Bemmelen's zur Bestimmung des Kolloidgehaltes in „Bauxit“-haltigen Gesteinen anwenden, so würde man die Tonerde aus dem Hydrargillit (Diaspor ist in Salzsäure unlöslich) zusammen mit der kolloid in Lösung gegangenen Tonerde in einem einzigen Komplex bekommen, aus dem der Gehalt an Gelsubstanz nicht ersehen werden könnte. Es sind aber Versuche mit schwach alkalischem, beziehungsweise essigsäurem Wasser im Gange, welche ebenso wie die Hygroskopizitätsbestimmungen von Bauxiten die Färbversuche ergänzen sollen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. Dr. K. Redlich und Privatassistenten Dr. P. Großpietsch, welche uns in der liebenswürdigsten Weise Bauxitvorkommen zur Verfügung stellten, ebenso wie Herrn Regierungsrat Prof. Dr. F. Berwerth und Herrn Universitätsassistenten Dr. Rolf von Görgey für überlassene Bauxite unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

*Mineralog. Institut
der K. K. Universität Wien.*

Zur Kolloidchemie der photographischen Bildentwicklung.

Von Lüppe-Cramer und R. Ed. Liesegang.

(Aus dem wissenschaftl. Laboratorium der Dr. C. Schleußner A. G. und dem neurologischen Institut in Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 30. Oktober 1911)

Außer der heute in der Praxis fast ausschließlich geübten „chemischen“ Entwicklung der photographischen Schichten gibt es noch eine viel ältere, die sogenannte physikalische. Während im ersten Falle das Bromsilber selbst reduziert, das Material zum Aufbau des Bildes also von der Schicht selbst geliefert wird, besteht der gewöhnliche Fall der physikalischen Entwicklung darin, daß aus einem Gemisch von Silbernitrat mit einem geeigneten Reduktionsmittel sich Silber aus übersättigter Lösung an den durch die Belichtung entstandenen Silberkeimen des Bildes niederschlägt. Hierbei bleibt das Halogensilber der Schicht selber unverändert, so zwar, daß man es auch vor der Entwicklung entfernen kann, ohne daß die Entwickelbarkeit dadurch Einbuße erleidet.

Es ist nun des öfteren behauptet worden, daß der Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Hervorrufung ein rein äußerlicher sei, weil es sich in beiden Fällen um die Auslösung einer übersättigten Lösung von Silber durch Silberkeime handle und der ganze Unterschied nur in der Bezugsquelle des Silbers bestehe. Es zeigen sich indessen bei genauerer Betrachtung der beiden Entwicklungsarten doch erhebliche Verschiedenheiten, und diese führen auf so ausgesprochen kolloidchemische Probleme, daß wir es für angebracht halten, unsere Versuchsergebnisse und Anschauungen gerade an dieser Stelle neu auszulegen.

Ueber den großen Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung hat sich

schon H. W. Vogel¹⁾ ausgesprochen, indem er schreibt:

„Man fand zunächst, daß Bromsilberkollodium, alkalisch entwickelt, sich zwei- bis dreimal empfindlicher erwies, d. h. eine zwei- bis dreimal kürzere Belichtungszeit erforderte, als bei Anwendung des physikalischen Entwicklers. Bei Bromsilbergelatineplatten tritt dieser Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung noch viel stärker hervor. Hier zeigt sich die chemische Entwicklung etwa 40 mal empfindlicher als die physikalische. Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden.“

Hierzu sei zunächst erwähnt, daß das von H. W. Vogel betonte „Empfindlichkeitsverhältnis“ der verschiedenen photographischen Systeme gegenüber den beiden Arten von Entwicklung nicht etwa hauptsächlich von dem Bindemittel, ob Kollodium oder Gelatine, sondern vor allem von dem Dispersitätsgrade des Bromsilbers abhängt. Ein Bromsilber mittlerer Korngröße, wie es etwa in der Albertschen Kollodium-Emulsion oder den meisten Diapositivplatten verwendet wird, bedarf für die physikalische Hervorrufung nur einer wenig längeren Exposition als für die chemische, doch treten mit zunehmender Korngröße die erforderlichen Belichtungszeiten immer mehr auseinander.

¹⁾ H. W. Vogel, Photochemie, 5. Aufl. bearbeitet von E. König (Berlin 1906), 145.

Bei sehr feinkörnigen, sogenannten kornlosen Schichten, die das Halogensilber kolloiddispers enthalten, tritt der von H. W. Vogel hervor gehobene Unterschied in der „Empfindlichkeit“ gegenüber den verschiedenen Entwicklungsmethoden überhaupt kaum mehr in die Erscheinung²⁾.

