

# TITAN (III)-OXALAT ALS PHOTOGRAPHISCHER ENTWICKLER

von

J. Rzymkowski

Der von J. Rzymkowski im Jahre 1935 wiederentdeckte Titan (III)-Oxalat-Entwickler wird in seiner Zusammensetzung systematisch variiert und seine photographischen Eigenschaften mit den Mess-Methoden der Sensitometrie ermittelt. Die vorliegende Arbeit setzt sich weiterhin zur Aufgabe, diesen Entwickler durch organische Farbstoffe zu beeinflussen.

Bei der kathodischen Reduktion von Titankaliumoxalat  $K_2[Ti^{IV}O(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$  in schwefelsaurer Lösung entdeckte 1935 J. Rzymkowski<sup>1)</sup>, dass der Elektrolyt die Eigenschaft eines photographischen Entwicklers annahm. Dieser Befund stützte die vom Verfasser<sup>2)</sup> für alle anorganischen Entwickler aufgestellte Formel, die als Metallkomplexsysteme des Typus



anzusprechen sind, wobei  $Alk = K, Na, (NH_4)$  usw.,  $Me =$  die Metalle mit wechselnder Wertigkeit wie  $Fe, V, Cr$  und  $Ti$ ,  $R =$  die Radikale  $-CH_3, -CH_2OH, -COO \dots, -CH_2 \cdot COO, -C_6H_5, -C_6H_4 \cdot O \dots$ , usw. darstellen.

Das Entwicklungsvermögen dieser Metallkomplexsysteme hängt stark vom  $p_H$ -Wert der Lösung ab. Während der schon lange bekannte Eisen-Oxalat-Entwickler im  $p_H$ -Bereich von 6 bis 7 arbeitet, entfaltet der Titan(III)-Oxalat-Entwickler seine beste Wirksamkeit bei einem  $p_H = 1$ .

Weiterhin wurde gefunden, dass zur Erstellung dieses Entwicklers nicht allein die kathodische Reduktion der O-Form führt, sondern dass man ihn rascher und bequemer durch Mischen einer Kaliumoxalatlösung mit einer käuflichen Titan-tri-chlorid-lösung bereitet, wobei bedäufig die Anwesenheit von Chlorionen nicht stört.  $TiCl_3$  allein entwickelt das latente Bild auf Bromsüßbergelatine nicht, erst wenn man durch Zusatz von Oxalationen die Möglichkeit zur Bildung eines Metallkomplexsystems bietet, tritt ein Entwicklungseffekt ein. Die Anwesenheit der Oxalationen verändert anscheinend die Lage der Potentialkurve der Redox-Systeme  $Ti^{IV}/Ti^{III}$  nur wenig, die Affinität zur Komplexbildung scheint nicht gross zu sein.

<sup>1)</sup> J. Rzymkowski, Habilitationsschrift, Jena 1940, S. 28.

<sup>2)</sup> J. Rzymkowski, Photogr. Ind. 1941, 497 f.; Kolloid-Zschr. 107, 64-67 (1944).

Jedenfalls ist der  $Ti^{++++}$ -Komplex fester, sodass das  $Ti^{III}$ -Ion das Bestreben hat, seine Komplexbildung enger zu gestalten und dadurch schneller in das  $Ti^{IV}$ -Ion überzugehen. Der Vorgang bei der Reduktion des latenten Bildes auf Bromsilbergelatine durch die R-Stufe des Metallkomplex-Systems Titan-Oxalat erfolgt etwa nach der Gleichung:



Dass eine wässrige Lösung von Titansesqui-Oxalat  $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$  kräftig reduzierende Eigenschaften z. B. gegen belichtete Bromsilbergelatine hat, beschreibt bereits A. Stähler<sup>3)</sup> im Jahre 1905, doch ist diese Notiz nicht in die photographische Literatur eingegangen. Ob er meinte, das latente Bild entwickelt zu haben, oder ob er dabei lediglich eine allgemeine Schwärzung, also ohne Differenzierung des Belichteten vom Unbelichteten erhielt, steht dahin. Unabhängig davon hat Potapow<sup>4)</sup> im Jahre 1932 ein Rezept für einen Titan-Entwickler angegeben, den man umständlich aus schwefelsaurem Titanoxydul erzielt.

Vorliegende Arbeit macht sich zur Aufgabe, den Titan-Oxalat-Entwickler näher zu untersuchen, weil er Eigenschaften aufweist, die andern photographischen Entwicklern zumeist abgehen. Mischt man Kaliumoxalat mit dem tiefvioletten Titantrichlorid, so tritt ein Farbumschlag nach tiefbraun ein. Diese Lösung entfärbt Lackmus sofort und oxydiert durch Schütteln mit Luft zu einer klaren, farblosen Lösung ohne jeden Niederschlag. Diese Farblosigkeit der eindeutig definierten O-Form neben der raschen Bereitung des Entwicklers machen ihn für die Erforschung der verwickelten Vorgänge beim Entwicklungsprozess geeignet.

Der anorganische Eisenoxalat-Entwickler scheidet bei der Oxydation leicht unlösliche Verbindungen ab. Die organischen Entwickler haben keine eindeutigen Oxydationsprodukte, sie sind selbst bei Gegenwart von Sulfit<sup>5)</sup> gefärbt, sodass man Nebenreaktionen nicht beobachten kann. Ihr Sulfitgehalt stört die Erkennung der verwickelten Oxydationsprodukte und die Messung der »wahren« Redox-Potentiale<sup>6)</sup>.

Titan-Oxalat wäre mithin geeignet, als Modell zur Untersuchung der Kinetik des Entwicklungsprozesses zu dienen.

<sup>3)</sup> A. Stähler, Zur Kenntnis des Titans. II., Ber., 38, 2619 (1905).

<sup>4)</sup> W. D. Potapow, Russ. P. No. 26190 vom 14. III. 1931, ausg. 30. IV. 1932.

<sup>5)</sup> J. Rzymkowski, Phot. Ind., 1942, 294, 304, 481 ff.

<sup>6)</sup> Bürki und Jenny, Helv. chim. acta, 30, 1750—1765 (1948).

Zur Bestimmung des Potentials diente die Messkette: Plattingesättigte Kalomel-Elektrode; der  $p_H$ -Wert wurde mittels der Chinhydronelektrode bestimmt, und zwar nach dem Entwicklungsversuch an der oxydierten, farblosen Lösung, um eine Beeinflussung des Chinhydrons durch das kräftig reduzierende Titan(III)-Oxalat zu vermeiden. Als Instrument zur Spannungsmessung diente das Ionometer nach Lautenschläger. Der  $p_H$ -wert des Entwicklers liegt zwischen 0,96 und 1,2, also etwa bei  $p_H = 1$ .

Zur orientierenden Ermittlung des ungefähren Normal-Potentials des Systems  $Ti^{++++} / Ti^{+++}$ -Oxalat wurde die R-Stufe nicht oxydativ titriert, sondern in einer photographischen Schale »altern« gelassen. 55 ccm einer 3%-igen Kalium-Oxalat-Lösung wurden mit 5 ccm einer eisenfreien Titantrichlorid-Lösung von Merck versetzt, sofort in eine flache Schale der Grundfläche  $10 \times 13$  cm<sup>2</sup> gegossen und darin stehen gelassen. Die Potentiale gegen die gesättigte Kalomel-elektrode wurden bei 18°C in kurzen Zeitabständen bestimmt. (Fig. 1) Die Potentiale stellen sich augenblicklich ein.

