

Über Fällungs- und Koagulationserscheinungen am Silberbromid*

Von Dozent Dr. Ing. EGON MATIJEVIĆ

Physikalisch-chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität in Zagreb (Kroatien, Jugoslawien)

1. Einleitung

Die Silberhalogenide haben schon seit langem wegen vieler ihrer günstigen Eigenschaften als geeignetes Versuchsmaterial für die Erforschung der Fällungserscheinungen gedient. Außerdem sind diese Salze auch wegen ihrer Anwendung, besonders in der Photographie, sehr interessant.

Es muß jedoch festgestellt werden, daß man eigentlich noch vor kurzer Zeit verhältnismäßig wenig über diese Fällungssysteme sagen konnte. Im allgemeinen sind die Fällungserscheinungen sehr verwickelt. Jedes Fällungssystem stellt ein teilweise eigenartiges, aber immer kompliziertes Problem dar, das systematisch gelöst werden soll. Um ein vollständiges Bild über ein solches System zu gewinnen, muß man schrittweise vorgehen und, ähnlich wie bei einem Mosaik, Stein für Stein in das Bild einbauen.

Obwohl, wie schon erwähnt, die Silberhalogenide, und damit natürlich auch das Silberbromid, günstige Eigenschaften aufweisen, sind diese – wenn auch relativ einfachen Systeme – doch noch immer recht kompliziert.

Es ist uns gelungen, ein ziemlich vollständiges Bild über das Silberbromid-Fällungssystem zu schaffen. Wir verdanken dies

1. der systematischen Untersuchung sämtlicher Fällungserscheinungen, die wir Schritt für Schritt durchgeführt haben,
2. der kinetischen Verfolgung dieser Erscheinungen, und
3. einer klaren Unterscheidung der verschiedenen Fällungserscheinungen bzw. Fällungsexima, die bisher oft verwechselt wurden.

Es sollen hier zuerst die Fällungsvorgänge und nachher die Koagulationserscheinungen am Silberbromid besprochen werden.

* Vortrag, gehalten im Rahmen des photographischen Kolloquiums im Photographischen Institut der ETH Zürich (Vorstand: Prof. Dr. J. EGGER) am 30. Juni 1955. Der Inhalt des Vortrages stellt einen Teil der wissenschaftlichen Thematik des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität in Zagreb dar, die unter Leitung von Professor BOŽO TEŽAK bearbeitet wird. An der Gewinnung der experimentellen Resultate, die in diesem Artikel enthalten sind, waren auch noch folgende Mitarbeiter des Instituts beteiligt: Dr. K.F. SCHULZ, Dr. J. KRATOCHVIL, Dr. J. HERAK, Dipl.-Chem. B. ČERNICKI und Frau Dipl.-Chem. S. KRATOCHVIL. – Mitteilung Nr. 53 aus dem Physikalisch-chemischen Institut.

2. Fällungserscheinungen des Silberbromids

Unter den *Fällungserscheinungen* verstehen wir alle Prozesse, bei welchen heterogene Phasen aus homogenen gebildet werden. Wir sind besonders an der Bildung der Niederschläge aus Elektrolytlösungen interessiert, wobei ganz verschiedene Prozesse auftreten können, wie z. B. die *Kristallisation*, die *Koagulation* und die *Aggregation*.

Zur Charakterisierung eines Fällungssystems dienen uns die sogenannten *typischen Fällungskurven*. Diese erhält man, wenn man die Konzentration der einen Fällungskomponente konstant hält, während die Konzentration der anderen systematisch geändert wird. Solche Fällungskurven unterscheiden sich demzufolge von den von WEIMARNSCHEN Kurven. Aus den typischen Fällungskurven lassen sich dann auch die allgemeinen Fällungsdiagramme gewinnen, die später noch eingehend beschrieben werden.

Die erste Abbildung stellt eine solche typische Fällungskurve des Silberbromids in halbschematischer Weise dar. In der ersten Hälfte ist die Konzentration des Silbernitrats konstant (0,0002-normal), während die Konzentration der Bromwasserstoffsäure von 1,0-normal bis zur Äquivalenz mit Silbernitrat systematisch

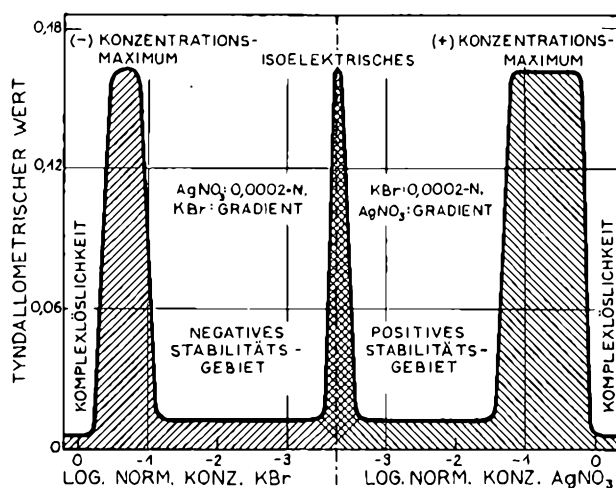


Abb. 1. Die typische Fällungskurve des Silberbromids für das negative und das positive Fällungsgebiet, 10 Minuten nach dem Vermischen der Fällungskomponenten. Halbschematische Darstellung. Man kann die Konzentrationsmaxima, das isoelektrische Maximum, die Stabilitätsgebiete und die Komplexlöslichkeitsgebiete klar unterscheiden. Die Konzentrationen der Fällungskomponenten sind aus der Abbildung zu entnehmen. Grünes Licht

variierte. In der zweiten Hälfte sind die Konzentrationsverhältnisse umgekehrt, so daß die ganze Kurve sowohl das negative als auch das positive Fällungsgebiet des Silberbromids einschließt. Auf der Ordinatenachse sind die Trübungswerte aufgetragen, welche mittels eines Zeißchen Trübungsmessers in Verbindung mit dem Pulfrich-Photometer bestimmt wurden. Man kann leicht zwei ausgeprägte Maxima unterscheiden. Das erste Maximum ist das sogenannte Konzentrationsmaximum, während das zweite Maximum das isoelektrische ist¹. Die Minima auf der Seite der hohen Konzentrationen werden durch die Komplexlöslichkeit der Silberhalogenide im Überschuß einer Fällungskomponente verursacht, während die inneren Minima (zwischen dem Konzentrations- und dem isoelektrischen Maximum) die Stabilitätsbereiche der konstitutiven Ionen aufweisen.

Wenn die Konzentration der fällungsbestimmenden Komponente niedriger wird und in der Nähe der Ionenlöslichkeitsgrenze liegt, zeigen sich Fällungsmaxima, deren Ursache in der Bildung kristallinischer Niederschläge zu suchen ist (Abb. 2). Diese Maxima sind anderer Natur als die obenerwähnten; sie bilden die Grenze mit dem Gebiete der Ionenlöslichkeit^{2,3}.

Durch systematische Prüfung typischer Fällungskurven konnten wir die Grenzen der Komplex- und Ionen-

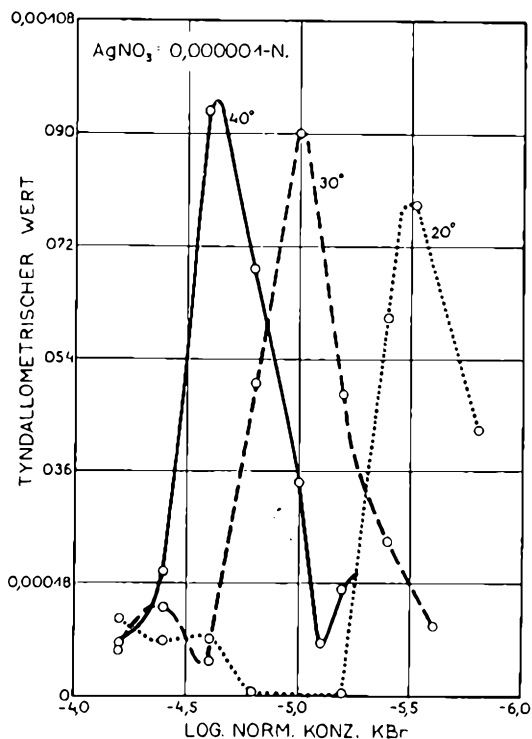


Abb. 2. Die Kristallisationsmaxima des Silberbromids bei 20°, 30° und 40°, 15 Minuten nach dem Vermischen der Fällungskomponenten. AgNO_3 , 0,000001-normal, KBr Gradient

¹ B. TEŽAK, *Arh. Kem.* 19 (1947) 19. – *Arh. Kem.* (Abkürzung nach *Periodica Chimica*) = *Arhiv za kemiju*.

² B. TEŽAK, *Z. physik. Chem.* 192 (1943) 101; Diskussionsbemerkung in *Disc. Faraday Soc.* 18 (1954) 223.

³ G. H. JONKER und H. R. KRUYT, *Disc. Faraday Soc.* 18 (1954) 170.