Aber auch in der Bezugsquelle des Silbers allein liegt nicht der wesentlichste Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Hervorrufung. Versetzt man geeignete Entwicklerlösungen mit bromsilberlösenden Agenzien, wie Ammoniak, Thiosulfat, Rhodanid, so wird die gewöhnliche Entwicklung offensichtlich gestört und es treten ganz analoge Unterschiede in den für die Entstehung des latenten Bildes erforderlichen Expositionszeiten auf, wie sie H. W. Vogel angibt und die wiederum in völliger Abhängigkeit stehen von der Korngröße, also dem Dispersitätsgrade des Halogensilbers. Endlich ist aber nicht einmal eine Lösung des Bromsilbers als Komplexsalz erforderlich, um eine wesentlich veränderte Entwicklung zu erzielen, die sich auch zunächst wieder darin äußert, daß man bei gereiften Schichten eine bedeutend verlängerte Belichtungszeit gegenüber der für die gewöhnliche Entwicklung notwendigen gebraucht. Eine solche Variante beruht auf der Entwicklung mit relativ „schwach“ wirkenden Reduktionsmitteln, wie Ferrozitrat, Tannin + Soda, Hydrochinon oder auch Metol mit Bikarbonat, Gallussäure + Soda, Formaldehyd mit Aetzkalkalien. Auch ungewöhnlich starke Verdünnung und übermäßiger Bromidzusatz bei normalen Entwicklern können zu einer ähnlichen Modifikation des Reduktionsprozesses führen³⁾.

Ein sehr wesentliches übereinstimmendes Moment zeigt sich bei den erwähnten Entwicklungsvarianten in Form und Farbe des Silbers, das sich bei der Hervorrufung des Bromsilbers abscheidet. Während bei der gewöhnlichen Negativentwicklung schwarzes Silber entsteht, liefern die angedeuteten unnormalen Modifikationen das Silber in seinen bekannten Farben, beziehungsweise in der hellgrauweißen „B-Form“⁴⁾.

Eine weitere wichtige Ähnlichkeit zeigen einige der berührten Entwicklungsarten darin, daß das Silber sich nur an der Oberfläche des Kornes abscheidet, während bei der gewöhnlichen

chemischen Entwicklung die Reduktion von außen nach innen erfolgt und anscheinend das ganze Bromsilberkorn in Silber umgewandelt wird. Bezüglich der gewöhnlichen physikalischen Hervorrufung ist es ohne weiteres verständlich, daß das naszierende Silber sich nur an der Oberfläche des Kornes niederschlagen kann. Aber auch bei Anwendung halogensilberlösender Agenzien in normalen chemischen Entwicklern, bei der sogenannten dichroitischen Entwicklung, verläuft der Vorgang offenbar ähnlich: es wird zunächst Bromsilber gelöst und dieses scheidet sich bei seiner Reduktion an den Belichtungskeimen aus, die hauptsächlich an der Kornoberfläche sich befinden. Es treten auch hier Komplikationen auf, die in Beziehung zum Dispersitätsgrade des Bromsilbers stehen, wie der eine von uns⁵⁾ eingehend beschrieben hat.

Nun hatte R. Ed. Liesegang⁶⁾ schon 1901 in einer Arbeit: „Ueber die Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit der Trockenplatte vom Entwickler“, aus verschiedenen Beobachtungen geschlossen, daß auch gewisse schwache Entwicklerlösungen, die aber sicherlich auch als „chemische“ zu bezeichnen wären, ihre Wirkung anscheinend nur auf die Oberfläche des Kornes erstrecken und es für wahrscheinlich erklärt, „daß ein schwacher Entwickler die gröberen Bromsilberkomplexe nur oberflächlich reduziert, während der starke ganz bis ins Innere zu dringen vermag“. Auch Lüppo-Cramer⁷⁾ hatte bei seinen Untersuchungen über die Wirkung der oben bereits aufgezählten schwachen Entwicklermischungen auf Bromsilber aus den a. a. O. näher geschilderten Phänomenen den Eindruck gewonnen, daß hier eine weitgehende Uebereinstimmung mit der physikalischen Entwicklung vorliege. Alle diese Hervorrufungsmethoden erzeugen nämlich ein äußerlich sehr feines, meist farbiges Silber; sie verlangen eine mit dem Reifungsgrade des Halogensilbers zunehmende (relativ) verlängerte Belichtungszeit, und ihre Wirkung findet offensichtlich in der Hauptsache an der Oberfläche des Kornes statt.

Jene unsere Vermutung über die innerhalb eines und desselben Kornes topographisch verschiedene Entwicklung, die wir der Kürze halber als „Kornoberflächen- und Korn-tiefenentwicklung“ bezeichnen wollen, haben wir zunächst durch weitere Untersuchungen zu kontrollieren versucht.

²⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, 570; daselbst die ältere Literatur.

³⁾ Lüppo-Cramer, Atelier d. Photogr. 1908, Heft 8 bis 10.

⁴⁾ R. Ed. Liesegang, Photochem. Studien (Düsseldorf 1895), 28; auch Phot. Archiv 1895, 177; Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 3, 33, 135, 170 (1908).