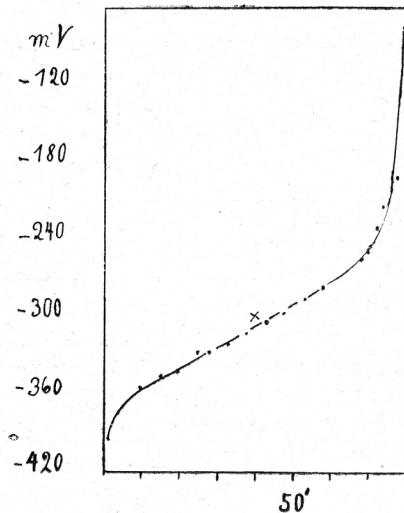


Fig. 1. Der photographische Entwickler Titan(III)-Oxalat nach Rzymkowski, an der Luft oxydiert. Abscisse: Zeit in Minuten, Ordinate: Potential, in Millivolt gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode.

Dauer des Verweilens an Luft in Minuten	Potential in mV	Farbe der Lösung
1	— 394	dunkelrotbraun
5	— 360	
10	— 354	
15	— 346	
20	— 343	
25	— 329	rotbraun
28	— 329	
33	— 320	hellbraun
38	— 311	
43	— 305	
48	— 296	
53	— 286	lichtbraun
58	— 278	
63	— 274	
68	— 254	
70	— 248	hellgelb
72	— 216	
74	— 216	noch eben gelb
77	— 191	
79	— 74	fast farblos
80	+ 56	völlig farblos

Die Kurve im Diagramm hat die für ein Redoxsystem typische S-Form. Der Wendepunkt liegt bei etwa  $-300$  mV. Das Redox Potential  $E_{H_1}$  beträgt mithin etwa  $-0,05$  Volt, bezogen auf die Normal- $H_2$ -Elektrode. Dieser Wert gilt für ein  $p_H = 1$ , nur bei diesem  $p_H$  weist der Titan-Oxalat-Entwickler brauchbare photographische Eigenschaften auf. Keiner der bisher bekannten photographischen Entwickler liegt mit seinem Potential dem der  $H_2$ -Elektrode so nahe wie Titan-Oxalat.

Die Kurve zeigt gleichzeitig an, um wieviel Elektronen die R-Form des Entwicklers sich von seiner O-Form unterscheidet. Da das Index-Potential (der Unterschied des Potentials bei 50% und bei 25% (oder 75%) ca.  $0,033$  Volt beträgt (theoretisch  $0,029$  V.), kann die Elektronenzahl füglich mit 1 angenommen werden. (Siehe obige Gleichung).

7) Diethelm und Foerster fanden das Redoxpotential  $E_{H_0}$  von  $Ti^{++++}/Ti^{+++}$  in 4 n-Schwefelsäure zu  $+0,056$  Volt, bezogen auf die Normal- $H_2$ -Elektrode. Z. physikal. Chem., **62**, 129, (1908).

Für die Gleichung  $Ti^{++++} + H_2O = TiO^{++} + 2H^+ + E^-$  findet sich übrigens in der Literatur noch der Wert:  $+0,04$  Volt.

Zur sensitometrischen Ermittlung der photographischen Eigenschaften des Titan(III)-Oxalat-Entwicklers, im folgenden kurz »Titan-Entwickler« genannt, wurden einige, unter konstanten Bedingungen belichtete Kopien 9×12 eines Graukeiles der Konstante 0,5 in die trockene Entwicklerschale gelegt, der frisch bereitete Entwickler daraufgegossen. Unter Bewegung der Schale wurden die Plattenstreifen längere oder kürzere Zeiten im Entwickler belassen, kamen für kurze Zeit in ein Zwischenbad von 1%-iger Salzsäure, wurden anschliessend im sauren Fixierbad fixiert und ordnungsgemäss gewässert. Nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur wurden die Streifen im Densographen nach Goldberg mit dem Messkeil der Konstante 0,5 ausgemessen, wobei die Messreihe unmittelbar zur Schwärzungskurve führt. An dieser wurden die Schleier- und  $\gamma$ -Werte ermittelt. Um den Einfluss des Entwicklers auf die Empfindlichkeit der entwickelten Emulsionen zu studieren, wurde die Inertia  $i$  an dem Punkt der Abszisse ermittelt, wo der verlängerte geradlinige Teil der Schwärzungskurve die Abszisse schneidet. Da das Fusstück der Kurven, der sog. »Durchhang«, bei den hauptsächlich verwendeten Schichten, nämlich Agfa-Diapositiv-Platten normal, sehr kurz ist, kann man ziemlich genau Rückschlüsse ziehen, wie weit der Titan-Entwickler die Empfindlichkeit bzw. Schwelle der Schichten beeinflusst.

Tabelle 1

Zusammensetzung zweier in der Technik häufig gebrauchter  
Metol-Hydrochinon-Entwickler

Bestandteile des Entwicklers	Kodak D 16	Agfa 21, 1 : 1	
Metol	0,3	0,45	g
wasserfreies Na-sulfit	37,0	13	g
Hydrochinon	6	3,3	g
wasserfreie Soda	19	16	g
Bromkalium	0,9	0,45	g
Kaliummetabisulfit	1,5	2,4	g
Citronensäure	0,75	—	g
mit Wasser auffüllen auf	1000	1000	ccm

Kodak D 16 hat ein  $p_H = 9$  und ein Potential =  $-0,295$  Volt gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode. Siehe: M e e s, The Theory of the Photographic Process, The Macmillan Company, New York 1945. S. 499.

Zum Vergleich wurden zwei Metol-Hydrochinon-Entwickler herangezogen, wie sie in der Technik wegen ihrer Ausgiebigkeit häufig für Positiv-Emulsionen verwendet werden, nämlich die Formeln Kodak D 16 und Agfa 21, im Verhältnis

1 : 1 verdünnt. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben, ihre photographischen Eigenschaften in Tabelle 2.

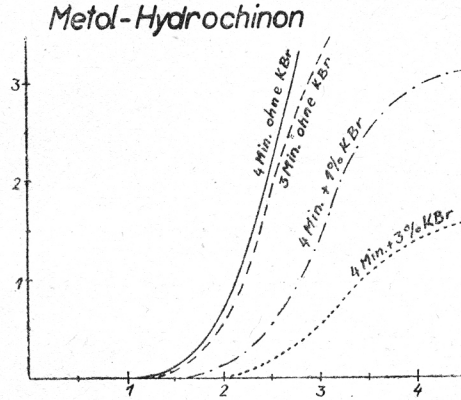


Fig. 2. Densographendiagramm: Abscisse:  $\log i \times t$ , Ordinate: Dichte. Gradationskurven eines Metol-Hydrochinon-Entwicklers (Agfa 21, 1:1) bei 20° für 3 und 4' Entwicklungszeit und verschiedenen Gehalt an g KBr pro 100 ccm bei 4' Entwicklungszeit. Platte: Agfa-Diapositivplatte normal, Emulsions No. M 3040.

