voor de minst verdunde emulsie (verduunning 1:4) tot 1,1 cp voor de sterkst verdunde (1:14).

Vullen wij deze waarden in de vorige formule in, dan verkrijgen wij daaruit de formule

$$d = 2r_1 = 75,6 \sqrt{\frac{\eta h_1}{t_1}}$$

In het bovenstaande hebben wij nog voorloopig aangenomen, dat de hoogte onder den vloeistofspiegel h gedurende de monstername niet verandert. Dit is in werkelijkheid niet het geval. Gedurende de monstername daalt de hoogte ongeveer 2,5 cm. Aanvankelijk, als de hoogte h ongeveer 20 cm is, maakt dit nog weinig verschil uit. De fout wordt echter grooter tegen het einde van de proef, wanneer h kleiner is geworden. De hoogte h werd daarom zowel aan het begin als aan het einde van de monstername gemeten en in de formule de gemiddelde waarde ingevuld.



PLAAT VI.

De opstelling van de sedimentatie-cylinders tijdens het uitvoeren van een sedimentatieproef. — Op de foto zien wij tevens den Höppler-vicosimeter en de inrichting voor het opzuigen van de sedimentatievloeistof in de pipet

§ 3. *De bepaling van het AgBr in een emulsiemonster en het meten van de viscositeit.*

Voor de bepaling van het AgBr in fotografische emulsies is door Eggert & Meidinger¹⁾ de methode van Denigès nader uitgewerkt.

Bij de AgBr-gelatine-oplossing laat men een gestelde KCN-oplossing van ca. n/10 in overmaat toevloeien, waarin het halogeenzilver gemakkelijk oplost.

Na het toevoegen van 2 cc indicatorvloeistof (bestaande uit 1,5 g KJ in 100 cc 20%-ige NH₄OH-oplossing) op ongeveer 100 cc titreervloeistof, wordt met gestelde AgNO₃-oplossing van eveneens ca. n/10 het overtollige kaliumcyanide teruggetreerd tot het optreden van de troebeling van het AgJ, aangezien dit niet in ammonia oplosbaar is. Maar doordat AgJ wel in KCN oplosbaar is, mag de toegevoegde hoeveelheid kaliumjodide niet te klein zijn (een optimum van 0,1—1,0% KJ van de titratievloeistof).

Onder die omstandigheden wordt het eindpunt van de reactie



ook in ammoniakale oplossing duidelijk waarneembaar.

Voor ons speciale doel, waarbij het niet te doen was om de absolute hoeveelheid AgBr in een monster, maar slechts om de verhouding $\frac{c_t}{c_0}$, behoeften de normaliteiten van de oplossingen niet precies bekend te zijn.

Meestal vertoonden de vloeistoffen na oplossing van het zilverbromide met de overmaat cyaankali door de aanwezigheid van de geringe hoeveelheden gelatine reeds een zwakke opalescentie. Het juiste moment van het optreden van de eerste AgJ-troebeling viel dan moeilijk scherp waar te nemen. Verriichten wij de titratie echter met het licht van een kwikdamp-lamp, dan trad de opalescentie door het AgJ ineens zeer duidelijk te voorschijn, waarbij de lichtweerkaatsing op den bodem van het vaatje omsloeg van een zilver- in een goudglans.

¹⁾ J. Eggert en W. Meidinger, Phot. Ind. 647 (1926); W. Meidinger, Z. wiss. Phot. 23, 282 (1924/25). Die theor. Grundlagen der Phot. Prozesse (Handb. der wiss. u. angew. Photographie Bd. V, 1932) pag. 6.

Zooals wij reeds opmerkten, maten wij de viscositeiten van de verdunde emulsies met den viscosimeter volgens Höppler.

Het water van het waterbad, waarin de sedimentatiecylinders waren opgehangen, werd ook door den viscosimeter gepompt en op zoo'n temperatuur gehouden, dat de metingen van de viscositeit bij $30,0^{\circ} \text{C} \pm 0,1$ plaats hadden.

De berekening van de absolute viscositeit in centipoise heeft plaats met de formule

$$\eta = F_x (\sigma_k - \sigma_v) K,$$

waarin η = abs. viscositeit in cp.

F_x = valtijd van den kogel.

σ_k = sg. van den kogel (= 7,87 voor kogel I bij 20°C).

σ_v = sg. van de te meten vloeistof (voor alle verdunningen $\approx 1,0$).

K = kogelconstante (= 0,00362 voor de berekening van η bij 20°C ; temp.factor voor metingen bij 30°C : 0,945).

De viscositeiten werden van AgBr-houdende gelatine-oplossingen gemeten. Daarbij moest het passeeren van den kogelaequator langs de streep worden waargenomen door de bijgevoegde kartonnen kaart.

Voor den valtijd van den kogel namen wij steeds het gemiddelde van tien waarnemingen.

§ 4. De graad van verdunning bij de sedimentaties.

Teneinde den gewenschten graad van verdunning te vinden, waarbij zoowel de viscositeit klein was en de concentratie van het AgBr niet te gering, zoodat de fout in de bepaling ervan te groot zou worden, werd eerst van eenzelfde emulsie de sedimentatie bij verschillende graad van verdunning bepaald.

Deze emulsie 581 had de volgende samenstelling:

Deel A.

gelatine. 6,5 g

KBr 7 g (= 2 aeq.)

gedest. water . . . 40 cc

borax-boorz.-oplossing 10 cc

Deel B.

25 cc AgNO_3 -oplossing,

bevattende 5 g AgNO_3 .

Van beide oplossingen is voor dit geval de dubbele hoeveelheid genomen, zoodat het mengen van oplossing B in oplossing A niet volkomen op dezelfde wijze is geschied als wij het in de voorgaande proeven hebben gedaan.

Deze emulsie hebben wij gedurende 4 uren voorgerijpt bij een pH = 8,3. Na afloop van het spoelen vulden wij de emulsie aan tot 200 g, waarna wij van de emulsie 2 porties bereidden

- 1) in een verdunning 1:4 met een viscositeit = 1,79 cp en
- 2) " " " 1:9 " " " = 1,20 cp.

Vervolgens zogen wij deze twee emulsies eerst door filterdoek om hen te ontdoen van wat grofkorrelig slib en plaatsten hen daarna ter sedimentatie.

De resultaten van beide proeven zijn samengebracht in de volgende tabel XIII en tevens in grafiek 41.

TABEL XIII.

Sedimentatie van emulsie 581 bij twee verdunningen.