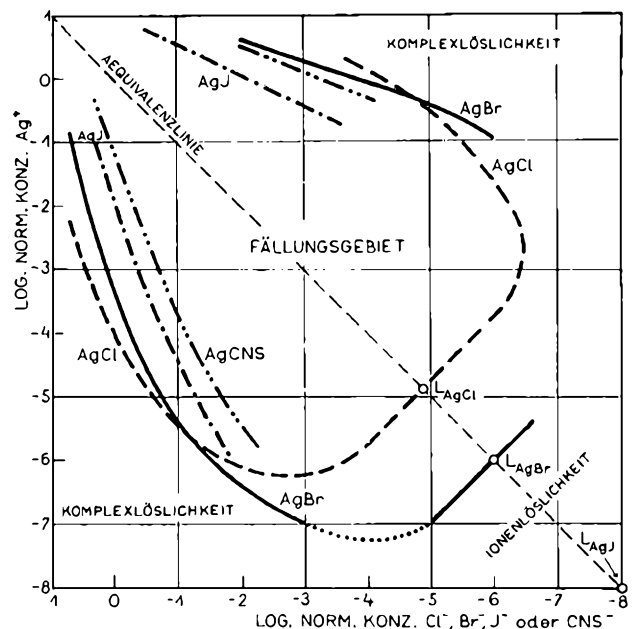


Abb. 3. Das allgemeine Fällungsdiagramm verschiedener Silberhalogenide. Die Löslichkeitskurven des Silberchlorids, Silberbromids, Silberjodids und Silberrhodanids

löslichkeit in weiten Konzentrationsbereichen bestimmen. Beim Silberbromid wird sogar das ganze Fällungsgebiet umfaßt. Diese Daten sind in den übersichtlichen sogenannten allgemeinen Fällungsdiagrammen enthalten. Abb. 3 zeigt uns solche Diagramme für das Silberbromid sowie auch für andere Silberhalogenide, sofern dieselben zurzeit bestimmt sind⁴. Aus diesen Diagrammen sind deutlich die Konzentrationsgebiete der Fällungskomponenten, bei welchen ein Niederschlag entstehen kann, ersichtlich, sowie auch die Gebiete der Komplex- und Ionenlöslichkeit. Obwohl die allgemeinen Fällungsdiagramme außerordentlich nützlich sind, fehlt ihnen aber die dritte, ebenso wichtige Achse, welche die Trübung jeder Stelle des Fällungsgebietes charakterisiert. Nur dann sind nämlich auch die verschiedenen Präzipitationsmaxima genau fixiert. Wir haben deshalb ein Modell gebaut, an dem alles, was bis jetzt gesagt wurde, klar zum Vorschein kommt (Abb. 4).

An diesem Modell können wir die Gebiete der Konzentrations-, Kristallisations- und der isoelektrischen Maxima sowie die Bereiche der Komplexlöslichkeit, der Ionenlöslichkeit und die Stabilitätsbereiche genau unterscheiden. Es ist leicht einzusehen, daß die typischen Fällungskurven durch einen mit den Achsen parallelen Schnitt erhalten werden, während die Basis des Modells durch das allgemeine Fällungsdiagramm bestimmt ist.

Auf diese Weise ist es gelungen, für Silberbromid das allgemeine Bild eines Fällungssystems in Wasser zu schaffen. Es soll erwähnt werden, daß einzelne Teile der Komplexlöslichkeitskurve sowie der Ionenlöslich-

⁴ V. B. VOUK, J. KRATOCHVIL und B. TEŽAK, *Arh. Kem.* 25 (1953) 219; J. KRATOCHVIL, B. TEŽAK und V. B. VOUK, *Arh. Kem.* 26 (1954) 191.

keitskurve schon öfter von mehreren Autoren⁵ und mit verschiedenen Arbeitsmethoden bestimmt wurden⁵⁻⁷.

Bei uns wurde eine einfache graphische Methode entwickelt, die es ermöglicht, die Zusammensetzung der Komplexlösung sowie die Stabilitätskonstanten der anwesenden Komplexe aus dem allgemeinen Fällungsdiagramm zu berechnen. Die Einzelheiten über dieses Verfahren sind unlängst veröffentlicht worden¹.

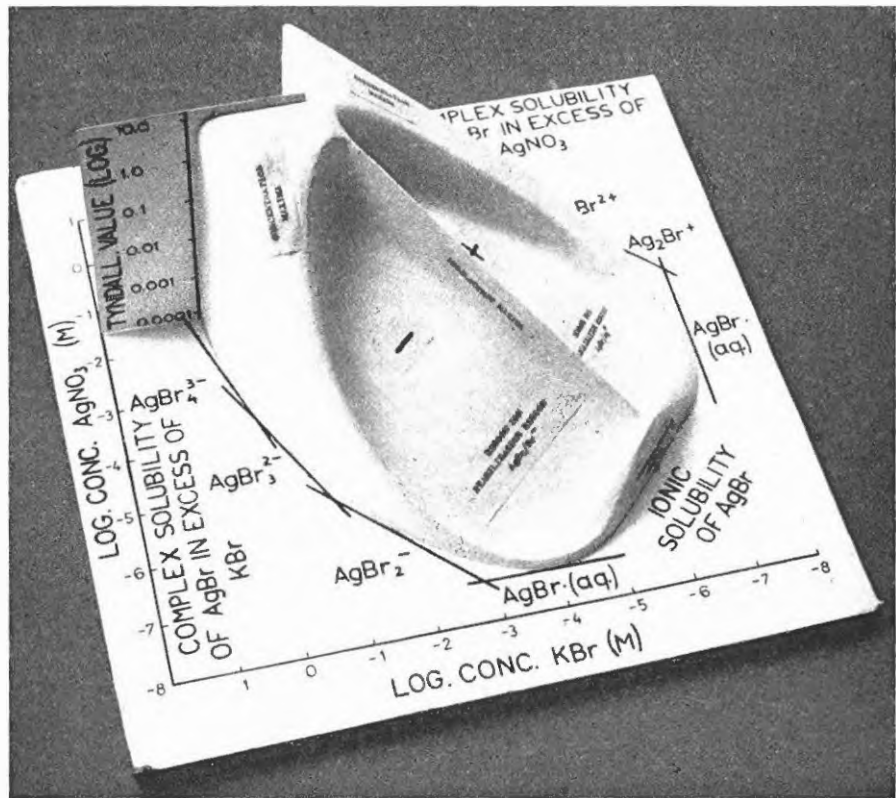


Abb. 4. Dreidimensionales Modell der Fällungserscheinungen beim System Silbernitrat-Kaliumbromid in wässriger Lösung bei 20°, 10 Minuten nach dem Vermischen der Fällungskomponenten. X-Achse: Log. Konz. des KBr (in Normalitäten); Y-Achse: Log. Konz. des AgNO₃ (in Normalitäten); Z-Achse: Tyndallometrische Werte (logarithmisch)

Weiter haben wir die allgemeinen Fällungsdiagramme, besonders die Komplexlöslichkeitskurven, in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt⁸. Aus den ermittelten Daten kann ganz allgemein geschlossen werden, daß die Komplexlöslichkeit wächst, wenn die Dielektrizitätskonstante des Mediums kleiner wird. Die Löslichkeitskurven des AgBr in verschiedenen Lösungsmitteln, die hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung homologe Reihen bilden (z. B. Alkohole), fallen bei gleicher Dielektrizitätskonstante sehr gut zusammen. Für Lösungsmittel, die chemisch nicht verwandt sind, weisen diese Kurven auch bei gleichen Dielektrizitätskonstanten abweichende Gänge auf⁸.

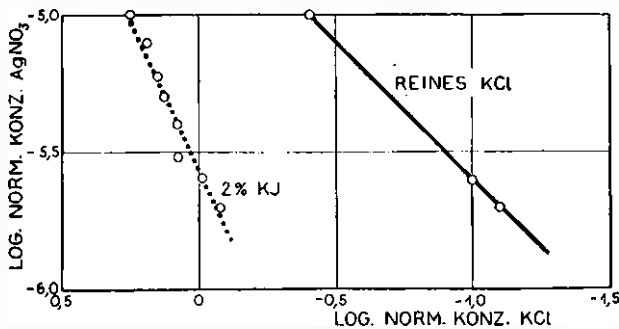


Abb. 5. Die Verschiebung der Komplexlöslichkeitskurve des Silberchlorids, wenn der Chlorid-Fällungskomponente kleine Mengen von Kaliumjodid (2 %) zugegeben werden

⁵ H. CHATEAU und J. POURADIER, *Sci. Ind. Photogr.* 24 (1953) 129.

⁶ E. BERNE und I. LEDEN, *Z. Naturforsch. 8a* (1953) 719.

⁷ J. A. GLEDHILL und G. MCP. MALAN, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 126.

⁸ J. KRATOCHVIL und B. TEŽAK, *Arch. Kem.* 26 (1954) 243.

Sehr interessant sind die Komplexlöslichkeitskurven, wenn die feste Substanz aus Gemischen von Silberhalogeniden besteht. Abb. 5 zeigt so ein Beispiel, wo Teile der Löslichkeitskurven dargestellt sind. Man kann leicht erkennen, daß hier die entscheidende Rolle der schwerer löslichen Silberhalogenidkomponente zukommt. Schon kleine Zusätze von Jodid zu Silberchlorid oder Silberbromid verschieben stark die Komplexlöslichkeitskurven der letzteren. Wenn diese Resultate auf die Silberjodidkonzentration umgerechnet werden, liegt die Löslichkeitskurve näher der Jodidkurve als der Chloridkurve, obwohl Chlorid in einem außerordentlich großen Überschuß im Fällungssystem anwesend ist⁹.