Tabelle 2

Wirkung steigender KBr-Mengen auf  $i$  und  $\gamma$  (Kodak D 16 und Agfa 21, 1 : 1. Agfa-Diapositivplatte Normal, Emulsions - Nummer M 3036 bzw. 3040)

No.	Entwickler	KBr <sup>1)</sup>	t	$\gamma$ bei		i <sup>2)</sup>	Schleier <sup>3)</sup>
				3'	4'		
1	Kodak D 16	—	18°	1,88	2,61	2,05	0,02
2	"	1,0			0,31	3,0	0,00
3	"	3,0	19°		0,10	4,0	0,00
4	Agfa 21,1 : 1 <sup>5)</sup>	—		2,35 <sup>3)</sup>	2,74 <sup>3)</sup>	1,9 <sup>4)</sup>	0,02
5	"	1,0	20°		2,25	2,35	0,00
6	"	3,0			1,0	2,5	0,00

<sup>1)</sup> Zusätzlich zugesetzte Mengen KBr in g/100 ccm

<sup>2)</sup>  $i$  und Schleier bei 4' Entwicklungszeit

<sup>3)</sup> Mittelwert aus mehreren Messungen

<sup>4)</sup> Genauigkeit der Messung  $\pm 0,1$

<sup>5)</sup> Siehe Figur 2

Es folgen die tabellarisch zusammengestellten Versuchsergebnisse. Jeweils am Kopf der Tabellen findet sich der Hinweis, ob der Titan-Entwickler ohne oder mit Zusätzen verwendet wurde. In den einzelnen Kolonnen sind die Bestandteile des

Tabelle 3

Wirkung der Veränderung der Zusammensetzung auf die Eigenschaften  
des farbstofffreien Titan(III)-Oxalat-Entwicklers

No.	Bestandt. d. Entwickl.				t	γ bei					bei 4'		Bemerkungen:
	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1:4	KBr 1:10	H <sub>2</sub> O	TiCl <sub>3</sub>		2'	3'	4'	5'	i	Schleier		
1	8	—	47	3	21 <sup>0</sup>	1,33	1,89	2,14	2,36	1,5	0,32	TiCl <sub>3</sub> eisenfrei	} Rotschleier
2	8	—	47	3	21 <sup>0</sup>	1,15	1,54	1,88	2,20	1,5	0,30	TiCl <sub>3</sub> eisenhaltig	
3	8	—	47	3	21 <sup>0</sup>	—	1,51	1,80	—	1,5	0,45	"	
4	1	1	53	3	20 <sup>0</sup>	—	—	—	—	—	0,0	kein Ent- wicklungseffekt	
5	4	1	50	3	20 <sup>0</sup>	—	0,16	0,19	—	—	0,0	sehr schwache Entwicklung	
6	8	1	46	3	18 <sup>0</sup>	—	1,54	1,85	—	1,9	0,02	siehe Figur 3. kein Rotschleier	
7	8	1	46	3	19 <sup>0</sup>	—	1,43	1,66	—	2,0	0,03	andre Em. No. kein Rotschleier	
8	8	1	46	3	19 <sup>0</sup>	—	1,54	1,73	—	1,9	0,04	Em. No. wie bei No. 7	
9	24	1	36	3	16 <sup>0</sup>	—	1,54	1,70	—	1,5	0,4	—	
10	54	1	—	3	16 <sup>0</sup>	—	0,84	0,87	—	—	0,3	—	
11	13	—	82	5	19 <sup>0</sup>	—	1,89	2,14	—	1,55	0,2	Gelbschleier	
12	13	—	82	5	19 <sup>0</sup>	—	—	2,05	—	1,6	0,15	"	
13	13	—	82	5	16 <sup>0</sup>	—	—	1,80	—	1,7	0,02	30 Min. gealtert	
14	13	—	82	5	15 <sup>0</sup>	—	—	0,78	—	2,0	0,02	60 Min. gealtert	
15	13	—	82	5	15 <sup>0</sup>	—	—	0,27	—	2,7	0,02	90 Min. gealtert	
16	13	2	80	5	20 <sup>0</sup>	1,28	1,45	—	—	1,8	0,0	PH = 1,2. Potential -410 bis -415 V+)	
17	13	2	80	5	18 <sup>0</sup>	—	1,54	1,60	—	—	0,02	Zwischenbad: 1% ige Essig- säure	
18	13	2	80	5	18 <sup>0</sup>	—	1,48	1,73	—	1,7	0,0	fabrikfrische TiCl <sub>3</sub> -Lösung	
19	**)	2	93	5	20 <sup>0</sup>	—	1,96	2,15	—	2,0	0,08	—	
20	13	10	72	5	20 <sup>0</sup>	—	1,73	2,25	—	—	0,05	—	

\*) bezogen auf die gesättigte Kalomel Elektrode.

\*\*\*) statt Kaliumoxalat hier: 2,5 g Ammonoxalat

Entwicklers aufgezählt, seine Temperatur  $t$  vermerkt, die  $\gamma$ -Werte bei den verschiedenen Entwicklungszeiten angegeben, die Inertia  $i$  und der Schleier (zumeist für eine Entwicklungszeit von 4') aufgeführt. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit des  $\gamma$ , des Schleiers und von  $i$  von der jeweiligen Zusammensetzung des Entwicklers. Einige Schwärzungskurven zeigen Figuren 2 bis 7.

Der Titan-Entwickler (Tab. 3, No. 6) erreicht betr.  $i$  und in der Steilheit der Gradationskurve nicht den Metol-Hydrochinon-Entwickler (Fig. 2 und 3). Während dieser zum Typ der Rapid- oder Oberflächen-Entwickler zählt, muss die Titan-Lösung zu den Tiefenentwicklern gerechnet werden, insbesondere was ihre Abstimmbarkeit durch KBr anlangt (No 1, 6, 20). Ohne KBr schleiert Titan und zwar zeigt der Entwickler keinen Grau-, sondern einen Rot- oder Gelb-Schleier. (No. 1—3, 11,

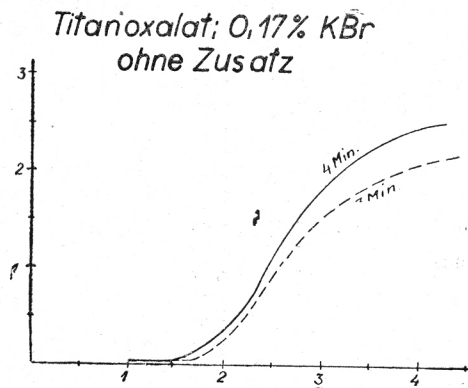


Fig. 3. Densographen-Diagramm: Gradationskurven eines ca. 0,04-molaren Titan(III)-Oxalat-Entwicklers bei 18° und den Entwicklungszeiten 3 und 4'.

12). Variiert man die Mengen Kaliumoxalat (No. 3, 5, 8—11), so bleibt bei geringen Mengen (No. 4) ein Entwicklungseffekt aus, bei sehr reichlichem Zusatz (No. 9, 10), nimmt der Schleier sehr stark zu, während gleichzeitig die  $\gamma$ -Werte abnehmen. Der Titan-Entwickler ist also im Gegensatz zu allen anderen bekannten Entwicklern selbst gegen kleine Änderungen des  $p_H$ -Wertes sehr empfindlich. Lässt man Titan-Entwickler »altern«, so nimmt rasch ihre Entwicklungskraft ab (No. 12—15). Man kann mit jedem Ansatz nur jeweils ein Platte entwickeln. Bei No. 16 ist das kurz nach dem Mischen gemessene Potential gegen die ges. Kalomel-Elektrode vermerkt, der  $p_H$ -Wert, kommt



der luftoxydierten Lösung zu. Die Entwickler wurden mit den verschiedenen Fabrikaten an Titantrichloridlösung angesetzt, so z. B. von Merck; Dr. Theodor Schuchardt, Görlitz. Auch

Tabelle 4

Wirkung eines Zusatzes auf die Eigenschaften eines Titan-Entwicklers  
(geordnet nach  $\gamma$ -Werten bei 3' Entwicklungszeit)

Zusammensetzung des Entwicklers: 13 ccm Kaliumoxalat 1 : 4  
2 ccm KBr-Lösung 1 : 10  
20 ccm Farbstoff-Lösung 1 : 2000  
Temperatur: 20° C. 60 ccm dest. Wasser  
5 ccm Titantrichlorid-lösung.