Verdunning 1:4 ($\eta = 1,79$ cp)			
t in min.	h in cm	d in μ	% in susp.
240	18,8	2,8	94
1275	16,0	1,1	53
1695	13,2	0,89	33
3150	10,4	0,58	7,5
3150	7,6	0,50	3,2

Verdunning 1:9 ($\eta = 1,26$ cp)			
t in min.	h in cm	d in μ	% in susp.
240	18,9	2,3	94
1275	16,1	0,93	37
1695	13,2	0,73	24
3150	10,4	0,47	3,0
3150	7,6	0,41	3,3

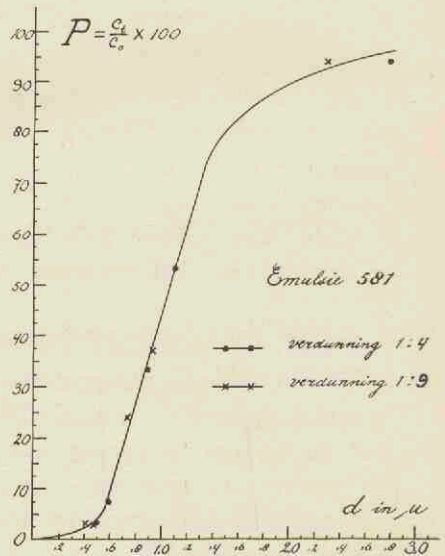


Fig. 41.

Identiteit tusschen 2 sedimentatiecurven van emulsie 581, die zijn bepaald bij een verdunning 1:4 en 1:9.

(Emulsie 581 is voorgerijpt bij pH = 8,3).

Uit deze getallen en nog beter uit de grafiek zien wij, dat, onafhankelijk van de verdunning, eenzelfde bezinkingsdiagram wordt gevonden. Aangezien de nauwkeurigheid van de AgBr-bepaling met den graad van verdunning daalt, werd nooit sterker dan 10 maal verdund en meestal niet sterker dan 5 maal.

§ 5. *Over de nauwkeurigheid in de bepaling van een sedimentatiekromme.*

Wij hebben voor de fotomicrografische methode uitvoerig nagegaan, welke experimenteele fouten bij de bepaling van de frequentiekromme kunnen ontstaan.

Wij willen nu eveneens eenigen aandacht wijden aan de fouten, die kwalitatief bij de bepaling van de sedimentatiekromme kunnen voorkomen.

Wij hebben reeds opgemerkt, dat deze kromme de grootste onnauwkeurigheid heeft in de buurt van den oorsprong. Om dit in te zien moeten wij nagaan, welke fouten er schuilen in de bepaling van de grootte van de ordinaat en de abcis van een punt van de kromme.

De ordinaat van een punt van de kromme is het quotient van twee concentraties. Daar wij de concentraties titrimetrisch bepalen, vormen de fouten dus fouten in afleeshoogten. De noemer c_0 bezit een constante afleesfout, die zich langs den geheelen kromme even sterk laat voelen ¹⁾. De teller c_t verandert echter van c_0 tot 0, m.a.w. bij geringe concentraties aan AgBr tegen het einde der sedimentatie kan de afleesfout een relatief groote waarde aannemen.

Ook in de bepaling van de deeltjesgrootte langs *de abcis* maken wij fouten; wij meten daarvoor n.l. een valhoogte, een sedimentatietijd en een viscositeit. Deze laatste bezit gedurende de geheele sedimentatie een constante meetfout. Aangezien wij vrij snel na het inzetten van een sedimentatie al een analyse nemen, die zelf eenige minuten duurt, maken wij in de bepaling van den sedimentatietijd t de grootste fout bij de groote dia-

¹⁾ Wij kunnen deze soms in het verloop van de sedimentatiecurve bemerken, doordat zij aan den boven- of aan den onderkant een enkele maal wat weinig kromming vertoont en daar vrij abrupt een horizontaal verloop aanneemt.

meters, die tot uiting zal komen in het bovendeel der sedimentatiecurve. Daar een volledige sedimentatie-analyse tot drie etmalen duurt, neemt deze fout snel af met den duur der proef. Een andere fout schuilt in de bepaling der valhoogte h . Deze fout neemt relatief toe tegen het einde der proef en geeft een onnauwkeurigheid in de bepaling der kleinste deeltjes.

Résumeerende kunnen wij dus zeggen, dat, afgezien van een geringe verschuiving van den geheelen kromme (fout in c_0 en η), het bovendeel der kromme een fout bezit, die snel afneemt met het kleiner worden der deeltjesgrootte (fout in t). In het middendeel zullen geen groote fouten bestaan. De grootste onnauwkeurigheid bezit de curve echter aan den voet, daar dan twee fouten (n.l. in c_t en h) elkaar kunnen versterken.

§ 6. *Een vergelijking tusschen de resultaten van de sedimentatiemethode en van de micrografische methode.*

Het boven verkregen sedimentatiediagram geeft het gewichtspercentage der AgBr-korrels aan, die een grootte hebben beneden den diameter d in μ .

Wanneer wij nu de resultaten van deze proeven willen vergelijken met die van de microscopische methode, dan moet uit dit sedimentatiediagram een korrelgrootte-frequentiediagram worden afgeleid. Dit kan geschieden door op ieder gewenscht punt van dit diagram de helling van de raaklijn te bepalen.

$\frac{\Delta P}{\Delta d}$ geeft toch aan het percentage van de korrels, welke een grootte hebben tusschen de grenzen d en $d + \Delta d$. Als waarde van Δd hebben wij $0,1 \mu$ genomen, met dien verstande, dat wij bijv. voor $d = 0,8 \mu$ bepaald hebben de waarde $\Delta P = P_{0,85} - P_{0,75}$.

Dit hebben wij gedaan met het sedimentatiediagram van emulsie 582. De samenstelling van deze emulsie was gelijk aan die van emulsie 581, enkel met dit verschil, dat wij nu bij een $\text{pH} = 6,5$ hebben voorgerijpt inplaats van bij een $\text{pH} = 8,3$.

Bij een verdunning 1:5 hebben wij met deze emulsie drie bezinkingsproeven gedaan, waarvan wij de resultaten hebben samengevoegd in tabel XIV en in het bezinkingsdiagram I uit figuur 42.

TABEL XIV.

Emulsie 582 in een verdunning 1:5 ($\eta = 1,476$ cp)

Proef.	t in min.	h in cm	d in μ	% in susp.
I	200	18,5	2,78	98,5
	225	15,7	2,42	97,6
	1235	12,9	0,93	75,6
	1650	10,1	0,72	59,0
	2770	4,6	0,37	17,3
	2780	1,8	0,23	3,7
II	200	17,5	2,71	97,6
	220	14,7	2,36	97,5
	1230	11,9	0,90	72,4
	1650	9,1	0,68	54,9
	2660	6,3	0,40	27,6
	2780	3,5	0,32	12,4
III	200	18,6	2,79	96,6
	225	15,8	2,42	96,8
	1235	13,1	0,94	73,8
	1655	10,3	0,72	57,9
	5615	4,8	0,27	1,4

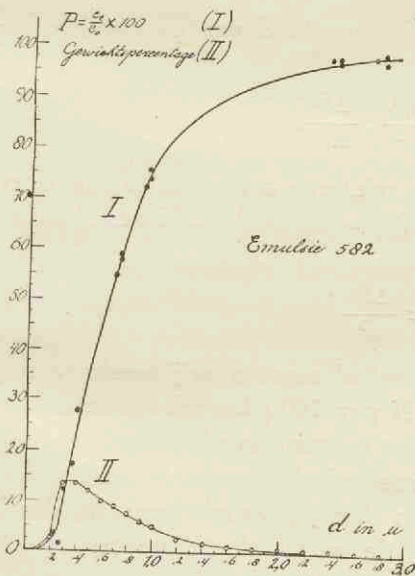


Fig. 42.