3. Koagulationserscheinungen des Silberbromids

Nun wollen wir zur Beschreibung der Koagulationserscheinungen am Silberbromid übergehen. Unter Koagulation versteht man, wie bekannt, die Vereinigung der Primärpartikel zu sekundären Aggregaten. Die Koagulation der lyophoben Kolloide wird am besten durch einen Zusatz von Nentralklektrolyten verursacht.

Der Koagulationsvorgang ist schon seit Jahrzehnten Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Einerseits ist die Koagulation ein Prozeß, der in der Natur sehr oft vorkommt, und andererseits spielt die Koagulation in vielen technologischen Vorgängen eine bedeutende Rolle. Wir möchten betonen, was heute schon außer Zweifel steht, daß bei jeder Niederschlagshil-

⁹ B. ČERNICKI, Diplomarbeit, Zagreb 1954.

dung die kolloide Stase als eine der Vorstufen gebildet werden muß.

Obwohl über die Koagulation sehr viel experimentell und theoretisch gearbeitet wurde, ist der Mechanismus dieses Prozesses noch immer nicht ganz abgeklärt. Die Koagulation ist an sich sehr kompliziert, außerdem fehlte es an systematischen Untersuchungen, die hier besonders wichtig sind. Weiterhin waren die untersuchten Sole oft ungenügend definiert. Besonders bei der Elektrolytkoagulation der lyophoben Kolloide wurde das Beurteilungskriterium der Koagulationskonzentration willkürlich gewählt und fiel daher bei einzelnen Forschern verschieden aus.

Wir haben den Koagulationsprozeß systematisch kinetisch untersucht, wobei uns die Silberhalogenide als Versuchssubstanzen dienten. Diese Salze – vornehmlich das Silberjodid und das Silberbromid – eignen sich außerordentlich gut für diesen Zweck. Es können ohne Schwierigkeit stabile Sole, sowohl positive als auch negative, gebildet werden. Die Solteilchen haben eine gut ausgeprägte ionenkristallinische Struktur, so daß man eine direkte Reaktion mit den Ionen der Elektrolytlösung voraussetzen kann. Die Oberfläche der Solteilchen ist, wenigstens teilweise, definiert; ihre Ladungsgröße ist angenähert festgestellt worden, und die Ladungsdichte ist bestimmbar¹⁰. Die Silberhalogenide sind deswegen auch in der neueren Zeit oft als Versuchsmaterial gewählt worden. Wir möchten hier besonders die Untersuchungen der holländischen Schule von KRUYT und seinen Mitarbeitern in Utrecht erwähnen, dann die Arbeiten von LANGE, KOLTHOFF, BASIŃSKI sowie die vielen einzelnen, die hier nicht aufgezählt werden können.

3.1. Versuchsmethode

Wir untersuchten die Elektrolytkoagulation der lyophoben Sole *in statu nascendi*. Das soll bedeuten: von dem Moment des Vermischens der Fällungskomponenten an bis zur vollständigen Sedimentation; man könnte also sagen: von der Geburt bis zum Tode des betrachteten Fällungssystems.

Es wird die Trübung einzelner Systeme gemessen und die Trübungsänderung in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Den Trübungswert berechneten wir aus der Intensität des gestreuten Lichtes¹¹. Durch den zugesetzten Neutralelektrolyten wird die Geschwindigkeit der Trübungsänderung beeinflußt. Abb. 6 stellt ein Zeit-Tyndallogramm dar, in dem eine Kurvenschar enthalten ist. Jede Kurve entspricht einer anderen Konzentration des zugesetzten Lanthanitrats, während die Konzentrationen der Fällungskomponenten immer die gleichen blieben. Da wir in diesem Beispiel das Bromidion im Überschuß haben, ist das gebildete Sol negativ, und als Gegenion wirkt das Lanthanion.

¹⁰ A. BASIŃSKI, *Rec. Trav. Chim.* 60 (1941) 267; I. M. KOLTHOFF und A. S. O'BRIEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 3409.

¹¹ Die Versuchstechnik ist eingehend beschrieben in der Arbeit: B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *J. Physic. Colloid Chem.* 55 (1951) 1558.

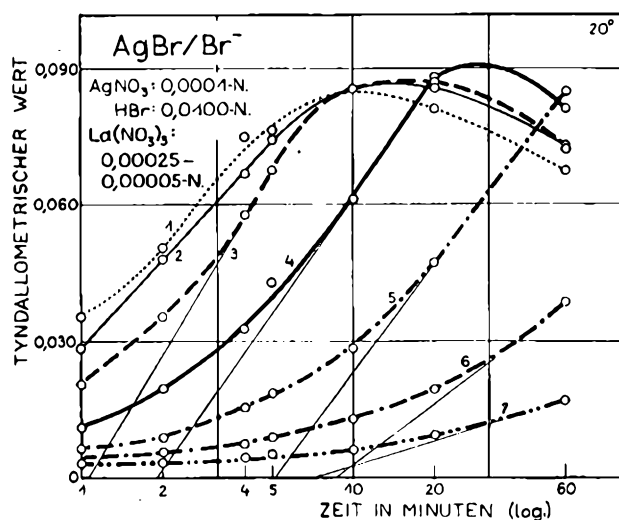


Abb. 6. Zeit-Tyndallogramme. Zeitliche Trübungsänderungen der Systeme $\text{AgNO}_3\text{-HBr-Ln}(\text{NO}_3)_3$. Konzentrationen: AgNO_3 0,0001-normal, HBr 0,0100-normal, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$: (1) 0,00025-, (2) 0,00020-, (3) 0,00015-, (4) 0,00012-, (5) 0,00010-, (6) 0,00008- und (7) 0,00005-normal. Temperatur 20° . Grünes Licht

Die Trübung haben wir immer in drei Spektralgebieten gemessen, so daß die tyndallometrischen Dispersitätsquotienten berechnet werden konnten. Wie TEŽAK vor ungefähr zwanzig Jahren gezeigt hat, kann aus diesen Werten die annähernde Teilchengröße bestimmt werden¹². Dieselbe Methode hat unlängst auch EVVA zur Bestimmung der Teilchengröße der Silberhalogenide im Gelatinemedium angewendet¹³. Wir haben von dieser Methode Gebrauch gemacht und immer festgestellt, daß die untersuchten Systeme ausgesprochen kolloidal sind¹¹.

Die Zeit-Tyndallogramme haben wir analysiert, indem wir nach der Zeit suchten, in der sich die größten Trübungsunterschiede in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Elektrolyten zeigen, wo also die Fällungsgeschwindigkeit die größte Änderung erfährt. Diese Änderung der Koagulationsgeschwindigkeit kommt in Abb. 7 klar zum Ausdruck. Sie wird erhalten, wenn die kritischen Zeiten, die aus den Zeit-Tyndallogrammen entnommen sind, logarithmisch in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Neutralelektrolyten aufgetragen werden. Eine solche Darstellungsweise ermöglicht das Bestimmen der charakteristischen kritischen Koagulationszeit für ein Fällungssystem sowie das direkte Ablesen der kritischen Koagulationskonzentration (vgl. die gestrichelten Linien). Aus vielen kinetischen Analysen ging hervor, daß die charakteristische kritische Zeit für das Silberbromid 10 Minuten beträgt. – Wenn die kritische Zeit bekannt ist, kann die Koagulationskonzentration aus den sogenannten Koagulationskurven oder Konzentrations-Tyndallogrammen ermittelt werden. Diese Kurven erhält man, wenn die Trübungen während einer gewissen Zeit in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten

¹² B. TEŽAK, *Kolloid-Z.* 74 (1936) 16; *Z. physik. Chem. A* 175 (1935) 219, *A* 190 (1942) 257.

¹³ F. EVVA, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 39.

Elektrolyten aufgetragen werden. Die richtige Koagulationskonzentration wird durch die Extrapolation auf den Nullwert der Trübung erhalten, wenn die Tangente an den Kurventeil der größten Geschwindigkeitsänderung der 10-Minuten-Koagulationskurve gelegt wird.

Auf diese Weise gelangten wir zu einer objektiven Methode, die es ermöglicht hat, viele Koagulationserscheinungen zu untersuchen und zu vergleichen und somit eine bessere Einsicht in das komplizierte Wesen des Koagulationsmechanismus zu gewinnen. Die wichtigsten Resultate werden hier gezeigt und erläutert¹¹.