No.	Farbstoff bezw. sonstiger Zusatz	$\gamma$ bei			Bemerkungen:
		2'	3'	4'	
1	H <sub>2</sub> O	1,28	1,50	1,60	Verschleierung d. Prüflings Verzögerung d. Entwicklung wenig löslich im Entwickler
2	Thioharnstoff	—	—	—	
3	Säuregrün	0,31	0,65	—	
4	Akridinorange	1,04	1,11	—	schleiert etwas oxyd. Lösung schwach rötlich
5	Benzidin	—	1,33	1,80	
6	Chromotropsäure	0,87	1,38	—	
7	Na. Indigotetrasulfon.	1,15	1,48	—	
8	Amidol	—	1,60	1,88	
9	Alizarin gelb GG	1,00	1,60	—	
10	$\alpha$ -Nitroso $\beta$ -Naphthol	1,23	1,60	—	
11	kolloides Kupfer	0,97	1,66	—	
12	Alizarin-3-sulfos. Na	1,43	1,66	—	
13	Kupferron	1,24	1,66	—	
14	Viktoriablau	1,04	1,66	—	
15	Di-Lsg. nach Wurster	1,48	1,80	—	
16	o. Phenylendiamin-HCl	1,15	1,80	—	
17	0,3 g. Hydrazin-HCl	—	1,80	2,48	
18	Janusgrün	1,48	1,88	—	
19	Tetra-Lsg. n. Wurster	1,48	1,88	—	
20	Metol	1,24	1,88	—	
21	p-Phenylendiamin	1,38	1,88	—	
22	8-Oxyorthochinolin	1,34	1,88	—	
23	Chrysoidin A	1,33	1,88	—	
24	Metanilgelb	1,38	1,96	—	
25	Pinakrytolgelb	—	2,05	2,30	Aufrichtung des Endstückes der Grada- tionskurve.
26	Neutralrot	—	2,05	2,47	
27	Pinakrytolgrün	1,54	2,05	—	
28	Rhodamin B	1,38	2,05	—	
29	Methylenblau	1,66	2,05	—	
30	Methylviolett	—	2,25	2,90	
31	Auramin	—	2,36	2,75	
32	Phosphin extra	1,48	2,36	—	

No. 15 und No. 19 sind die Dr. C. Wurster's Reagentien für Oxydation und Reduktion, bezogen von Dr-Theodor Schuchardt, Görlitz. No. 29 schleiert auffälligerweise nicht.

wurden eisenfreie und gewöhnliche Qualitäten benutzt. Es zeigten sich keine nennenswerten Unterschiede in den Ergebnissen (Tab. 1, No. 1, 2, 18; Tab. 6, No. 3, 4; Tab. 7, No. 7—9).

In einer zweiten Versuchsreihe wurden dem Titan-Entwickler eine Reihe Substanzen, hauptsächlich organische Farbstoffe und Redox-systeme zugegeben und die Ergebnisse in Tabelle 4 zusammengestellt, die nach  $\gamma$ -Werten geordnet ist. Sie zeigt Zusätze, welche wie Thioharnstoff zu einer völligen Verschleierung führen, dann solche wie Säuregrün und Akrädin-

Tabelle 5

Wirkung der Veränderung der Zusammensetzung auf die Eigenschaften eines mit einem Farbstoff versetzten Titan(III)-Oxalat-Entwicklers

No.	Bestandteile des Entwicklers in ccm					$t$ °C	$\gamma$ bei		bei 4'		Bemerkungen:
	$K_2C_2O_4$ 1:4	KBr 1:10	Farbstoff	H <sub>2</sub> O	TiCl <sub>3</sub>		3'	4'	i	Schleier	
A) Methylviolett 1:2000											
1	13	—	20	62	5	20	2,15	2,9	1,7	0,3	*) } $\gamma$ bei 5': 3,48 } i bei 5': 1,75
2	13	2	20	60	5	20	2,25	2,9	1,85	0,0	
3	13	2	80	—	5	20	2,19	2,9	1,7	0,12	
*) oxydierte Lösung farblos mit kaum erkennbaren Stich ins Violette.											
B) Pinakryptolgrün 1:5000											
1	8	—	46	1	3	19	1,96	2,25	1,55	0,22	Zweifarbenschleier
2	8	1	2	44	3	21	1,60	1,88	1,8	0,06	
3	8	1	2	44	3	19	1,54	2,05	1,8	0,06	} Gelatine farblos
4	8	1	5	39	3	19	1,48	1,96	1,7	0,1	
5	8	1	23	23	3	19	1,24	1,56	1,7	0,04	*)
6	8	1	46	—	3	18,5	1,96	2,15	1,7	0,06	
7	8	1	52	—	3	18,5	0,25	0,29	1,8	0,15	
*) $\gamma$ bei 5': 2,36, bei 10': 3,0 (Gelatine nicht ganz farblos)											
C) Neutralrot 1:2000											
1	13	—	20	62	5	18	1,96	2,05	1,4	0,38	} bester Ansatz } 1) } *) } **)
2	13	2	20	20	5	18	2,05	2,74	1,55	0,14	
3	13	5	20	57	5	18	1,92	3,07	1,65	0,10	
4	8	5	20	20	5	19	2,05	2,48	1,6	0,10	
5	13	10	20	52	5	18,5	1,88	2,25	1,62	0,12	
6	13	20	20	32	5	19	1,43	2,15	1,7	0,14	
7	13	50	20	12	5	19	0,87	1,33	1,6	0,24	
8	13	5	2	75	5	20	1,88	2,05	1,9	0,01	
9	13	2	2	78	5	20	2,05	2,83	1,9	0,01	
*) trotz zunehmendem Gehalt an KBr kein Verlust an i											
**) Neutralrot in 60%-igem Alkohol angesetzt. Gelatine farblos											
1) Gelatine bei diesem Versuchen schwach rosa angefärbt.											

orange, welche die Entwicklung verzögern, und eine grosse Reihe Verbindungen, welche  $\gamma$  kaum beeinflussen. Oberhalb  $\gamma = 2,0$  (bei einer Entwicklungszeit von 3') folgen einige Farbstoffe, welche den Entwicklungsgang beschleunigen. Sie richten vor allem das Endstück der Gradationskurve auf. Diese Verbindungen sind neben Redoxsystemen hauptsächlich in der Photographie benutzte Desensibilisatoren und Stabilisatoren, wobei auffällt, dass das sonst zu so grossen Schleiern führende Methylblau beim Titan-Entwickler nicht schleiert. Weiterhin untersucht, aber in der Tabelle nicht aufgeführt, wurden Silbersalz (Anthrachinon-2-sulfosaures Na), 1-Cystin, Malachitgrün, Acridingelb, Methylgrün, Chinin, Rhodamin BG, Gallophenin, die aber zu keiner wesentlichen Steigerung des Entwicklungseffektes führten, während Safranin T, Toluylblau und Rosindulin 2 G dies tun, aber die Gelatine der photographischen Schichten anfärben bzw. schleiern. o- und p-Phenylendiamin, Amidol, Metol beschleunigen nicht, während die beiden letzten dies beim Hydrochinon bekanntermassen tun. Allerdings weist der Hydrochinon-Entwickler ein  $p_H = \text{ca. } 10$  auf, während der Titan-Entwickler bei  $p_H = 1$  arbeitet. Vielleicht hängt damit auch zusammen, dass die meisten Verbindungen der Tabelle 4 im Titanentwickler unbelichtete Stellen nicht verschleiern, während sie in alkalischen Entwicklern schleierbildend wirken.