Kromme I: bezinkingsdiagram van emulsie 582 (analyse in triplo).

Kromme II: het uit kromme I afgeleide korrelgewichts-frequentie-diagram.

(Emulsie 582 is van gelijke samenstelling als emulsie 581, doch is voorgerijpt bij pH = 6,5.

Op de boven beschreven wijze hebben wij vervolgens uit dit diagram de curve II verkregen, welke voor iedere korrelgrootte de waarde van $\frac{\Delta P}{\Delta d}$ aangeeft.

In de aldus verkregen frequentiekromme (II) vinden wij het gewichtspercentage der korrels aangegeven, waarvan de grootte tusschen d en $d + \Delta d$ varieert.

Een vergelijking met de frequentiekromme, die bij de microscopische methode werd verkregen, is nog niet direct mogelijk, omdat bij de laatste methode niet het *gewichtspercentage* als functie van de deeltjesgrootte is aangegeven, maar het *aantalpercentage*. Wij moeten dus nog dit laatste getal omrekenen tot gewichten of omgekeerd.

Om uit de kromme, die het gewichtspercentage als functie van de deeltjesgrootte weergeeft, de kromme te berekenen, die het aantal korrels van een grootte weergeeft, liggende tusschen d en $d + \Delta d$, moeten wij de waarden $\frac{\Delta P}{\Delta d}$ dus nog deelen door $\frac{1}{6} \pi d^3 \times sg_{AgBr}$. Na invullen van de waarden voor $\pi = 3,14$ en $sg_{AgBr} = 6,4$ kunnen wij het aantal korrels van een grootteklasse uit een zekere gewichtshoeveelheid van de emulsie berekenen met de formule

$$n = \frac{0,3}{d^3} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta d}.$$

Daar het ons slechts om de relatieve aantallen (n') te doen is en wanneer wij voor $\Delta d = 0,1 \mu$ als eenheid kiezen, kunnen wij volstaan met de formule

$$n' = \frac{\Delta P}{d^3}.$$

De zoo gevonden frequenties n' moeten wij tenslotte nog omrekenen op een frequentie N per 1000 korrels totaal.

A priori is te verwachten, dat de resultaten niet geheel gelijk zullen zijn, omdat bij de microscopische methode de horizontale diameter van de bezonken deeltjes wordt bepaald, die in het algemeen grooter is dan de aequivalentdiameter, welke bij de sedimentatiemethode wordt gevonden.

Wanneer wij deze berekeningen uitvoeren en daarbij uitgaan van de sedimentatiecurve van emulsie 582, dan blijken voor kleine waarden van d ($d < \text{ca. } 0,3 \mu$) de uitkomsten in hooge mate afhankelijk te zijn van de betrouwbaarheid, waarmee wij ΔP bepalen. Maar juist omdat de sedimentatiecurve bij den voet weinig betrouwbaar is en deze daar tevens nog een flauwere helling vertoont, kan de fout in de bepaling van ΔP relatief zeer groot zijn. Een groot bezwaar is dit echter niet, omdat de voet van het sedimentatiediagram betrekking heeft op een fractie kleine korrels, die in zoo geringe gewichtshoeveelheid in de emulsie aanwezig zijn, dat zij slechts betrekkelijk weinig invloed zullen hebben op den vorm van de zwartingscurve.

Bij de berekening met bovenstaande formule wreekt zich de fout in het aflezen van ΔP nog des te meer, daar de noemer zeer klein is. Dit maakt, dat wij niet eens met zekerheid de plaats van het maximum kunnen bepalen.

Bij grootere waarden van d neemt de noemer zoo sterk toe en worden de berekende aantallen gauw zoo klein, dat fouten in de bepaling van ΔP dan geen noemenswaardige invloed op den gedaante van de berekende kromme meer hebben.

Voor waarden van $d > \text{ca. } 0,4 \mu$ wordt deze gedaante volkomen beheerscht door de reciproke waarden van d^3 , die aan dat deel van de kromme een zeer holle gedaante verleen.

Om een indruk te verkrijgen, willen wij hier voor dit geval de resultaten van de afleiding laten volgen.

In tabel XV geven wij de resultaten van de berekening van de korrelaantalfrequentiekromme uit kromme II van figuur 42. Wij hebben hierin tevens oock de gemiddelden ondergebracht uit verschillende metingen met de microscopische methode, die wij oock reeds in tabel VIII op pag. 109 voor een ander doel hebben vermeld.

De curven, die de getallen uit de tabel weergeven, vinden wij in figuur 43. Wij zien, dat van het berekende korrelaantalfrequentiediagram alleen een deel is getrokken, n.l. dat deel, dat vrijwel onveranderlijk vastligt, hoe wij oock de sedimentatiecurve door de gevonden punten trekken. Wij merkten reeds

TABEL XV.

Een vergelijking van de telresultaten van emulsie 582 met den langs sedimentatieven weg gevonden korrelgroottedistributie.

Emulsie 582	Frequentie N per mille voor een korreldiameter in $\frac{\mu}{10}$ van														
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	
3712 microscopisch gemeten korrels	123	236	273	131	69	58	44	25	17	15	5	4	1	—	
berekend uit sedimentatie-diagram	256	408	172	78	38	24	12	7	4	1	—				

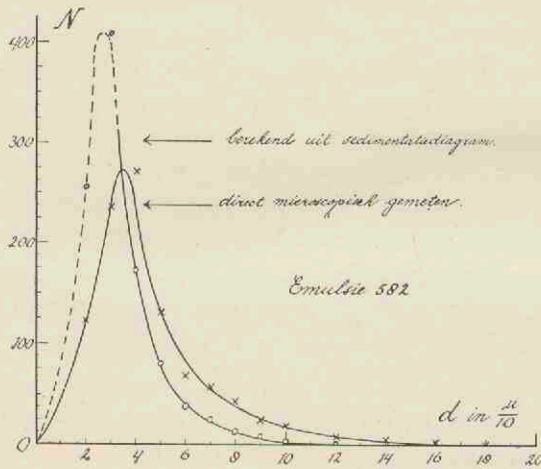


Fig. 43.

Vergelijking tusschen het korrelaantalfrequentiediagram van emulsie 582, berekend uit het bezinkingsdiagram van die emulsie en de direct gemeten curve met behulp van de fotomicrografische methode.

op, dat deze onveranderlijkheid van dit deel van de kromme na het maximum een gevolg is van de snel toenemende waarden van d^3 in den noemer van het quotient.