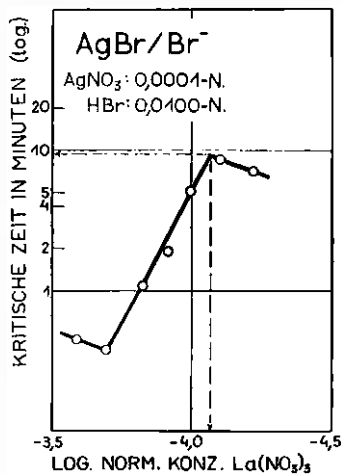


Abb. 7. Graphische Darstellung der Beziehung zwischen der kritischen Zeit und der Konzentration des zugesetzten Lanthannitrats. Die kritische Zeit ist durch die Extrapolation auf den Nullwert der Trübung der Tangenten erhalten, die an die Kurven der Zeit-Tyndallogramme der Abb. 6 gezogen sind

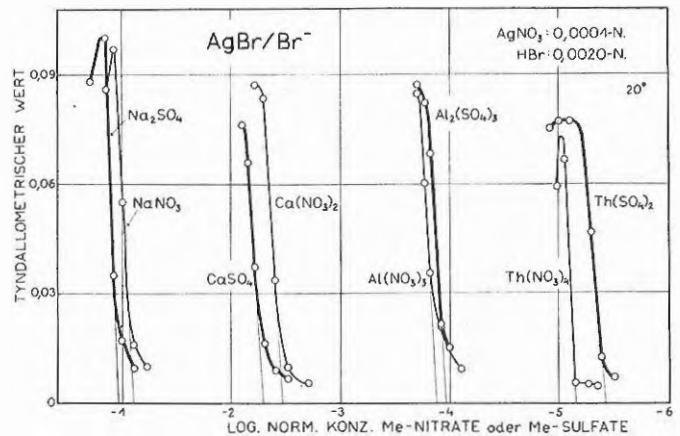
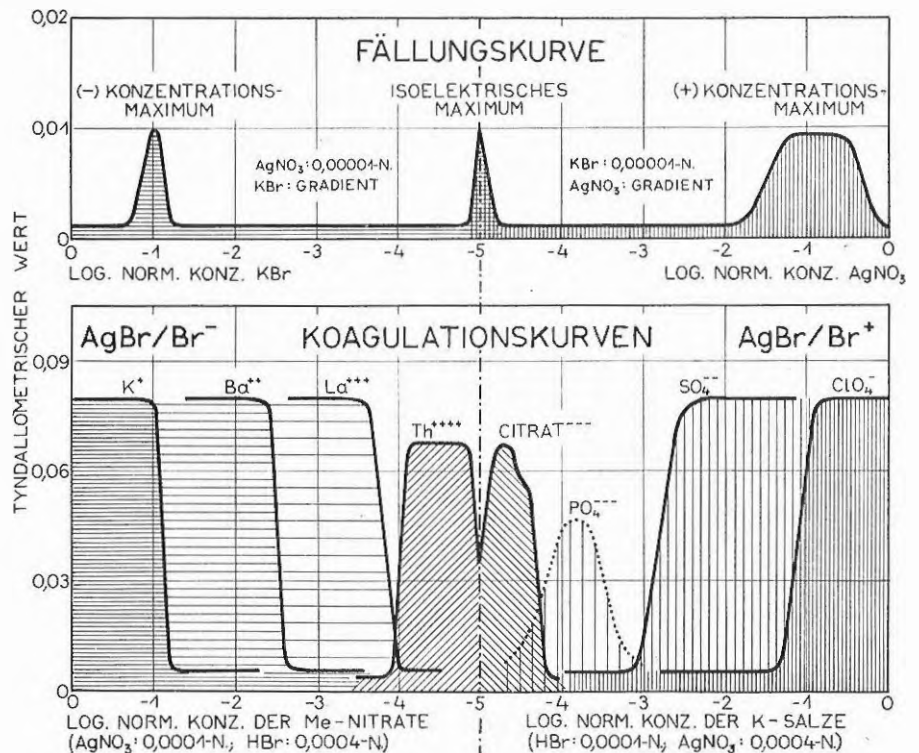


Abb. 8. Koagulationskurven der 1-1-, 1-2-, 2-1-, 2-2-, 3-1-, 3-2-, 4-1- und 4-2-Neutralelektrolyte. 10-Minuten-Konzentrations-Tyndallogramme der Systeme: AgNO₃ (0,0001-normal) - HBr (0,0020-normal) - Neutralelektrolyt (Gradient). Die kritische Koagulationskonzentration erhält man durch die Extrapolation der Tangente auf den Nullwert der Trübung

Abb. 9. Schematische Darstellung der typischen Fällungskurve (oben) und der Koagulationskurven (unten) des Silberbromids



¹¹ B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, K. SCHULZ, M. MIRNIK, J. HERAK, V. B. VOJK, M. SLUNJSKI, S. BARIĆ, J. KRATOCHVIL und T. PALMAR, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 301; B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1602, 1605; E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 951.

sind erheblich, besonders wenn man bedenkt, daß die Konzentrationen des neutralen Elektrolyten im logarithmischen Maßstab auf der Abszisse aufgetragen sind.

Um dies klar darzustellen, dient uns Abb. 9. Aus der oberen Fällungskurve (die mit der Abb. 1 identisch ist) kann man die Stabilitätsgebiete innerhalb des ganzen Fällungsbereiches genau unterscheiden. Gerade Systeme dieser Stabilitätsgebiete können durch Elektrolyte koaguliert werden. Man wählt geeignete Konzentrationsverhältnisse der Fällungskomponenten im Stabilitätsgebiet und setzt einen Neutralelektrolyten zu. Die Koagulationskurven, die erhalten werden, sind im unteren Teil für negative und positive Sole schematisch dargestellt. Der Einfluß der Wertigkeit der Gegenionen ist sehr ausgesprochen.

Ein schönes Beispiel für den Einfluß der Valenz bzw. des Assoziationszustandes der Gegenionen zeigen die Koagulationswerte des Citratons an positiven AgBr-Solen in Abhängigkeit vom pH. Die Koagulationswerte liegen um so höher, je kleiner die pH-Werte sind¹⁴.

3.3. Einfluß der Größe des Gegenions

Wenn die Koagulationsexperimente mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden, kann man binnen einer Wertigkeitsgruppe verschiedener Gegenionen unterschiedliche Koagulationswerte feststellen¹⁵. Wenn auch diese Unterschiede nicht groß sind, zeigt sich jedoch eindeutig, daß je größer die Gegenionen sind, desto kleiner ist ihr Koagulationswert. Einige Beispiele unserer Resultate haben wir schon veröffentlicht^{14, 15, 16, 31}. Daß der Effekt der Ionengröße nicht als zufällig angesehen werden darf, zeigen viele Messungen, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt wurden. So z. B. sind die Koagulationswerte vieler Kationen und Anionen in Abhängigkeit von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen (der überschüssigen Fällungskomponente) bestimmt worden, und die Unterschiede blieben in weiten Bereichen erhalten. Wir konnten feststellen, daß zwischen den kristallographischen Radien der Gegenionen und den ermittelten Koagulationskonzentrationen eine lineare Beziehung besteht (Abb. 10)¹⁶

3.4. Effekt der Solkonzentration und der Konzentration des potentialbestimmenden Ions

Der Koagulationswert hängt außer der Größe der Gegenionen in einem bestimmten Lösungsmittel auch noch von der Solkonzentration und von der Konzentration der potentialbestimmenden Ionen ab¹⁷.

¹⁴ W. OSTWALD, *Kolloid-Z.* 85 (1938) 34. B. TEŽAK, *Z. physik. Chem. A* 191 (1942) 270; B. TEŽAK und E. MATIJEVIĆ, *Arh. Kem.* 19 (1947) 29. H. BASIŃSKA, *Roczniki Chem.* 23 (1949) 380.

¹⁵ B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. F. SCHULZ, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 769.

¹⁷ B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *J. Physic. Colloid Chem.* 55 (1951) 1567.

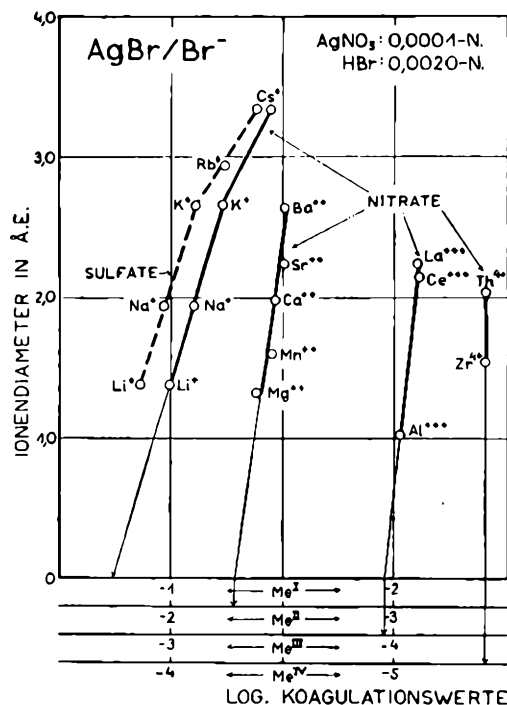


Abb. 10. Die Beziehung zwischen den kristallographischen Radien der Gegenionen und ihrer Koagulationswerte für das negative Silberbromid-Sol in statu nascendi

Eine übersichtliche Darstellung des Einflusses der Konzentration des potentialbestimmenden Ions für verschiedenwertige Gegenionen gibt Abb. 11. In dieser Ab-