Tabelle 5 zeigt den Einfluss des  $p_H$ -Indikators Methylviolett, des Desensibilisators Pinakryptolgrün und des Redox-Indikators Neutralrot ( $r_H = 2-4$ ). Die mit Methylviolett versetzte, an Luft völlig oxydierte Lösung des Entwicklers ist farblos mit kaum erkennbarem Stich ins Violette. Dieser für den  $p_H$ -Bereich 0,1 — 3,2 geeignete Indikator war ursprünglich zur Ermittlung des  $p_H$ -Wertes dem frisch gemischten Entwickler zugesetzt worden. Dabei wurde durch Zufall gefunden, dass der Indikator die Entwicklung beschleunigt, was mit der Anlass zur Untersuchung weiterer Zusätze gab. Pinakryptolgrün und Neutralrot färben die Gelatine an, zeigen aber gute, beschleunigende Eigenschaften. Ein Zusammenhang zwischen  $\gamma$  und der Farbstoffkonzentration scheint zu bestehen, wenn er auch nicht immer eindeutig zu Tage tritt. Beim Neutralrot tritt eine bisher nicht beobachtete »Schwellenfestigkeit« ein (No. 4—7), d. h. trotz steigender Konzentration an KBr tritt keine Verlagerung von  $i$  ein, selbst bei so hohen Konzentrationen wie 50 g KBr/l. Man vergleiche dazu die Beeinflussung der Metol-Hydrochinon-Entwickler durch KBr (Tabelle 2), die bereits bei 10 und 20 g KBr/l bedeutende Verluste an  $i$  erleiden. Allerdings

geht bei hoher Konzentration von KBr im Neutralrot-Titan-Entwickler  $\gamma$  zurück (Tabelle 5, No. 7).

Pinakrytolgelb (Tabelle 6) und Auramin (Tabelle 7) färben Gelatineschichten nicht an. Während man bei Pina- (kryptol-) gelb trotz hoher Dosen an KBr einen, wenn auch sehr geringen Schleier nicht ganz vermeiden kann, liefert Auramin in dieser Hinsicht tadelose Prüflinge ohne jeden Schleier.

Tabelle 6

Wirkung der Veränderung der Zusammensetzung auf die Eigenschaften eines mit Pinakrytolgelb versetzten Titan(III)-Oxalat-Entwicklers

No.	Bestandteile d. Entw. in ccm					t °C	$\gamma$ bei		bei 4'		Bemerkungen
	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1:4	KBr 1:10	Pinagelb 1:2000	H <sub>2</sub> O	TiCl <sub>3</sub>		3'	4'	i	Schleier	
1	8	1	2	44	3	20 <sup>0</sup>	1,43	1,60	1,6	0,06	
2	8	1	5	39	3	19 <sup>0</sup>	1,80	2,05	1,65	0,06	
3	8	1	10	28	3	20 <sup>0</sup>	1,88	2,36	1,6	0,05	siehe Fig. 5. $\gamma$ bei 5': 2,70
4	8	1	10	28	3	20 <sup>0</sup>	2,15	2,48	1,5	0,05	TiCl <sub>3</sub> anderer Herkunft $\gamma$ bei 5': 2,60
5	8	1	23	23	3	19 <sup>0</sup>	2,14	2,20	1,7	0,06	
6	8	1	46	—	3	19 <sup>0</sup>	2,20	2,36	1,65	0,06	Gelatine farblos*)
7	9	2	20	64	5	20 <sup>0</sup>	2,05	2,36	1,65	0,01	pH = 0,96: Potential: - 378 mV**) Grauschleier
8	13	—	20	62	5	19 <sup>0</sup>	1,66	1,88	1,35	0,38	
9	13	1	20	61	5	19 <sup>0</sup>	1,80	2,05	1,5	0,10	
10	13	2	20	60	5	20 <sup>0</sup>	2,05	2,25	1,5	0,06	
11	13	5	20	57	5	19 <sup>0</sup>	1,48	1,88	1,5	0,06	siehe Fig. 4.
12	13	10	20	52	5	20 <sup>0</sup>	2,60	2,60	1,7	0,06	siehe Fig. 4.
13	13	10	10	62	5	20 <sup>0</sup>	1,88	1,96	1,7	0,05	
14	13	30	20	32	5	20 <sup>0</sup>	2,48	3,08	1,8	0,04	siehe Fig. 4.
15	11	2	20	62	5	20 <sup>0</sup>	1,73	2,05	1,6	0,03	
16	13	2	20	60	5	20 <sup>0</sup>	1,85	2,36	1,55	0,05	
17	15	2	20	58	5	19 <sup>0</sup>	2,25	2,50	1,4	0,15	
18	16	2	20	55	6	19 <sup>0</sup>	1,80	2,36	1,75	0,02	enthielt noch 1 ccm Milchsäure
19	16	2	20	55	6	20 <sup>0</sup>	0,90	0,90		2,4	enthielt noch 1 ccm milchsaures Kalium
20	Vorbad: Pinagelb-Lsg. 1:2000, 2', Entwickler wie folgt:										
	13	10		72	5	19 <sup>0</sup>	1,80	2,15	1,9	0,03	vorzeitiges Abbiegen der Endstücke der Gradationskurve.

\*) in der oxydierten Lösung fällt Farbstoff aus.

\*\*) Potential der völlig oxydierten Lösung:

+ 325 mV, bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode.

Lässt man im Ansatz mit Pinagelb KBr weg (Tab. 6, No 8), so resultiert ein Grauschleier. Steigert man die Mengen des Farbstoffs, so tritt bis zu einer gewissen Grenze eine Verbes-

*Pinakryptolgelb-Titanoxalat je 4 Min.*

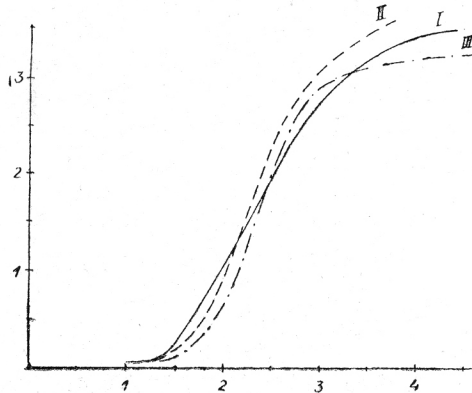


Fig. 4. Densographen-Diagramm: Gradationskurven eines mit Pinakryptolgelb 1 : 2000 versetzten Titan(III)-Oxalat-Entwicklers bei derselben Entwicklungszeit (4'), aber verschiedenem Gehalt an KBr. Temp. 20°

I = 0,5% KBr, II = 1% KBr, III = 3% KBr

*Pinakryptolgelb-Titanoxalat  
Entwickler 0,2% KBr*

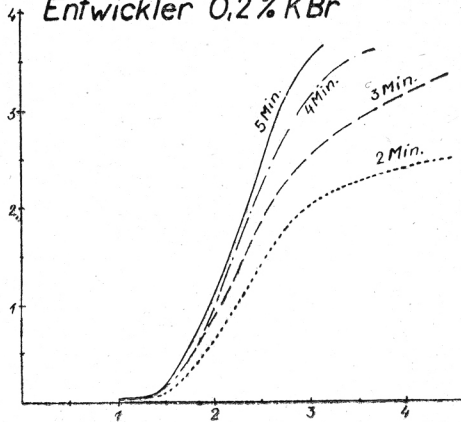


Fig. 5. Densographen-Diagramm: Gradationskurven eines mit Pinakryptolgelb 1 : 2000 versetzten Titan(III)-Oxalat-Entwicklers bei 20° und verschiedenen Entwicklungszeiten (2, 3, 4 und 5').