Vergelijking van de beide curven laat de reeds verwachte verschuiving t.o.v. elkaar zien. Deze verschuiving bedraagt

meer dan die van de twee curven uit figuur 37, waarin wij metingen volgens de fotomicrografische methode van emulsie 582 hebben weergegeven, zoowel van de randkorrels als van korrels uit het centrum van een ingedroogden druppel.

Naar alle waarschijnlijkheid is de gevonden verschuiving dus van een andere orde van grootte dan die wij verkrijgen uit de onnauwkeurigheden, die eigen zijn aan de methode zelf; m.a.w. *de grootte van de verschuiving toont aan, dat de meet-objecten van de twee methoden geen identieke grootheden zijn.*

Werkelijk meten wij dus bij de microscopische methode, vooral bij de grootere in twee dimensies uitgegroeide korrels, die plat op het objectglas liggen, een veel grooteren diameter dan wij berekenen uit den derdemachtswortel uit den inhoud van een korrel, bepaald volgens de sedimentatiemethode.

TOEPASSING.

§ 7. *De invloed van de gelatineconcentratie bij de voorrijping op de korrelgrootte.*

Met behulp van deze methode hebben wij, evenals wij het hebben gedaan met de microscopische methode, den invloed op de korrelgrootte nagegaan van de hoeveelheid gelatine, die tijdens het mengen van de emulsie er in aanwezig was.

Wij hebben dezen invloed nagegaan, zoowel bij een alkalische als bij een zure voorrijping, daar wij n.l. uit de sedimentatiecurven van de emulsies 581 en 582, resp. op pag. 127 en pag. 129 reeds hadden waargenomen, dat de korrelgrootte in de zure emulsie zeer veel kleiner is dan in de alkalische emulsie. Daar vinden wij toch, dat emulsie 581, die alkalisch is voorgerijpt, ca. 35% minder korrels heeft van $1,0 \mu$ en kleiner dan emulsie 582, die in zwak zuur milieu is voorgerijpt, maar overigens dezelfde samenstelling had.

In vergelijking met de emulsies 351 t/m 370 op pag. 84 hebben wij nu de hoeveelheid KBr in de bromide-gelatine-oplossing nog wat ruimer gekozen om een wat grootere gemiddelde korrelgrootte te verkrijgen. De samenstelling van deze oplossing A was:

KBr	7 g (= 1 aeq. overmaat)
gelatine	gevarieerd
gedest. water	40 cc
acetaat-azijnzuuroplossing, resp.	
borax-boorzuuroplossing	10 cc

De hoeveelheid gelatine, die in de emulsies tijdens het mengen en voorrijpen aanwezig was, bedroeg resp. bij

Emulsie:	583, 589	584, 590	585, 591	586, 592	587, 593	588, 594
gram gelatine tijdens de voorrijping:	0,1	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0

De emulsies 583 t/m 588 hadden bij het voorrijpen een pH = 5,4 en de emulsies 589 t/m 594 een pH = 8,6; de voorrijpingstijd bedroeg in beide gevallen vier uren.

In bijgaande figuur 44 vinden wij de bezinkingscurven van deze emulsies, na enkel te zijn voorgerijpt en gewasschen.

De sedimentcurven van *de emulsies 583 t/m 586* nemen samen met het toenemen van de gelatineconcentratie in steilheid toe en bewegen zich tevens iets naar links. Naarmate dus tijdens de voorrijping meer gelatine in de emulsie aanwezig is, neemt het gewichtspercentage van de deeltjes met geringere afmeting toe.

Bij emulsie 583 bijv., waarin slechts 0,1 g gelatine aanwezig was, vinden wij ca. 40% minder korrels van een diameter 0,6 μ en kleiner dan in emulsie 586, waarin tijdens het voorrijpen 1,0 g gelatine aanwezig was.

Van een korrelgrootte van 1,0 μ en kleiner lijkt het of emulsie 586 een grooter gewichtspercentage bevat dan emulsie 587 of 588.

Bij de *emulsies 589 t/m 594* vinden wij een geheel ander resultaat. Wij bemerkten dit reeds tijdens het doen van de sedimentatiebepalingen doordat, bij de eerste monsternamen na het verstrijken van een zelfde periode na het inzetten der sedimentaties als bij de vorige proef, de grootere korrels toen

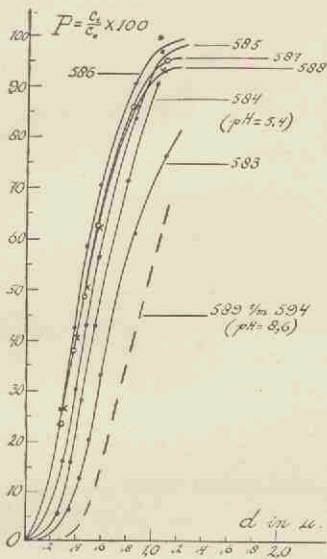


Fig. 44.

De invloed van de bij het mengen en voorrijpen aanwezige hoeveelheid gelatine op den gedaante van het bezinkingsdiagram.

Emulsie 583 t/m 588 voorgerijpt bij
pH = 5,4.

Emulsie 589 t/m 594 voorgerijpt bij
pH = 8,6.

bleken te zijn uitgevallen. De sedimentatiecurven van deze alkalisch voorgerijpte emulsies blijken voor de kleinere korrelgrootten zoo zeer samen te vallen, dat wij hen door slechts één (gestippelde) curve hebben aangegeven (zie figuur 44). Alleen emulsie 594 — met de grootste hoeveelheid gelatine bij de voorrijping — verloopt aan den voet wat minder steil en bezit dus een grooter aantal van de allerkleinste korrels dan de andere emulsies van deze serie.

Een vergelijking tusschen de emulsies, die alkalisch zijn voorgerijpt en die in zuur milieu zijn voorgerijpt, laat zien, *dat wij door een zure voorrijping een belangrijk grooter percentage van de fijnere korrels verkrijgen dan door een alkalische voorrijping.*

Bij de zure voorrijping bemerken wij een duidelijken invloed van de gelatineconcentratie op de korrelgrootte. Met uitzondering van de emulsies 587 en 588 (dus slechts voor het interval van 0 tot 2^o/_o gelatine) neemt het percentage van de fijnere korrels toe, naarmate wij bij het mengen en voorrijpen een grootere hoeveelheid gelatine hebben genomen.

Bij de alkalische voorrijping bestaat geen duidelijke invloed van de gebruikte hoeveelheid gelatine op de korrelgrootte.

SAMENVATTING.

In dit hoofdstuk wenschen wij een korte samenvatting te geven van de uitkomsten onzer proeven. Waar mogelijk willen wij tevens trachten de verklaring voor deze uitkomsten te geven en de samenhang te doen blijken.