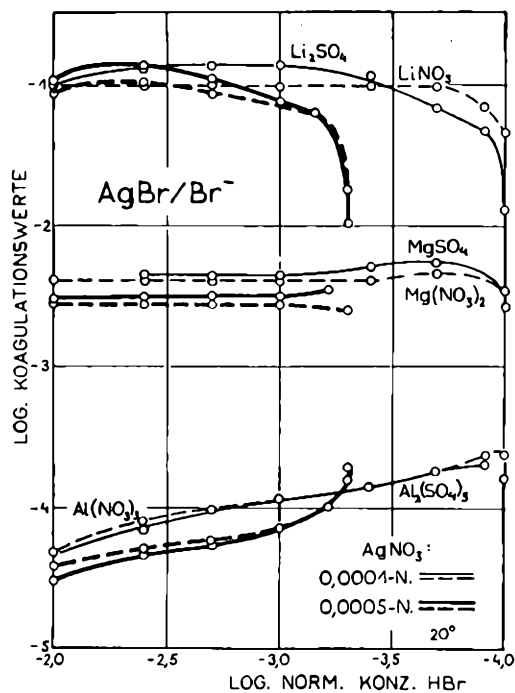
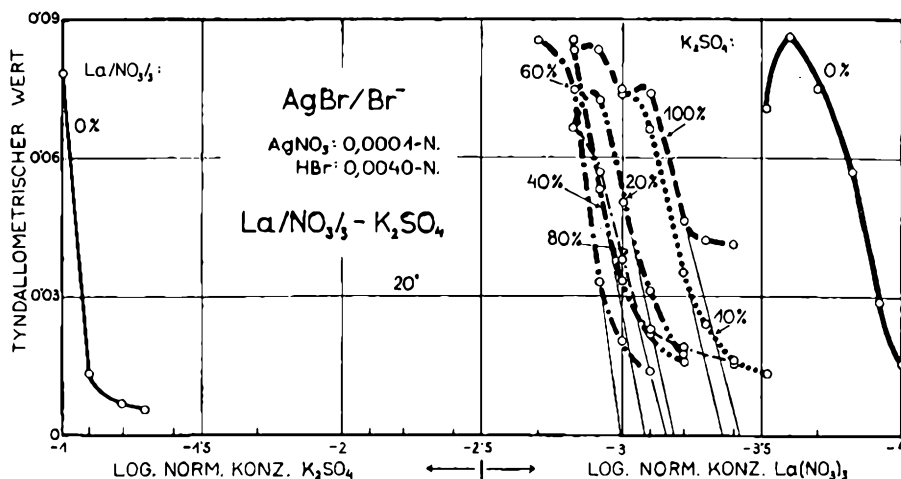


Abb. 11. Einfluß der Konzentration des potentialbestimmenden Ions und der Solkonzentration auf die Koagulationswerte des Lithium-, Magnesium- und Aluminium-Nitrats und -Sulfats am Silberbromid-Sol in statu nascendi. Die Koagulationswerte sind den 10-Minuten-Tyndallogrammen entnommen

Abb. 12. Einfluß der Ionenpaare auf die Koagulation des AgBr-Sols *in statu nascendi*. Links ist die Koagulationskurve des reinen Kaliumsulfats und rechts die des reinen Lanthannitrats. Dazwischen sind die Koagulationskurven des Lanthannitrats, wenn Kaliumsulfat in angeführten Prozentsätzen seiner Koagulationskonzentration zugesetzt wird



bildung sind die Koagulationswerte für das Lithium-, Magnesium- und Aluminiumion eingetragen, und zwar, wenn Nitrate und Sulfate dieser Metalle verwendet wurden. Es ist ersichtlich, daß das Lithium- und das Aluminiumion entgegengesetzte Kurvengänge aufweisen, während die Koagulationswerte des Magnesiums von der Konzentration des Bromions unabhängig sind. Gleiche Effekte haben wir auch mit anderen Gegenionen erhalten.

Aus Abb. 11 geht auch hervor, daß der Einfluß der Solkonzentration nicht sehr groß ist. Es ist jedoch leicht einzusehen, daß bei allen Gegenionen der Koagulationswert um so höher liegt, je kleiner die Solkonzentration gewählt wird. Dies steht nicht in Einklang mit der bekannten BURTON-BISHOPschen Regel¹⁸, die übrigens schon oft zu experimentellen Widersprüchen geführt hat¹⁹.

3.5. Effekte der gemischten Systeme

Wir wollen nun auf das Verhalten gemischter Systeme bei der Koagulation näher eingehen und denken hier an die Koagulationseffekte der Gemische von Elektrolyten und Lösungsmitteln sowie an die Effekte der Niederschläge, die aus Gemischen von Silberhalogeniden zusammengestellt sind²⁰.

Wenn die Koagulation durch Ionenpaare verursacht wird, können sich ganz eigenartige Effekte zeigen. Im einfachsten Falle verhalten sich Elektrolytpaare vollkommen additiv, d. h. der Koagulationswert des Gemisches ist gleich der Summe der Koagulationswerte der einzelnen Gegenionen, ausgedrückt in Prozenten. Nicht selten aber wird man viel mehr oder weniger des einen Gegenions benötigen, als es die Additivität verlangt, wenn das andere Gegenion in einem gewissen Prozentanteil seiner kritischen Koagulationskonzentration zu-

gesetzt wird. In Fällen, wo eine viel größere Konzentration der ersteren Elektrolyte für die Koagulation nötig ist, sprechen wir von der Superadditivität oder sogar von dem Ionenantagonismus. Im entgegengesetzten Falle haben wir die sogenannte Sensibilisation²¹.

Als Beispiel diene Abb. 12. Ganz links ist die Koagulationskurve des reinen Kaliumsulfats, ganz rechts die des reinen Lanthannitrats. Andere Koagulationskurven entsprechen dem Lanthannitrat, wenn Kaliumsulfat zu-

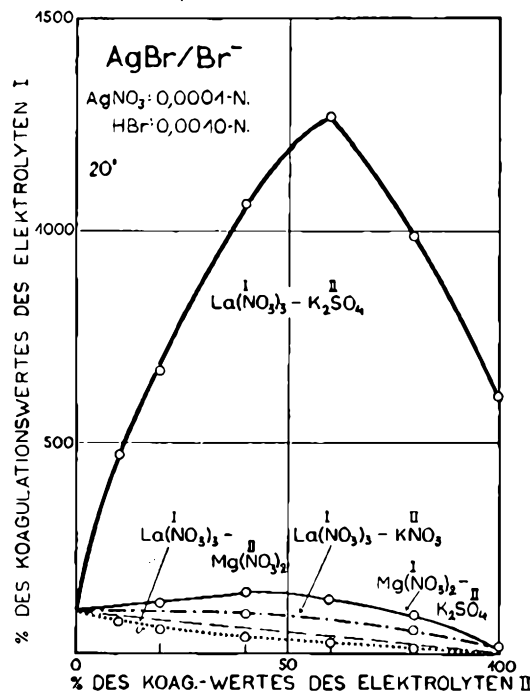


Abb. 13. Effekte der Gemische von Neutralelektrolyten auf die Koagulation des negativen Silberbromid-Sols *in statu nascendi*. In der Abbildung sind die ermittelten Koagulationswerte des Elektrolyten I angeführt (ausgedrückt in % der Koagulationskonzentration des reinen Elektrolyten), wenn Elektrolyt II in angegebenen Prozenten seiner Koagulationskonzentration zugesetzt wird. Verschiedene Ionenpaare weisen entweder die Sensibilisation oder die Superadditivität bzw. den Ionenantagonismus auf.

¹⁸ E. F. BURTON und E. BISHOP, *J. Physic. Chem.* 24 (1920) 701.
¹⁹ R. C. JUDD und C. H. SORUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 52 (1930) 2598; W. OSTWALD, *Kolloid-Z.* 80 (1937) 304; H. R. KRUYT und M. A. M. KLOMPÉ, *Kolloid-Beih.* 54 (1943) 484; B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, *J. Physic. Colloid Chem.* 55 (1951) 1567.
²⁰ B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, K. SCHULZ, J. KRATOCHVIL, R. WOLF und B. ČERNICKI, *J. Colloid Sci., Suppl.* 1 (1954) 118.

²¹ W. OSTWALD und K. HOFFMANN, *Kolloid-Z.* 80 (1937) 186.

gesetzt wird. Die angeführten Procente beziehen sich auf den Koagulationswert, der sich aus der ersten Kurve ermitteln läßt. Es ist offensichtlich, daß mehr Lanthannitrat nötig ist, wenn Kaliumsulfat zugesetzt wird, als wenn dasselbe System mit Lanthannitrat ohne Zusatz von Kaliumsulfat koaguliert wird. Hier handelt es sich also um einen antagonistischen Effekt. Wir haben solche Untersuchungen eingehend durchgeführt, und die nächste Abbildung (Abb. 13) zeigt in übersichtlicher Weise einen Teil der Resultate. Man sieht, daß verschiedene Ionenpaare auch verschiedene Effekte verursachen. Auf der Abszisse sind die Zusätze des einen Elektrolyten, ausgedrückt in Prozenten seines Koagulationswertes, aufgetragen, während auf der Ordinate die experimentell ermittelten Koagulationswerte des zweiten Elektrolyten gegeben sind, die auch in Prozenten, bezogen auf den Wert des reinen betreffenden Elektrolyten, berechnet sind. Die Koagulationseffekte der Ionenpaare sind noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Es scheint jedoch, daß die entscheidende Rolle dem physikalisch-chemischen Zustand der elektrolytischen Lösung zukommt, wobei die Nebenionen einen wichtigen Einfluß haben.