Tabelle 7

Wirkung der Veränderung der Zusammensetzung eines mit  
Auramin kombinierten Titan (III)-Oxalat-Entwicklers

No.	Bestandteile des Entwicklers in ccm					H <sub>2</sub> O	TiCl <sub>3</sub>	t °C	γ bei				bei 4'		bei 5'		Bemerkungen:		
	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1:4	KBr 1:10	Auramin 1:2000	Sonstige Zusätze	3'				4'	5'	10'	i	Schleier	i	Schleier				
1	13	2	2		78	5	20 <sup>0</sup>	1,96	2,36			1,7	0,00			oxydierte Lösung farblos			
2	13	2	20		70	5	20 <sup>0</sup>	2,08	2,14			1,65	0,02			oxydierte Lösung kaum gelb			
3	13	2	20		60	5	20 <sup>0</sup>	2,36	2,61			1,8	0,00			siehe "Fig. 6. " " "			
4	13	2	20		60	5	20 <sup>0</sup>	2,05	2,61	2,75		1,65	0,00	1,65	0,00	oxydierte Lösung hellgelb]			
5	13	2	20	10 ccm Azeton	50	5	20 <sup>0</sup>	1,96	2,25			1,5	0,10						
6	13	2	20*)		60	5	20 <sup>0</sup>			2,90	4,65			1,85	0,02				
7	Je 95 ccm folgender Vorratslösung: 500 cm dest. Wasser, 1,0 g KBr 17 g K-Oxalat, 100 ccm Auramin- lösung 1:2000				5	5	18,5	1,96	2,11			1,65	0,02						
8					5	5	20 <sup>0</sup>	1,73	2,15	2,75			1,8	0,00	1,85	0,02			TiCl <sub>3</sub> -Lösung anderer Herkunft
9					5	5	20 <sup>0</sup>	2,18	2,36				1,6	0,02					TiCl <sub>3</sub> Lösung wie bei No. 7.
10	13	2	80		—	5	20 <sup>0</sup>			3,08	3,73			1,75	0,06	nach Abschwächen: gelbes Restbild			
11	13	10	71	1 ccm KJ-lsg, 1:100	—	5	19 <sup>0</sup>			3,49	4,01			1,9	0,00	i wird durch KJ erniedrigt			
12	15	50	30*)		—	5	20 <sup>0</sup>		1,07	1,28		2,3	0,02	2,2	0,03	Silberniederschlag braun, ver- mutlich feinkörnig			
13	13	10	72			5	20 <sup>0</sup>			4,01	4,71			1,65	0,1	nach Abschwächen: schönes, gelbes Restbild			
14	—	2	2	2,5 g Ammnoxalat	91	5	20 <sup>0</sup>	2,05	2,36			1,8	0,03						
15	Vorbad: Auramin-Lösung 1:10000, 2 Min., Entwickler wie folgt:																		
	13	2	—		80	5	20 <sup>0</sup>	1,24	1,20			—	2,3			völlige Verschleierung der Prüf- linge			
16	Vorbad: Auramin 1:20000, 2', ders Entw.						18 <sup>0</sup>	—	—			—	2,4			völlige Verschleierung der Prüf- linge			
17	Vorbad: 2 ccm Auramin 1:2000, 2 ccm KBr 1:10, 96 ccm H <sub>2</sub> O Entwickler wie bei No. 15						19 <sup>0</sup>	1,00	1,28			1,7	0,06						

\*) Auramin 1:2000 in 10%-igem Azeton

serung von  $\gamma$  ein. (No 1—6). Die elektrometrisch gewonnenen Resultate dieses Entwicklers sind bei No. 7 vermerkt. Die Unempfindlichkeit gegen KBr. ist aus No. 11, 12, 14 sowie Figur 4 zu ersehen, während Fig. 5. eine mit dem Pinagelb-Titan-Entwickler (Tab. 6, No. 3) erhaltenen Kurvenschar zeigt. Dass auch die mit diesem Desensibilisator versehenen Titan-Entwickler  $p_H$ -abhängig sind, ergibt sich aus einem Vergleich der No. 15—20 derselben Tabelle. Macht man die Titan-Lösung durch Zugabe von milchsaurem Kalium alkalischer, so resultiert ein sehr hoher Schleier, aber minimales  $\gamma$  (No. 18). Durch Ansäuern mit Milchsäure wird der Schleier auf sein normales Mass zurückgedrängt (No. 19). Ändert man  $p_H$  in kleinen Grenzen durch minimale Änderungen des Zusatzes von Kaliumoxalat (No. 15—17), so ist der Einfluss des  $p_H$  auf  $\gamma$ ,  $i$  und Schleier zu erkennen. Versucht man den Titan-Entwickler dadurch zu beeinflussen, dass man ihm nicht unmittelbar Pina-Gelb zusetzt, sondern dieses in einem Vorbad von ca.  $q'$ —Dauer auf die zu entwickelnde Schicht einwirken lässt, so resultieren trotz reichlicher Zugabe von KBr zum Entwickler nicht so hohe  $\gamma$ -Werte, vor allem aber biegen die Endstücke der Gradationskurven vorzeitig nach der Abscisse zu ab.

Der beste mit Auramin erzielte Ansatz eines Titan-Entwicklers zeigt Fig. 6 sowie No. 4 der Tab. 7. Der Entwickler

*Auramin-Titan-Oxalat  
Entwickler 0,2% KBr*

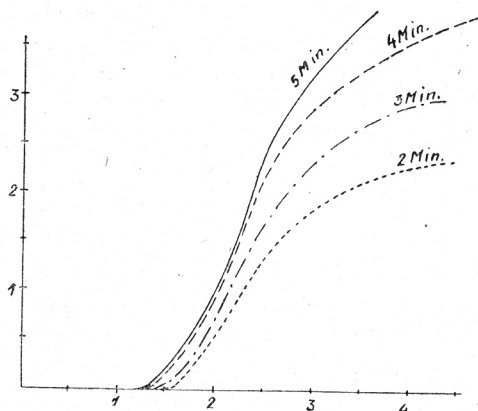


Fig. 6. Densographen-Diagramm: Gradationskurven eines mit Auramin 1 : 2000 versetzten Titan(III)-Oxalat-Entwicklers bei 20° und verschiedenen Entwicklungszeiten (2, 3, 4 und 5')

arbeitet völlig schleierfrei, gibt hervorragende  $\gamma$ -Werte; seine charakteristischen Kurven ähneln völlig denen des Metol-Hydrochinons, wenn sie auch in den Dichten über 3 etwas abbiegen, was für die Praxis belanglos ist. Bei Entwicklungszeiten von 5 und 10' resultieren  $\gamma$ -Werte über 4 (No. 6, 11, 13). Dann ist der Auramin-Titan-Entwickler zu den hart arbeitenden Entwicklern zu rechnen; allerdings ist diese Wirkung durch Wahl einer verhältnismässig hohen Farbstoffkonzentration erreicht worden.