A. Wij hebben allereerst *den invloed* onderzocht *van de bij het mengen en voorrijpen in de emulsie aanwezige overmaat oplosbaar bromide op de gedaante der karakteristieke kromme*. Wij vinden voor een neutraal of zwak zuur milieu, dat, wanneer een aequivalente hoeveelheid bromide is gekozen, de karakteristieke kromme flauw oploopt en de gevoeligheid heel gering is. Kiezen wij een geringe overmaat bromide dan neemt, na een even langen tijd van voorrijpen, de gevoeligheid zeer sterk toe, waarbij tevens de karakteristieke kromme een grootere steilheid en een hoogere maximale zwarting verkrijgt. Deze twee laatste waarden bereiken een optimum bij ca. $\frac{1}{5}$ aeq. KBr in overmaat. Nemen wij de overmaat bromide nog grooter, dan neemt de gevoeligheid weliswaar nog wat toe, de maximale zwarting begint echter te verminderen, waardoor de karakteristieke kromme aan den bovenkant een flauwer verloop verkrijgt. Bij zeer groote hoeveelheden bromide in overmaat (ca. 2 aeq. KBr in overmaat) wordt deze gedaanteverandering der karakteristieke kromme zoo sterk, dat solarisatie van het beeld optreedt.

Het verloop van de zwarting bij een bepaalde belichting als functie van de gekozen hoeveelheid bromide heeft dus de algemeene gedaante als weergegeven door kromme I uit bijgaande figuur 45 (vergelijk fig. 12 op pag. 51).

De gedaante van deze kromme doet bij ons het vermoeden ontstaan, dat zij het resultaat is van twee elkaar

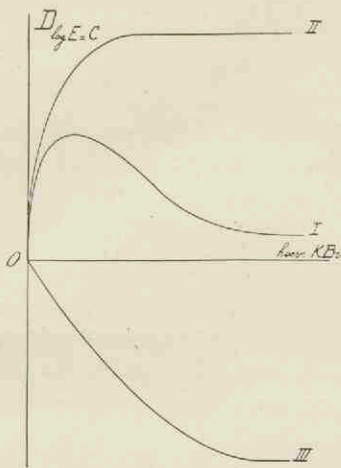


Fig. 45.

tegenwerkende invloeden. De eene wil de $D_{\log E=C}$ dadelijk sterk doen toenemen met de vermeerdering van de hoeveelheid vrij bromide in de emulsie, maar neemt gauw een eindwaarde aan, waarbij geen verdere toeneming bij verhooging van het bromidegehalte optreedt (kromme II). Daarnaast schijnt er echter een factor te bestaan, die alleen nadeelig inwerkt op de zwarting en die langzaam, doch vrij regelmatig, toeneemt bij verhooging van de hoeveelheid vrij bromide in de emulsie (kromme III).

Het maximum in onze kromme is dan het gevolg daarvan, dat de gunstige invloed van kromme II door den langzaam opkomenden nadeeligen invloed van kromme III tenslotte wordt overheerscht.

Wij zien in kromme II de werking uitgedrukt van vrij bromide op den korrelgroei, waarbij de gevoeligheid toeneemt, in kromme III den nadeeligen invloed van vrij bromide op de vorming van reductiekiemen of Ag_2S -kiemen of wel een directe desensibiliseerende werking door de geadsorbeerde Br^- -ionen¹⁾.

Naast dezen invloed op de gedaante der karakteristieke kromme, onderzochten wij eveneens *den invloed* van de tijdens

¹⁾ Deze laatste opvatting van een directe werking van geadsorbeerde Br^- -ionen op de korrelgevoeligheid komt overeen met die van Schmidt, die aanneemt, dat de korrels (bij hun groei) tijdens de voorrijping gevoeliger worden, maar dat deze gevoeligheid pas tot zijn recht kan komen, wanneer de desensibiliseerende geadsorbeerde Br^- -ionen door de daaropvolgende narijping, na wegwassing van de overtollige Br^- -ionen, langzaam van het korreloppervlak afgesplitst worden; H. Schmidt, Z. wiss. Phot. 23, 101 (1925).

Over de desensibiliseerende werking van geadsorbeerde Br^- -ionen, zie ook pag. 16 e.v. en pag. 37; J. Eggert en W. Noddack, Naturw. 15, 57 (1927); S. E. Sheppard & E. P. Wightmann, Phot. J. 69, 22, 134 (1929); over het verband tusschen Br^- -ionenadsorptie en ontwikkelbaarheid heeft J. de Lange, Z. wiss. Phot. 35, 203 (1936), bekeken vanuit het standpunt der korreloppervlak-ontladingstheorie, theoretisch verband gezocht.

het mengen en voorrijpen in de emulsie aanwezige hoeveelheid overmaat bromide op den na het uitwasschen en narijpen latent aanwezigen sluier.

Deze invloed is nog zeer belangrijk. Wij vonden, dat de sluiervorming hierdoor zeer sterk wordt tegengewerkt en wel in hoogere mate, naarmate de overmaat broomzout bij het voorrijpen meer bedroeg.

Wij hebben deze proeven uitgebreid in dien zin, dat ook nog emulsies werden onderzocht, waarin een overmaat AgNO_3 was toegevoegd. Alleen wanneer de emulsies tevens zuur waren gemaakt, was het mogelijk de sterkte van den sluier en de zwartingen op te meten, daar deze emulsies, wanneer zij neutraal of alkalisch waren, na ontwikkeling een sterke gekleurde sluier verkregen.

In zuur milieu is de sluier bij een geringe overmaat AgNO_3 nog gering; hij neemt echter zeer sterk toe bij vermeerdering van deze AgNO_3 -overmaat.

De gevoeligheid van de emulsies blijkt een minimum te bezitten voor gelijke deelen bromide en zilvernitraat. Zoowel een overmaat bromide als een overmaat zilvernitraat doet de gevoeligheid toenemen.

Vervolgens onderzochten wij nog *den invloed, die bromide heeft op de narijping*. De resultaten toonden aan, dat 0,02—0,05% KBr , aan het begin van de narijping toegevoegd, reeds voldoende is om den sluier, die zonder deze toevoeging na ontwikkeling ontstaat, volkomen in te perken. Echter oefent zoo'n geringe hoeveelheid bromide daarnaast tevens een zeer nadeeligen invloed op de gevoeligheid van de emulsie uit, daar de zwartingen $D_{\log E=C}$ zeer sterk verminderen.

De werking van zoo'n spoortje bromide is echter verschillend naar gelang wij het bromide toevoegen aan het begin van de narijping dan wel tijdens het narijpen of geheel aan het einde der narijping.