Wenn die Elektrolytkoagulation in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wird, tritt der Einfluß der

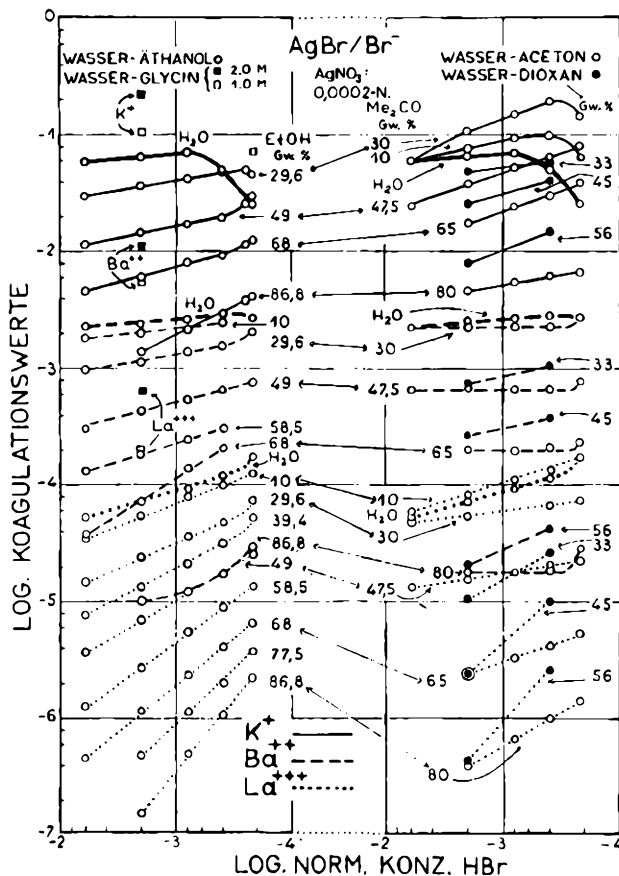


Abb. 14. Übersichtsdigramm der Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthan-Nitrats am Silberbromid-Sol in verschiedenen Wasser-Äthanol-, Wasser-Aceton-, Wasser-Dioxan- und Wasser-Glycin-Gemischen für verschiedene Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions (Br^-). Die isodielektrischen Gemische sind mit den doppelten Pfeilen verbunden

Dielektrizitätskonstante deutlich hervor. Je kleiner die Dielektrizitätskonstante ist, desto niedriger sind die Koagulationskonzentrationen²². Man kann dies aus Abb. 14 ersehen, in der die Koagulationswerte des Kalium-, Barium- und Lanthannitrats für verschiedene Konzentrationen des potentialbestimmenden Ions in Wasser-Äthanol-, Wasser-Aceton-, Wasser-Dioxan- und Wasser-Glycin-Gemischen aufgetragen sind. Es ist wichtig, hervorzuheben, daß in den Glycin-Lösungen die Koagulationswerte höher liegen als in Wasser, was aber verständlich ist, da solche Lösungen auch eine höhere Dielektrizitätskonstante besitzen.

Die Dielektrizitätskonstante ist der wichtigste, jedoch nicht der einzige Faktor, der auf die Koagulation in organischen Lösungsmitteln Einfluß nimmt. Ähnlich, wie wir schon bei den Komplexlöslichkeitskurven in gemischten Lösungsmitteln erwähnt haben, verhalten sich isodielektrische Gemische von verschiedenen Lösungsmitteln nur dann gleich, wenn sie auch chemisch verwandt sind. Der Übersichtsdarstellung (Abb. 14) ist leicht zu entnehmen, daß sich die Koagulationswerte in isodielektrisch ausgesuchten Gemischen voneinander unterscheiden.

Den Einfluß des Lösungsmittels auf die Koagulation der Silberhalogenide hat in der letzten Zeit auch MACKOR ausführlich bearbeitet²³. Seine Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit den unsrigen. Er versuchte die Ergebnisse im Lichte der VERWEY-OVERBEEKSchen Theorie zu erklären, was ihm aber unseres Erachtens nicht vollkommen gelungen ist.

Es ist von besonderem Interesse, festzustellen, wie sich die Fällungsprozesse abspielen, wenn der Niederschlag zusammengesetzter Natur ist oder wenn die Bildung des Sols *in statu nascendi* in einem Medium erfolgt, in dem die Möglichkeit der Adsorption verschiedener potentialbestimmender Ionen besteht. Wir werden hier zeigen, wie sich Gemische von Kaliumbromid und Kaliumjodid verhalten, wenn sie mit Silbernitrat reagieren. Abb. 15 stellt eine Schar von Fällungskurven von Silberbromid dar, das in Gegenwart gewisser Mengen von Kaliumjodid entstanden ist. Der Zusatz von KJ beträgt in diesen Versuchen nicht mehr als 2 Mol-%. Man sieht, daß sich neue Maxima entfalten, die nichts anderes als isoelektrische Maxima des viel schwerer löslichen Silberjodids sind und welche sich im Stabilitätsgebiet des Silberbromids entwickelt haben. Es ist wichtig, zu bemerken, daß diese isoelektrischen AgJ-Maxima ungestört vom großen Überschuß der Bromionen entstehen.

Wenn Silberhalogenid-Sole, die mit Gemischen von Kaliumhalogeniden hergestellt waren, koaguliert werden, zeigen sich ganz bestimmte Effekte. So verschieben z. B. kleine Anteile von Kaliumjodid im Gemisch $\text{KBr} + \text{KJ}$ die Koagulationskurven stark in der Rich-

²² J. KRATOCHVIL und B. TEŽAK, *Arch. Chem.* 27 (1955) 73.

²³ E. L. MACKOR, *Rec. Trav. Chim.* 70 (1951) 457, 663, 747, 763, 841.

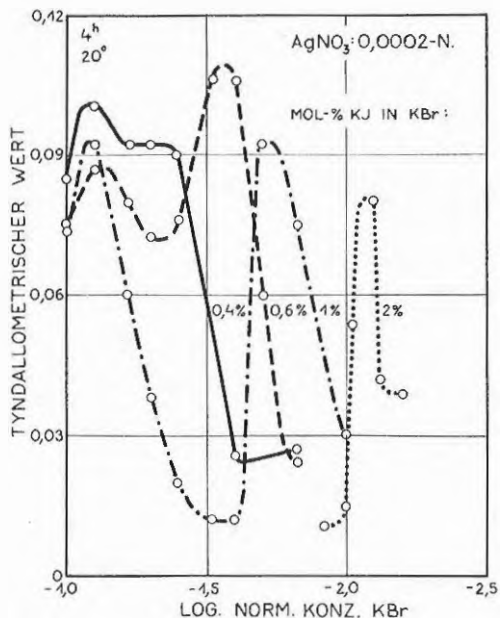


Abb. 15. Typische Fällungskurven des Silberbromids in Anwesenheit von kleinen Mengen Jodid (Kaliumjodid wurde der Kaliumbromid-Fällungskomponente zugesetzt). Vollkommen unabhängig entwickeln sich die isoelektrischen Silberjodid-Maxima

tung des reinen Silberjodids. Der große Einfluß der schwerer löslichen Komponente kommt immer zum Vorschein. Umgekehrt sind die Effekte unbedeutend, wenn eine Fällungskomponente zugesetzt wird, mit der leichter löslicher Niederschlag entsteht²⁰.

3.6. Einfluß der Polyelektrolyte, besonders der Gelatine

Die Fällungserscheinungen der Silberhalogenide in der Gelatine mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung photographischer Emulsionen haben in der letzten Zeit eingehend AMMANN und EVVA²⁴ bearbeitet.

Wir haben den Einfluß der Gelatine sowie auch anderer Polyelektrolyte auf die Fällungserscheinungen des Silberbromids in mehreren Richtungen untersucht. Es soll zugleich hervorgehoben werden, daß wir dabei – besonders bei der Erforschung des Gelatineeinflusses auf die Koagulationserscheinungen – mit verhältnismäßig niedrigen Gelatinekonzentrationen gearbeitet haben. In einigen Fällen haben wir gerade der Wirkung außerordentlich kleiner Gelatinekonzentrationen die größte Aufmerksamkeit gewidmet. Unsere Untersuchungen verliefen hauptsächlich in drei Richtungen. Wir prüften

1. den Einfluß der Gelatine auf die typische Fällungskurve,
2. den Einfluß der Gelatine auf die Koagulationserscheinungen und
3. die gegenseitige Einwirkung der Gelatine und der Silberhalogenid-Sole.

²⁴ H. AMMANN-BRASS, *Kolloid-Z.* 110 (1948) 105, 161; *Science Ind. Photogr.* [2] 19 (1948) 401; [2] 20 (1949) 441. – F. EVVA, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 39, 84; *Kolloid-Z.* 133 (1953) 79, 135 (1954) 136.

Wir konnten interessante Tatsachen feststellen. Es hat sich ergeben, daß niedrige Zugaben der Gelatine (etwa 0,5 bis 1%) zur Differenzierung der Kristallisations- und Koagulationsprozesse gebraucht werden können. So bleibt, z. B. das isoelektrische Maximum unverändert, z. B. das isoelektrische Maximum unverändert, wenn Gelatine zugegeben wird, während das Koagulationsmaximum verschwindet^{14, 25}. Bei noch niedrigerer Konzentration von Gelatine zeigen sich wieder die Koagulationsmaxima, jedoch stark verschoben zu den entsprechenden Koagulationskurven in reiner wässriger Lösung²⁰.