Auch gegen hohe Konzentrationen von KBr ist dieser Entwicklertyp »schwollenfest«, wie ein Vergleich der Inertia  $i$  bei No. 10 und 13 zeigt. Bei sehr hohen Gaben von KBr (No. 12) tritt vermutlich eine Art lösende Wirkung durch KBr ein, indem sich  $i$  und  $\gamma$  bedeutend erniedrigen, das Silberkorn aber braun ausfällt, was ein Hinweis auf Feinkornentwicklung sein könnte. Durch KJ wird  $\gamma$  erhöht, aber gleichzeitig  $i$  erniedrigt (No. 11). Ersetzt man Kalium- durch Ammon-Oxalat (No. 14), so tritt eher eine Verschlechterung als eine Verbesserung der entwickelnden Eigenschaften ein. Azeton bis zu 10% im Entwickler (No. 5, 6, 10) stört nicht, während Alkohol das braune Titansesquioxalat ausfällt. Auramin als Vorbad, selbst in einer Verdünnung 1 : 200 000 (No. 16) führt zu einer totalen Verschleierung der Platte, erst bei hohem Zusatz von KBr zum Vorbad (No. 17), resultiert eine einigermaßen brauchbare Entwicklung, die aber in ihren Ergebnissen nicht an die Entwickler heranreicht, die das Auramin unmittelbar als Zusatz enthalten.

Bei den hervorragenden Eigenschaften eines mit Auramin kombinierten Titan-Oxalat-Entwicklers erscheint es angezeigt, eine Formel für denselben anzugeben, die es gestattet, ihn aus nur zwei Lösungen anzusetzen:

Vorratslösung I: handelsübliche Titantrichlorid-Lösung

Vorratslösung II: ca. 700 ccm destilliertes Wasser

28 g Kaliumoxalat

1,7 g Bromkalium

170 ccm wässrige Auramin-lösung

1 : 2000

ad 1000 ccm mit dest. Wasser auffüllen.

Zum Gebrauch giesst man 5 ccm der Lösung I in 95 ccm der Lösung II.

Das Gemisch ist ca.  $4 \cdot 10^{-2}$  molar an Titan(III)-Oxalat, aber nur  $3,3 \cdot 10^{-4}$  molar an Auramin. In Tabelle 7 (No. 7—9) sind Belegversuche aufgeführt. Die Brauchbarkeit der Formel wurde überdies noch an Negativ-Emulsionen überprüft (Mimosa-Platte und Perutz-Reproduktionsplatte hart).



Tabelle 8

Titan (III)-Oxalat-Entwickler mit Zusätzen zur Erzielung besonders hoher  $\gamma$ -Werte

No.	Bestandteile des Entw. in ccm			Zusätze	TiCl <sub>3</sub>	t °C	$\gamma$ bei				i <sup>1)</sup>	Schleier <sup>2)</sup>
	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1:4	KBr 1:10					5'	10'	15'	30'		
1	13	2		80 ccm Methylviolett 1:2000	5	19	2,75		4,01		1,85	0,36
2	13	10		72 ccm „ „	5	20	3,27 <sup>4)</sup>	4,70			1,6	0,16
3	13	10		72 ccm Auramin 1:2000	5	20	4,01	4,71			1,65	0,15
4	13	10		72 ccm „ „ plus 1 ccm KJ 1:100	5	15	3,49	4,01			1,9	0,00
5 <sup>3)</sup>	13	2		24 ccm Methylviol. 32 ccm Rhodamin 24 ccm Auramin (alle 0,05%/-ig)	5	19	2,90	3,48	4,70	1,8	0,08	
						20						

<sup>1)</sup> höchste erreichbare Schwelle (i)

<sup>2)</sup> Schleier bei diesem i

<sup>3)</sup> siehe Figur 7 (Oxydierte Lösung undurchsichtig violett)

<sup>4)</sup> i bei dieser Entwicklungszeit: 1,6.

Extrem hohe  $\gamma$ -Werte bei genügend lang ausgedehnter Entwicklungszeit gibt der Titan-Entwickler auch mit anderen Farbstoffen (Tab. 8). Methylviolett (No. 2) und Auramin (No. 3) führen hierbei am ehesten zum Ziel. Die mit dem Farbstoffgemisch Methylviolett, Rhodamin und Auramin erzielte Schar charakteristischer Kurven findet man in Fig. 7 (Vergl. No. 5 der Tab. 8). Die Endstücke der Kurven mit den Zeiten 10 und 30' zeigen keinerlei Abbiegungen nach rechts, selbst in den höchsten Dichten nicht.

Schwächt man die mit hohen Farbstoffkonzentrationen und langen Entwicklungszeiten erhaltenen Prüflinge mit dem Abschwächer nach F a r m e r ab, so resultieren Farbstoffbilder von schöner Farbe. So geben Auramin, Phosphin und Rhodamin gelbe, braune und rote Bilder. Es ist also ein, zu einem anorganischen Entwickler zugesetzter Farbstoff bildmässig in der Schicht niedergeschlagen worden. Ueber diese neue Art der »Chromogenen« Entwicklung ist bereits anderweitig berichtet worden.<sup>8)</sup>

<sup>8)</sup> J. R z y m k o w s k i, Photographie, 1948, Heft 3, S. 63—64 (Verlag Wilhelm Knapp, Halle (Saale). D. R. P.-Anmeldung No. R 116309 IVa/57b vom 31. 5. 1943.

Da die eingangs erwähnten Metallkomplexsysteme zur hydrolytischen Spaltung neigen, so entsteht vermutlich beim Entwickeln in der Schicht neben dem Silber noch Metalloxydhydrat. Im Falle des Titanentwicklers würde sich also Titansäure abscheiden, etwa gemäss:  $Ti^{+++} + Ag^+ + 2H_2O = TiO_2 + Ag + 4H^+$ . Titansäure aber wirkt dank ihrer Oberflächenaktivität als Beizmittel für die zugesetzten Farbstoffe.

### Titanoxalat mit Farbstoffgemisch 0,2% KBr

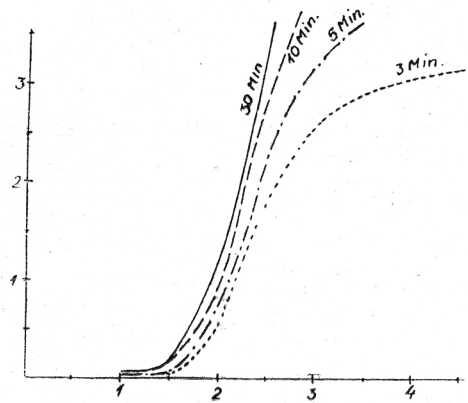


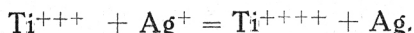
Fig. 7. Densographen-Diagramm: Gradationskurven eines mit einem Farbstoffgemisch (24 ccm Methylviolett, 32 ccm Rhodamin und 24 ccm Auramin 1:2000) versetzten Titan(III)-Oxalat-Entwicklers bei 19–20° (3, 5, 10 und 30')

Hiermit erklärt sich auch, dass der Titan-Entwickler durch gewisse Farbstoffe in seiner Eigenschaft so grundlegend geändert wird. Von Haus aus ein Tiefenentwickler wird er durch die Zusätze zum Oberflächenentwickler, obwohl in beiden Fällen die Lösungen dasselbe Potential aufweisen (Tab. 3, No. 16; Tab. 6, No. 7). Während der zusatzfreie Entwickler streng nach elektrochemischen Gesetzen arbeitet, werden diese durch den Farbstoff in gewisser Hinsicht aufgehoben, indem durch den Farbstoff eine kolloidchemische Beeinflussung des Titan-Entwicklers stattfindet. Es dürfte sich dabei um eine Adsorptionsverdrängung vornehmlich der die Entwicklung retardierenden Bromionen handeln, wofür die beim Neutralrot erzielte »Schwellenfestigkeit« des Titan-Entwicklers ein Hinweis ist. Die adsorptionverdrängende Verbindung braucht dabei nicht farbig zu sein, denn Methylviolett ist bei dem  $p_H$  des Entwicklers

völlig farblos. Es sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, dass Methylviolett als A d s o r p t i o n s - Indikator bei der massanalytischen Bestimmung von  $\text{Ag}^+$  — durch  $\text{Cl}^-$  - Ionen nach H o d a k o w dient. (Z. physikal. Chem., Abt. A, 127, 47 (1927).