Een hoeveelheid van 0,25% bromide, die, aan het begin van de narijping toegevoegd, de emulsie geheel helder houdt, maar de $D_{\log E=3,5}$ zeer sterk verlaagt, behoudt haar sluiwerende werking, wanneer wij deze toevoeging tijdens het

narijpen of aan het einde der narijping laten plaats hebben. Wij verkrijgen nu echter het grootte voordeel, dat de zwartingen $D_{\log E=3,5}$ van de emulsies des te minder worden gedrukt, hoe later wij het bromide toevoegen. Wanneer wij deze hoeveelheid bromide aan het einde der narijping toevoegden, waren onze emulsies geheel sluiervrij en was de gevoeligheid maar zeer weinig afgenomen.

B. *De invloed van een geringe hoeveelheid AgJ in onze emulsie* uitte zich bij ontwikkeling met een normalen M-H-ontwikkelaar daarin, dat de gevoeligheid afnam, waarbij de gradatie slechts weinig veranderde. Wanneer wij daarentegen ontwikkelden in een hydrochinon-ontwikkelaar met een geringe reductie-potentiaal dan was een zwak effect van het jodide merkbaar, dat maakte, dat de curven voor de geringe AgJ-percentages (tot ca. 3% AgJ) iets steiler gingen loopen.

Wij hebben niet nagegaan of wij deze emulsies langer konden narijpen dan de zuivere bromide emulsies onder overigens gelijke omstandigheden. Alleen dan hadden wij kunnen constateren of wij bij voortgezet narijpen — door een remming van de sluiervorming — aan de emulsies een hoogere gevoeligheid hadden kunnen geven.

In ons geval, waarbij wij de AgJ-bevattende AgBr-emulsies met de zuivere AgBr-emulsies in hetzelfde stadium van bereiding vergeleken, bemerken wij dus slechts de remmende werking van het jodide op de reductiekiemvorming, ev. op de reductie van den korrel door den ontwikkelaar.

C. *Naar den invloed van de pH op het proces der emulsiebereiding* hebben wij een uitgebreid onderzoek ingesteld. Wij hebben ons daarbij steeds door de gedachte laten leiden, dat de gelatine of bestanddeelen uit de gelatine tijdens het rijpen in geringe mate het zilverbromide vermogen te reduceeren, waarbij prokiemen ter grootte van enkele Ag-atomen worden gevormd, of, wanneer het aggregaat uit een te groot aantal Ag-atomen bestaat, kiemen, die in den ontwikkelaar een chemischen sluiert geven ¹⁾.

¹⁾ W. Reinders & L. Hamburger, Z. wiss. Phot. 31, 32, 265 (1933);
W. Reinders & R. W. P. de Vries, Rec. Trav. Chim. 56, 985 (1937).

Wij vonden, dat een scherp onderscheid moet worden gemaakt tusschen het effect van de pH op de rijping, in den zin van een beïnvloeding van de reductiekiemvorming en het effect van de pH tijdens de belichting, m.a.w. de vergrooting van deze prokiemen tot de grootte van ontwikkelkiemen. Dit noopte ons meer aandacht dan gewoonlijk te schenken aan den sluier en de sluierkieken. Vooral wat betreft deze sluierkieken, die dus reeds een bepaalde critische grootte hebben overschreden en de zilverbromidekorrel ontwikkelbaar maken in tegenstelling tot een prokiem, die eerst door de belichting deze critische grootte bereikt, hebben wij door middel van verschillende proeven trachten uit te maken of dit reductieproces door de gelatine reversibel zou zijn of niet, waarbij wij ons de resultaten met organische ontwikkelaars voor oogen hebben gehouden ¹⁾.

Doordat bij de voorrijping door de groote overmaat broomzout de chemische werking van de gelatine op het zilverbromide uiterst gering wordt geacht, hebben wij *de werking van alkali of zuur eerst op de narijping* nagegaan al of niet in tegenwoordigheid van wat KBr.

Zonder KBr kon door eenige uren narijpen bij een $\text{pH} > 7$ een enormen sluier worden verkregen. Bij een $\text{pH} < 7$ ontstond geen sluier.

Met ca. 0,005% KBr trad er reeds minder sluier op en moest, om deze te verkrijgen, de pH van de emulsie $> 7,5$ à 8 worden genomen. Met ca. 0,05% KBr kon zelfs na 6 uren narijpen bij $\text{pH} = 9,1$ geen sluier meer worden verkregen.

In dit laatste geval, dus met 0,05% KBr per emulsie, kon worden nagegaan, dat de gevoeligheid $D_{\log E=C}$ alleen belang-

¹⁾ W. Reinders & M. C. F. Beukers, VIII Int. Kongr. Phot. (Dresden, 1931);
 M. C. F. Beukers, Fotografische Ontwikkelaars, Diss. Delft 1934;
 W. Reinders & Mej. C. H. de Minjer, Rec. Trav. Chim. 57, 594 (1938);
 A. E. Cameron, J. Phys. Chem. 42, 251, 629 (1938);
 R. M. Evans & W. T. Hanson, J. Mot. Pict. Eng. 30, 559 (1938).

rijk toenam met den duur van het narijpen, wanneer de $\text{pH} > 7$ was.

Door deze proeven hebben wij duidelijk den invloed van de zuurgraad en van bromide op het reduceerend vermogen van de gelatine tijdens het narijpen aangetoond, waarbij wij den sluier als indicator gebruikten.

Door de gelatine voor het gebruik met H_2O_2 te behandelen, verkregen wij emulsies, die, binnen de door ons onderzochte grenzen, absoluut geen sluier vertoonden. De gevoeligheid $D_{\log E=C}$ nam gedurende het narijpen echter wel toe, wanneer de $\text{pH} > 7$ was. Deze voorbehandeling van de gelatine met H_2O_2 kan echter niet verhinderen, dat de gelatine ook na deze behandeling nog reduceerende eigenschappen bezit.

Bovendien hebben wij onderzocht of een sluier, die aan het begin van de narijping reeds latent aanwezig was, door een zure narijping even gemakkelijk weer vernietigd zou kunnen worden als hij door een alkalische narijping nog versterkt kon worden. Wij vonden, dat dit niet mogelijk was. In alle gevallen nam de sluier door het narijpen toe, hoewel deze toename wel zeer veel kleiner werd met het dalen van de pH . Een teruggang van den sluier kon niet worden geconstateerd.

Wanneer wij de wijziging van de ligging van de karakteristieke kromme onder invloed van een pH -wijziging van het milieu, waarbij het narijpen geschiedt, nagaan, dan vinden wij de volgende verschijnselen:

1^o. onder invloed van de pH -wijziging heeft — na belichting en ontwikkeling — een plotselinge plaatsverandering van de zwartingskromme plaats; deze schuift naar links door een pH -verhooging, naar rechts door een pH -verlaging. De grootte van deze verplaatsing neemt toe met de grootte van de pH -wijziging. Vermoedelijk bestaat er ook eenige invloed van het tijdstip, waarop die pH -wijziging plaats heeft.