Wenn der Einfluß des Konzentrationsgradienten eines Polyelektrolyten auf das Silberbromid-Sol von konstanter Konzentration geprüft wird, entfalten sich charakteristische Maxima, die uns Abb. 16 wiedergibt. Es handelt sich um eine Einwirkung negativer (und neutraler) Polyelektrolyte auf positives AgBr-Sol. Auch umgekehrt werden analoge Effekte erhalten. Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier um die gegenseitige Koagulation lyophober und lyophiler Sole²⁷.

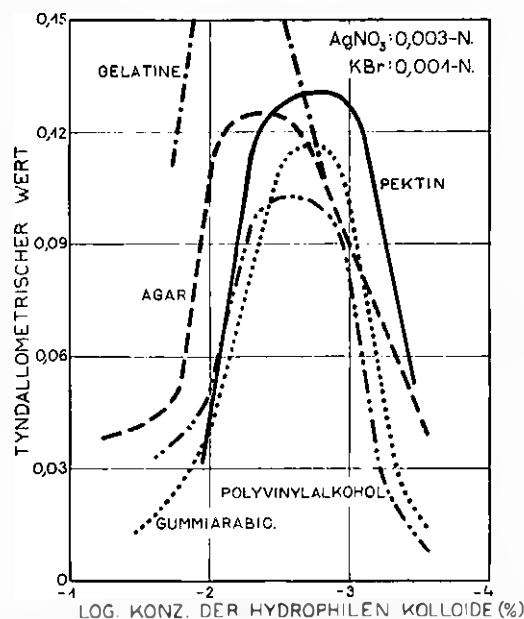


Abb. 16. Fällungsmaxima, die durch die Einwirkung verschiedener Polyelektrolyte auf das positive Silberbromid-Sol in statu nascendi entstanden sind. Konzentrationen: AgNO₃ 0,0030-normal, KBr 0,0010-normal. Die Konzentrationen der hydrophilen Kolloide sind in Gewichtsprozenten ausgedrückt

4. Koagulationsmechanismus

Nun stellt sich die Frage, wie man so viele und so verschiedene Erscheinungen, besonders diejenigen, welche mit dem Koagulationsprozeß verbunden sind, erklären kann.

Wir möchten zugleich daran erinnern, daß schon viele Theorien aufgestellt wurden, die meisten aber verworfen

²⁵ B. TEZAK und S. KRATOCHVIL-BABIĆ, *Arh. Kem.* 24 (1952) 67.

²⁶ B. TEZAK und S. KRATOCHVIL, *J. Polymer Sci.* 12 (1954) 221.

²⁷ B. TEZAK, Diskussionsbemerkung, *Disc. Faraday Soc.* 18 (1954) 367.

werden mußten. Keine von ihnen vermochte nämlich die vielen und komplexen Erscheinungen, die die Elektrolyt-koagulation der lyophoben Kolloide verursachen und begleiten, in zufriedenstellender Weise zu erklären. Wir werden diese Theorien hier auch nicht besprechen. Zwei dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben, und zwar die *Aktivitätskoeffiziententheorie* von WOLFGANG OSTWALD²⁸ und die DERJAGUIN-VERWEY-OVERBEEKSche *Theorie der Stabilität lyophober Kolloide*²⁹.

Wir sind der Ansicht, daß die erstere bei weitem nicht die ihr gebührende Beachtung in der Kolloidwissenschaft fand, während die zweite großes Aufsehen erregt hat.

Obwohl sich an der OSTWALDSchen Theorie manches beanstanden läßt³⁰, stellt sie doch einen Wendepunkt in der gesamten Betrachtung der Koagulationsfrage dar. Dabei stützte sich diese Theorie auf gut fundierte experimentelle Ergebnisse. Die DERJAGUIN-VERWEY-OVERBEEKSche Theorie ist eine rein mathematisch-spekulative Theorie, die auf vielen teilweise schwer annehmbaren Voraussetzungen aufgebaut wurde und deren experimentelle Bestätigung kaum möglich ist.

Seit mehr als zehn Jahren entwickelt Professor TEŽAK auf Grund eines reichen Experimentalmaterials eine Anschauung über den Koagulationsmechanismus, die ich hier kurz darstellen möchte³¹.

Es scheint außer jedem Zweifel, daß für die Koagulation ebensowohl die *Solteilchen* wie auch die *Elektrolytlösung* verantwortlich sind. Wir müssen also die Eigenschaften und die Zahl der Makro- und Mikrokomponenten im Auge behalten. Um welche Komponenten es sich hier handelt, zeigt uns schematisch Abb. 17. Wir sehen die *Mizelle* mit ihrem *Kern* als Makrokomponente, dann

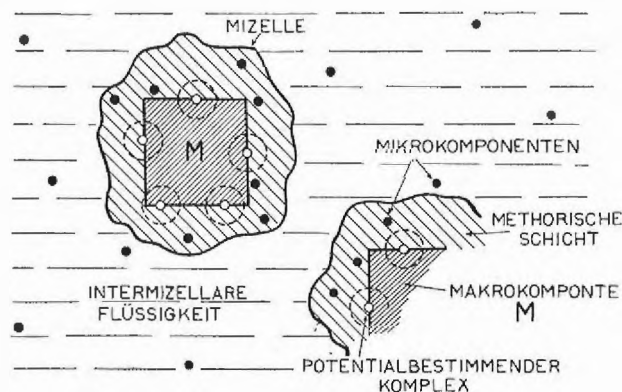


Abb. 17. Schematische Darstellung der morphologischen Elemente eines kolloidalen Systems: der Kern (die Makrokomponente, M), die methorische Schicht und die intermizellare Flüssigkeit

²⁸ W. OSTWALD, *J. Physic. Chem.* 42 (1938) 981; *Kolloid-Z.* 88 (1939) 1, 94 (1941) 169 und zitierte Literatur.

²⁹ B. DERJAGUIN und L. LANDAU, *Acta Physicochim. URSS* 14 (1941) 633; B. V. DERJAGUIN, A. S. TITJEVSKAJA, I. I. ABRICOSSOVA und A. D. MALKINA, *Disc. Faraday Soc.* 18 (1954) 24. E. J. W. VERWEY und J. TH. G. OVERBEEK, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, New York/Amsterdam 1948.

³⁰ B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ und K. SCHULZ, *Arh. Kem.* 20 (1948) 1.

³¹ B. TEŽAK, *Z. physik. Chem. A* 191 (1942) 270; *Arh. Kem.* 22 (1950) 26; E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, *Kolloid-Z.* 125 (1952) 1; B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, K. F. SCHULZ, J. KRATOCHVIL, M. MURNIK und V. B. VOUK, *Disc. Faraday Soc.* 18 (1954) 63, 194, 199.

die *methorische Schicht*³², die *potentialbestimmenden Komplexe* und zuletzt die *Mikrokomponenten* (Ionen, Moleküle, Komplexe), die in dem Medium und in der methorischen Schicht verteilt sind.

Es ist bekannt, daß für die Stabilität der Sole die adsorbierten potentialbestimmenden Komplexe verantwortlich sind. Gerade bei den Silberhalogeniden ist gezeigt worden, daß die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen an der Oberfläche *sehr klein* ist. Beim Silberbromid ist z. B. nur ungefähr 0,5% der Oberfläche mit potentialbestimmenden Ionen bedeckt. Als selbstverständliche Folge dieser Tatsache ergibt sich, daß die Ladung an der Oberfläche als *diskret* angesehen werden muß und nicht «verschmiert», wie dies VERWEY und OVERBEEK annehmen.

Wenn aber die potentialbestimmenden Ionen als unabhängig voneinander betrachtet werden können, dann unterliegen sie den Assoziations-Dissoziations-Prozessen mit ihren Gegenionen genau so wie die freien entgegengesetzt geladenen Ionen in der Tiefe der Elektrolytlösung. Ein Gegenion wird von dem potentialbestimmenden Ion dann angezogen, wenn eine *kritische* Entfernung d erreicht wird, und die Wahrscheinlichkeit, daß dies geschehen wird, hängt von dem Dissoziations-Assoziations-Gleichgewicht ab. Es ist offensichtlich, daß zwischen den Ionenpaaren in der Tiefe der Lösung und an der Oberfläche der Teilchen ein korrespondierender Zustand bestehen muß. Wenn dieser Zustand gestört wird, haben wir den ersten Impuls für die Koagulation bzw. Peptisation.

Als Folge des zuvor Gesagten ergibt sich, daß für die Koagulation die *kolligativen* Eigenschaften des ganzen Systems entscheidend sind. Die Zahl und die Größe der Mizellenkerne, die Struktur der methorischen Schicht (die durch die Konzentration der potentialbestimmenden Komplexe bestimmt ist) und die Konzentration der Mikrokomponenten in der methorischen Schicht müssen mit der Konzentration der ähnlichen kinetischen Einheiten im gleichen Volumen in der Tiefe der Lösung verglichen werden. Die Differenz im Zustand der beiden Teile des Systems kann als die freie Energie ausgedrückt werden und führt zur Koagulation dann, wenn die Konzentration in der methorischen Schicht kleiner ist als in der Tiefe der Lösung. Die Peptisation erfolgt, wenn die Lage umgekehrt ist. Abb. 18 gibt uns eine schematische Darstellung dieser Erscheinungen³³.