### ZUSAMMENFASSUNG.

Der Titan(III)-Oxalat-Entwickler nach J. R z y m k o w s k i ist dank seiner stabilen und farblosen höheren Oxydationsstufe ein für die Erforschung der chemischen Vorgänge bei der photographischen Entwicklung brauchbares Modell. Er wird elektrometrisch und sensitometrisch untersucht. Sein Ansatz erfolgt durch Mischen einer Lösung von Kaliumoxalat mit Titantrichlorid, wobei die Reihenfolge des Mischens zu beachten ist. Der Vorgang bei der Reduktion des latenten Bildes auf Bromsilbergelatine durch die R-Stufe des Redox-systems  $\text{Ti}^{++++}/\text{Ti}^{+++}$ -Oxalat erfolgt nach der Gleichung:



Der Entwickler ist sehr  $p_{\text{H}}$ -empfindlich und arbeitet am besten bei einer  $p_{\text{H}} = 1$ . Er ist ein »Tiefen« — entwickler und kann durch Zusatz von KBr abgestimmt werden. Es wird eine grosse Reihe organischer Verbindungen daraufhin untersucht, wie sie die photographischen Eigenschaften des Entwicklers verändern. Die meisten sind ohne Einfluss, während eine kleine Zahl imstande ist, den Entwicklungsvorgang zu beschleunigen und die Gradationskurve in ihrem Endstück zu versteilern. Geeignet erwiesen sich Methylviolett, Neutralrot, Pinakryptol-Grün und -gelb, sowie vornehmlich Auramin. Der Titan(III)-Oxalat-Entwickler wird durch diese Zusätze zum »Oberflächen«-Entwickler. Die mit Neutralrot oder Pinakryptolgelb versetzten Entwickler werden in ihrem Entwicklungsvermögen durch hohe Konzentrationen von KBr nicht beeinflusst. Ein mit Auramin kombinierter Titanoxalat-Entwickler färbt Gelatine nicht und kommt in seinem Entwicklungsvermögen einem Metol-Hydrochinon-Entwickler gleich. Man setzt ihn aus zwei Vorratslösungen an: 95 ccm der Lösung von 28 g Kaliumoxalat, 1,7 g KBr und 0,085 g Auramin in 1000 ccm Wasser werden mit 5 ccm käuflicher Titantrichlorid-lösung versetzt.

Schwächt man die in Gegenwart von Rhodamin, Phosphin, Auramin etc. entwickelten Schichten ab, so hinterbleiben sog. Restbilder von roter, brauner bzw. gelber Farbe. Bei entsprechender Farbstoffkonzentration und genügend lang ausgedehnter Entwicklung kann man auf diese Weise farbige Bilder bekommen. Ihre Entstehung ist darauf zurückzuführen, dass

beim Entwickeln mit Titanoxalat sich neben dem Silber an den entwickelten Stellen noch farbloses, kolloides Titan-Dioxyd niederschlägt, das durch seine Oberflächenaktivität zur Lackbildung mit dem Farbstoff geeignet ist und ihn somit entsprechend dem Belichtungseindruck festhält.

Diese Lackbildung mit Farbstoffen erklärt auch die kolloid-chemische Beeinflussung des normalen Entwicklungsvorganges, der an und für sich streng nach der elektrochemischen Theorie des Entwicklungsprozesses verlaufen müsste.

Eingegangen am 2. Februar 1949.

## IZVOD

### Titanov (III) oksalat kao fotografski razvijач

J. Rzymkowski

Titanov (III) oksalat kao fotografski razvijач po J. Rzymkowskiom pogodan je, da zbog svoje stabilne i bezbojne više oksidacione stepenice posluži kao model kod ispitivanja kemijskih procesa, koji teku kod fotografskog razvijanja. On se može istražiti i elektrometrijski i senzimetrijski, a pravi se tako, da se pomiješa otopina kalijeva oksalata sa titanovim trihloridom, pri čemu treba paziti, kojim se redom otopine miješaju. Proces redukcije latentne slike na AgBr-želatinskoj ploči pomoću R-stupnja redoks-sistema  $Ti^{++++}/Ti^{+++}$ -oksalat teče prema jednadžbi:  $Ti^{+++} + Ag^+ = Ti^{++++} + Ag$ . Razvijач je veoma osjetljiv na promjene  $p_H$  pa se može najbolje upotrijebiti kod  $p_H = 1$ . Razvijач radi »u dubinu«, a djelovanje mu se može regulirati dodatkom kalijeva bromida.

U radnji ispitan je velik broj organskih spojeva, u koliko oni utječu na fotografske osobine razvijачa. Većina njih nije pokazala nikakova djelovanja. Ima ih međutim i takovih, koji pospješuju razvijanje i koji mogu krivulju gradacije da u njenom posljednjem odsječku učine strmijom. U tu su svrhu prikladni: metilviolet, neutralno crvenilo, pinakriptolno zelenilo i žutilo, pa osobito auramin. Titanov (III) oksalatni razvijач uz dodatak tih boja postaje »površinski« razvijач. Na razvijачe, kojima je dodano neutralnog crvenila ili pinakriptolovog žutila, ne utiče više kalijev bromid, pa ni u velikim koncentracijama. Titanov oksalatni razvijач, kojemu je dodano auramina, ne će više da oboji želatinski sloj, pa po svojoj sposobnosti razvijanja odgovara metilhidrohinonskom razvijачu. Priređuje se iz dvije otopine, koje se čuvaju posebno: 95 cm otopine, koja sadrži 28 g kalijeva oksalata, 1,7 g kalijeva bromida i 0,085 g auramina u 1000 cm vode, te 5 cm kupovne otopine titanova trihlorida.

Oslabe li se u prisuću rodamina, fosfina ili auramina razviti slojevi, ostaju t. zv. »zaostale slike« u crvenoj, smeđoj ili žutoj boji. Odabere li se podesna koncentracija boja i razvijanje vrši dosta dugo, mogu se na taj način polučiti slike u bojama. Njihov postanak može da se protumači na taj način, što se kod razvijanja sa titanovim oksalatom osim srebra na razvijanim mjestima taloži i bezbojan koloidalni titanov dioksid, koji na svojoj površini adsorbira boju i na taj je način fiksira.

Ova adsorpcija boje tumači također, kako na normalan proces razvijanja, koji bi po teoriji morao da teče kao elektrokemijski pojava, utječu i koloidalno-kemijske pojave.

Primljeno 2. veljače 1949.