2^o. gemeten na een zekeren narijpsduur is de steilheid van de karakteristieke curve in hooge mate onafhankelijk van de pH , waarbij werd nagerijpt (zie fig. 18, 29 en 30). Door een narijping in zuur milieu bereikt de karakteristieke kromme

in nagenoeg denzelfden tijd zijn maximale steilheid als door een narijping in neutraal of alkalisch milieu.

3°. een alkalisch nagerijpte emulsie is gevoeliger dan een zuur nagerijpte emulsie, doordat de zwartingskromme van de alkalisch nagerijpte emulsie meer naar links ligt dan die van de zuur nagerijpte emulsie.

4°. de grootste gevoeligheid wordt verkregen (de kromme ligt het meest naar links), wanneer het milieu tijdens het narijpen van het begin tot het einde alkalisch is geweest. In dit laatste geval wordt echter ook de sterkste sluier verkregen.

De genoemde verschuiving van de zwartingskromme onder invloed van een pH-wijziging van de emulsie konden wij eveneens aantonen met reeds gegoten emulsies van verschillenden afkomst.

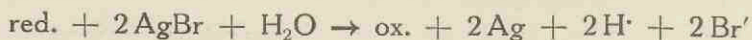
Door de wijziging van de pH van de emulsie, die plaats kan hebben tijdens dan wel aan het einde der narijping of ook wel door de gegoten plaat in een bad van de gewenschte pH te brengen, beïnvloeden wij bij het belichten de vergrooting van de prokiemen tot ontwikkelkiemen en bij krachtige belichting de directe zilverafscheiding.

Deze invloed van de zuurgraad van de emulsie bij de vorming van het latente beeld is niet aan tijd gebonden, doch laat zich direct gelden (Rawling-effect).

Het alkalisch, resp. zuur maken van de emulsie bij het narijpen heeft bovendien tengevolge, dat de vorming van de reductiekiemen door de reductie van het AgBr door de gelatine wordt bevorderd, resp. vertraagd.

Naast het plotselinge effect van de pH op de gevoeligheid (Rawlingeffect) vinden wij bij het narijpen dus ook een gevoeligheidsverandering, die aan tijd gebonden is (de reductiekiemvorming).

Zowel het eerste als het tweede effect van de pH op de gevoeligheid is samen te vatten onder de algemeene vergelijking, die de reductie van het zilverbromide door een reductor (gelatine) voorstelt, n.l.:



In deze vergelijking staat tevens de werking uitgedrukt van bromide op de vorming van de prokiemen tijdens de rijping van de emulsie en op de vorming van de ontwikkelkiemen tijdens de belichting, zooals wij die in onze proeven hebben gevonden. Wanneer de emulsie bij het narijpen in het geheel niet is gebufferd door wat broomionen, dan is de invloed van de alkaliteit zeer sterk merkbaar. Bij aanwezigheid van Br'-ionen moet de concentratie van de OH'-ionen worden opgevoerd om (sluier-)kiemvorming te verkrijgen. Wij vonden reeds, dat de gevoeligheid, doch eveneens den sluier, tijdens het narijpen een des te groote waarde verkrijgt, hoe langer de emulsie is nagerijpt bij een geringe bromideconcentratie en een hooge OH'-ionenconcentratie.

Daar het reduceerend vermogen van de gelatine niet het gevolg is van de werking van een enkelvoudige reductor in de gelatine, is de reductie van het zilverbromide door de gelatine zeker geen omkeerbaar proces, hetgeen onze proeven duidelijk hebben aangetoond.

D. Naast den invloed van verschillende wijzigingen in het emulsierecept op de karakteristieke eigenschappen van een emulsie, hebben wij eveneens den invloed van eenige van deze wijzigingen op de korrelgrootte van de emulsie nagegaan.

Er bestaan practisch twee methoden volgens welke wij tot een dispersiteitskromme kunnen komen, n.l. de microscopische, resp. *fotomicrografische methode en de sedimentatiemethode*. Beide methoden zijn door ons toegepast.

Hoewel de fotomicrografische methode in het laboratorium van de Kodak reeds verschillende jaren in gebruik is, hebben wij langs experimenteelen weg de betrouwbaarheid van deze methode nagegaan. Daarbij is o.m. duidelijk komen vast te staan, dat, wil een langs dezen weg verkregen korrelgrootte-verdeelingskromme aanspraak maken op betrouwbaarheid, het maximum in de kromme niet te dicht bij die korrelgrootte mag liggen, die niet of nauwelijks door de optiek, waarmede wordt gewerkt, wordt opgelost.

In tegenstelling tot deze fotomicrografische methode heeft de sedimentatiemethode voor dit doel nauwelijks eenigen in-

gang gevonden. Wij gebruikten de pipetmethode van Andreasen, zooals zij door Reinders was vereenvoudigd. Deze methode maakt het mogelijk binnen eenige etmalen een goed reproduceerbare analyse te geven van de korrelgewichtsverdeling van de AgBr-deeltjes uit een vloeibare fotografische emulsie. Het resultaat kunnen wij direct aflezen uit de zg. sedimentatiecurven.

Buiten de grootere eenvoud in de bepaling van een dergelijke sedimentatiecurve in vergelijking met de bepaling van de korrelgrootte-verdelingskromme langs fotomicrografischen weg, hebben wij tevens het groote voordeel, dat het beeld in de dispersiteitsverdeling niet vertroebeld wordt door het geringe gewichtspercentage van het groote aantal zeer kleine korrels, dat in hoofdzaak de gedaante van de verdeelingskromme bepaalt, zooals wij die volgens de laatste methode vinden.

Uit de vergelijking van de twee methoden konden wij tevens de conclusie trekken, dat de verdeelingskrommen, die wij langs fotomicrografischen weg vinden, geen juist beeld geven van de werkelijke korreldiameters, aangezien wij steeds bij tweedimensionaal uitgegroeide korrels te groote diameters meten. Langs sedimentatieven weg vinden wij een juist beeld, aangezien wij hierbij aequivalentdiameters meten.

Met behulp van deze beide methoden hebben wij den invloed onderzocht van de hoeveelheid aanzetgelatine bij zure en bij alkalische voorrijping.

Bij de zure voorrijping vinden wij volgens beide methoden bij vermeerdering van de hoeveelheid aanzetgelatine een dispersiteitstoename van de deeltjes.

Bij de alkalische voorrijping bemerken wij zoo goed als geen invloed van de hoeveelheid aanzetgelatine¹⁾; met behulp van de fotomicrografische methode alleen binnen het interval van 0 tot 2% gelatine, waarbij een dispersiteitsvermeerdering valt waar te nemen.

¹⁾ L—Cr, Phot. Korr. 68, 21 (1932) vindt bij neutrale AgBr-emulsies met een groote KBr-overmaat een geringe invloed van de hoeveelheid aanzetgelatine.

De sedimentatiecurven van deze emulsies laten ons duidelijk zien, dat wij door een zure voorrijping een veel fijnere korrel verkrijgen dan door een alkalische voorrijping.