Bei der quantitativen Interpretation dieser Überlegungen wurde von der BJERRUMSchen Gleichung für die Ionenpaarbildung ausgegangen:

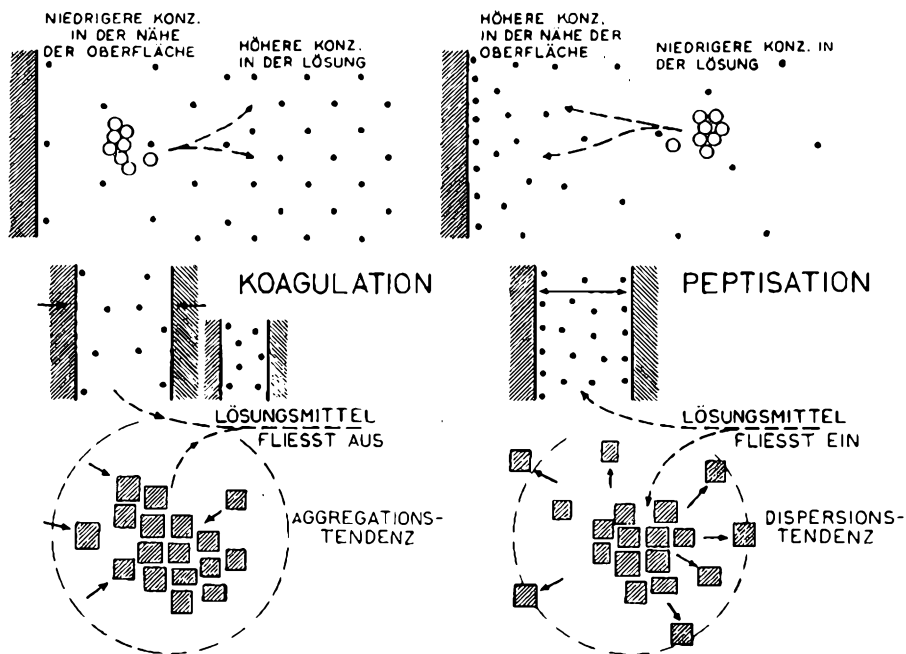
$$c'd = \frac{z^+ z^- e^2}{2 D k T} \quad (1)$$

(D = Dielektrizitätskonstante, e = Elementarladung und T = Absoluttemperatur). Aus dieser Gleichung kann die für den Elementarprozeß entscheidende kritische Entfernung berechnet werden.

³² B. TEŽAK, *Arh. Kem.* 21 (1949) 93.

³³ B. TEŽAK, *Arh. Kem.* 24 (1952) 25.

Abb. 18. Schematische Darstellung der möglichen Zustände in der Nähe der Oberfläche des Kolloidteilchens (der Makrokomponente). a) Links: die Konzentration der Mikrokomponenten in der Nähe der Oberfläche ist kleiner als in der Tiefe der Lösung; der Unterschied im osmotischen Druck bewirkt die Koagulation. b) Rechts: die Konzentration an der Oberfläche ist größer als in der Lösung; der Unterschied im osmotischen Druck führt zur Peptisation.



In weiterer Entwicklung wurde eine Gleichung gewonnen, welche die wichtigsten Größen für die Koagulation enthält. Wenn für d der Wert für einwertige Gegenionen eingesetzt wird, kann diese Gleichung in der Form

$$z_c d + r_i = d (\log C_{fix} - \log C_{coag}) \quad (2)$$

geschrieben werden. z ist die Valenz und r_i der Radius des Gegenions. C_{coag} ist die kritische Koagulationskonzentration, während d und C_{fix} spezifische Konstanten sind, die auch bestimmte physikalische Bedeutung haben. Es ist ersichtlich, daß zwischen der kritischen Entfernung und dem Logarithmus des Koagulationswertes eine lineare Beziehung bestehen muß. Wie gut unsere Experimente diese Forderung erfüllen, zeigen die nächsten Abbildungen. In Abb. 19 sind die berechneten d -Werte in Abhängigkeit von den ermittelten Koagulationswerten für ein-, zwei-, drei- und vierwertige Gegenionen in Wasser und anderen Lösungsmitteln aufgetragen. Lineare Beziehung wurde auch bei ver-

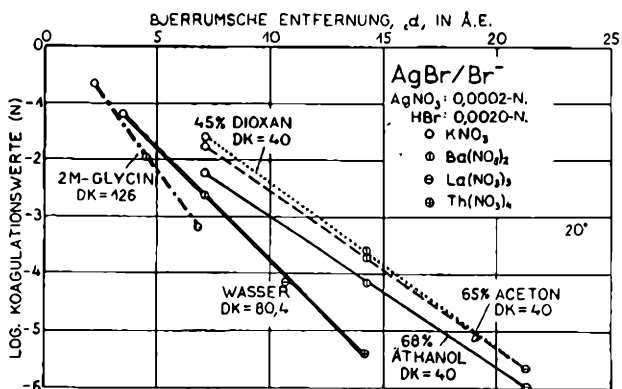


Abb. 19. Die Beziehung zwischen der BJERRUMSchen Entfernung d und den Logarithmen der Koagulationswerte der ein-, zwei-, drei- und vierwertigen Gegenionen für das negative Silberbromid-Sol *in statu nascendi* in Wasser, Wasser-Äthanol- (68 Gew. %, DK = 40), Wasser-Aceton- (65 Gew. %, DK = 40), Wasser-Dioxan- (45 Gew. %, DK = 40) -Gemischen und Glycinlösung (2 molar, DK = 126). Konzentrationen: $AgNO_3$ 0,0002-normal, HBr 0,0020-normal. 20°C

schiedenen Gemischen eines Lösungsmittels mit Wasser erhalten³⁴.

Eine weitere Bestätigung ergibt sich aus der Analyse des Einflusses der Gegenionengröße. Wir haben schon

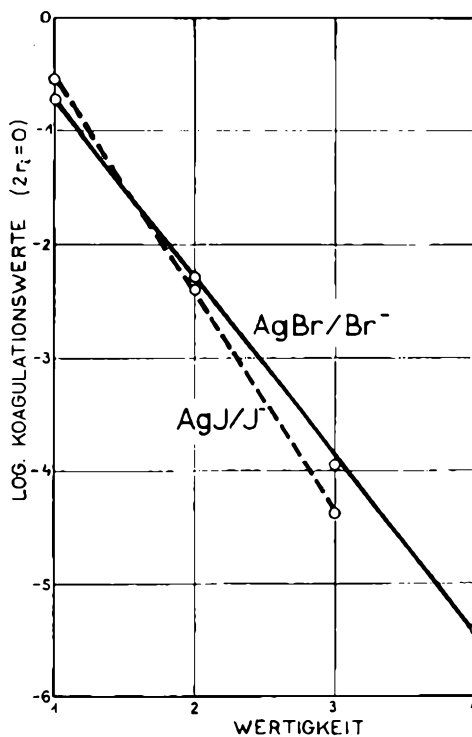


Abb. 20. Lineare Beziehung zwischen der Wertigkeit der Gegenionen und dem charakteristischen Koagulationswert ($2r_i = 0$) gemäß der Gleichung (2). Die Werte für das $AgBr/Br^-$ -Sol sind aus Abb. 10 entnommen

³⁴ B. TEŽAK, E. MATIJEVIĆ, J. KRATOCHVIL und H. FÜREDI, *Proceedings of the Symposium on Co-Ordination Chemistry*, Copenhagen 1953, S. 92.

gezeigt, daß zwischen den Ionenradien und entsprechenden Koagulationswerten eine lineare Beziehung besteht (Abb. 10). Wenn man die Linien jeder Valenzgruppe auf den Radius gleich Null extrapoliert, erhält man *charakteristische* Koagulationswerte für die betreffenden Valenzgruppen. Aus der Gleichung (2) geht dann hervor, daß diese Werte in *linearer* Beziehung zur Valenz der Gegenionen stehen müssen. Abb. 20 gibt uns die Bestätigung dieser Forderung für das Silberbromid sowie für das Silberjodid-Sol¹⁶.

Alle diese Resultate bestärken uns in der Überzeugung, daß die Voraussetzungen, die als Grundlagen der dargelegten Anschauungen gedient haben, als richtig angesehen werden müssen.

5. Schlußbemerkung

Zuletzt sei etwas über die Bedeutung unserer Arbeit für die theoretische und praktische Photographie, be-

sonders für die Emulsionstechnik, gesagt. Es ist bekannt, daß die Photographie lange auf *qualitativer* und *empirischer* Grundlage fußte. Auch die Aufstellung von Silberhalogenidemulsions-Rezepten macht hier keine Ausnahme. Nun sind in allen Gebieten der Photographie Bestrebungen vorhanden, die Prozesse theoretisch zu erklären und auf *quantitative* Basis zu stellen. Die Lösung der Probleme bei der Vorbereitung der Emulsionen setzt die Kenntnis der Fällungserscheinungen der Silberhalogenide voraus. Wir glauben, daß diese Voraussetzung jetzt zum großen Teil erfüllt ist. Unsere Versuche sind zwar mit niedrigen Konzentrationen der Fällungskomponenten und mit kleinen Zusätzen der lyophilen Kolloide ausgeführt worden. Die Arbeit kann aber jetzt auch auf andere Versuchsbedingungen ausgedehnt werden³⁵, die das angestrebte Ziel mit großer Wahrscheinlichkeit erreichen lassen.

³⁵ E. E. LOENING, *Fundamental Mechanism of Photographic Sensitivity*, Butterworths Sci Publ., 1951, S. 126, 149.