De gevoeligheid $D_{\log E=C}$ van de emulsies neemt in beide gevallen toe met de gebruikte hoeveelheid aanzetgelatine. Bij een alkalische voorrijping verkrijgen wij echter een enormen sluier, wanneer bij het aanzetten minder dan 1% gelatine tegenwoordig was.

Deze verschillen in het gedrag van de gelatine bij zure en bij alkalische voorrijping laten duidelijk zien, dat de beschermende werking van de gelatine in alkalische oplossing veel geringer is dan in zure oplossing ¹⁾.

¹⁾ L—Cr., l.c.; zie ook A. Charriou & S. Valette, *Recherches sur la gelatine photographique* (Paris, 1938), pag. 17.

STELLINGEN

I.

Het is niet mogelijk om met behulp van de reductiekiemtheorie alle verschijnselen bij het rijpen te verklaren.

II.

Tegen het Nederlandsche voorstel tot normalisatie van de gevoeligheid van negatief-emulsies, inzonderheid de kleurgevoeligheid, zijn vele bezwaren in te brengen.

Normalisatie 17, 13 (1940).

III.

Het hangt van de korrelgrootte van een pigment af, of wij met behulp van de fotomicrografische methode een beteren indruk van de dekkraft verkrijgen dan met de sedimentatiemethode.

A. P. H. Trivelli & W. F. Smith, Phot. J. 79, 330, 463 (1939).

IV.

De bactericide werking van Collargol kunnen wij toeschrijven aan zilver in den iontoestand.

I. M. Kolthoff, Pharm. Weekbl. 61, 1280 (1924);

H. R. Kruyt & H. L. van Nouhuys, Koll. Z. 92, 325 (1940).

V.

De geringe grootte van de factor A in de formule van het geleidingsvermogen van het -zilverkwikjodide is moeilijk te begrijpen.

J. A. A. Ketelaar, Chem. Weekbl. 31, 442 (1934).

Trans. Farad. Soc. 34, 874 (1938).

VI.

Het huidpigment en de melaninen in het algemeen, hebben niet slechts beteekenis als beschermers tegen ultra-violette stralen, doch zijn van groot biochemisch belang.

W. L. C. Veer, Ned. Tijdschr. Geneesk. 85, 61 (1941).

VII.

De reactie van Franchimont-Bamberger is niet kenmerkend voor nitraminen, maar in het algemeen wel voor de aanwezigheid van een nitrogroep.

J. G. van Ginkel, Diss. Leiden (1940).

VIII.

Böhme komt door een onjuiste redeneering tot de gevolgtrekking, dat de hydrolysesnelheid van de koolstof-halogenband door het vervangen van een geplaatst zuurstofatoom door een zwavelatoom vergroot zou worden.

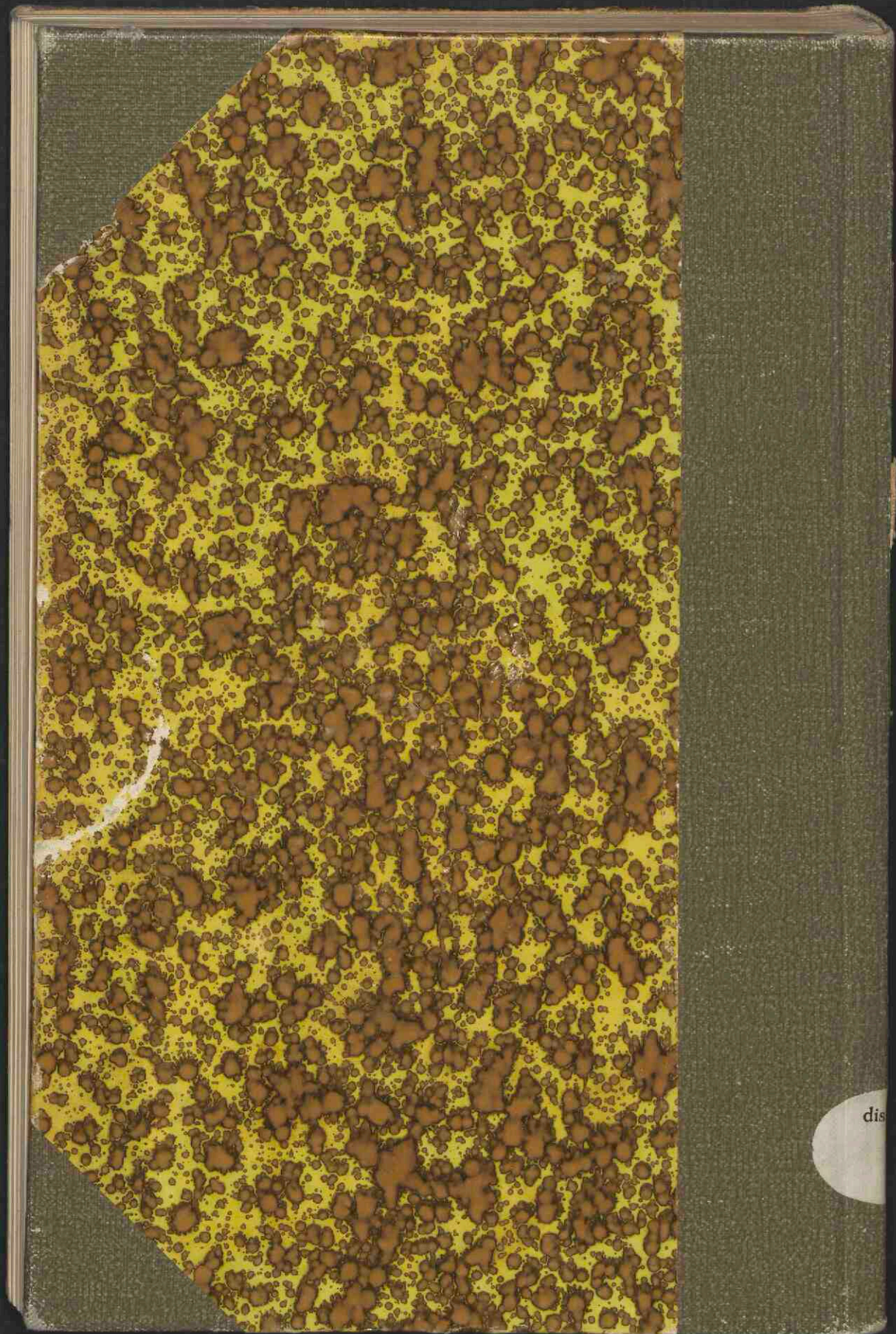
H. Böhme, Ber. 74, 248 (1941).

IX.

Ter voorkoming van ontleding van het reagens dient bij de calciumbepaling met loretin E. niet hooger dan tot 80° C te worden verhit.

N. Schoorl, Pharm. Weekbl. 76, 620 (1939).

Rijksasyls voor Psychopaten
te Avereest,



dis