⁵⁾ Atelier d. Photogr. I. c.

⁶⁾ Phot. Almanach 1901, 5.

⁷⁾ Atelier d. Photogr. I. c.

Zur eindeutigen Auffassung des Entwicklungsvorganges erwies es sich zunächst als ratsam, alle Agenzien, die eine eigentliche Auflösung des Bromsilbers (als Komplexsalz) bewirken könnten, fernzuhalten. Es wurden daher auch sulfithaltige Entwickler vermieden und als Typus der schwachwirkenden Reduktionsmittel Ferrozitrat, als Hervorrufers „normaler“ Reduktionskraft Eisenoxalat verwendet⁸⁾.

Entwickelt man nun unter Sensitometerskalen belichtete Bromsilberschichten möglichst gleichmäßigen und nicht zu großen Kornes (Schleußner-Diapositivplatten) mit Ferrozitrat, so erfolgt, wie bereits früher beschrieben wurde⁹⁾, die Entwicklung recht langsam, und es entsteht ein auch bei längster Hervorrufungsdauer nicht kräftig werdender Niederschlag von Silber, der nach dem Fixieren ein sehr dünnes, praktisch unbrauchbares Bild von meist rötlicher oder bräunlichroter Farbe hinterläßt. Man könnte vielleicht einwenden, daß infolge eines Gleichgewichtszustandes in der Lösung selbst ein Aufhören der Reduktion einträte und dadurch die Kraftlosigkeit der durch Ferrozitrat hervorgerufenen Bilder zu erklären sei. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn auch bei mehrfacher Erneuerung der Lösung durch frische blieb das Resultat unverändert.

Uebergießt man nun ein mit Ferrozitrat entwickeltes Bild mit Ferrooxalat, so tritt momentan eine rasche Weiterentwicklung des Bildes ein, das sich stark kräftigt und eine tiefschwarze Farbe annimmt. Auch der Schwellenwerterscheint durch diese Nachentwicklung mit Oxalat erheblich erniedrigt; bei unseren unter Chapman Jones-Skalen belichteten Platten erschien im Oxalat eine ganze Zahlenreihe mehr.

Es zeigt dieser Versuch deutlich, daß das bei der langsamen Entwicklung mit Ferrozitrat erhaltene rötliche Silber nicht etwa nur eine geringere Deckkraft besitzt als das mit Oxalat reduzierte schwarze, sondern es erscheint unseres Erachtens der Schluß gerechtfertigt, daß der schwächere Entwickler das Bromsilber nur an seiner Ober-

fläche reduziert hat, während der starke Eisenoxalatentwickler auch die tieferliegenden Schichten des Kornes zur Reduktion ausnutzte.

Eine ganz ähnliche Wirkung der verschiedenen Entwickler erhält man, wenn man bereits fertig entwickelte und fixierte Bilder, am besten wieder auf Diapositivplatten, mit einer geeigneten Bromierungsmischung¹⁰⁾ in Bromsilber überführt und bei Lichtzutritt erneut entwickelt. Die Hervorrufung mit Eisenzitrat gibt dann hellrote bis rotbräunliche, nach dem Trocknen manchmal auch violettrote Töne. Wenn man solche Bilder nachträglich mit Eisenoxalat nachentwickelt, so geht der Ton unter gleichzeitiger beträchtlicher Erhöhung der Deckkraft in Bräunlichschwarz bis Grünlichschwarz über. Entwickelt man Parallelplatten von vornherein nur mit Oxalat, so wird der Ton rein schwarz. Daß der Farbton bei der nacheinanderfolgenden Bearbeitung des Bildes, einmal mit Zitrat, dann mit Oxalat, sich von dem reinen Schwarz der nur mit Oxalat entwickelten Bilder unterscheidet, steht mit unserer Annahme in Einklang, daß die Zitratentwicklung zuerst nur eine äußere Hülle des Bromsilbers reduziert, während die nachfolgende Oxalatbehandlung einen weiteren Kern im Inneren des Kornes in schwarzes Silber überführt. Die beiden Farben ergeben dann zusammen die bräunlichschwarze bis grün-schwarze Mischfarbe.

Eine ähnliche Nuancierung der Farbe photographischer Bilder durch Ueberführung des Silbers besonders in Ferrozyansilber und darauffolgende Reduktion mit alkalischem Zinnchlorür hat übrigens unlängst A. Neugschwendner¹¹⁾ beschrieben, als praktische Methode zum Tonen und Verstärken empfohlen und sich sogar patentieren lassen. Schon 1881 hat allerdings J. M. Eder¹²⁾ dieses Prinzip eines Tonungs- resp. Verstärkungsverfahrens bekanntgegeben. Auch dann, wenn man farbig entwickelte (fixierte) Chlorsilberbilder erst mit Goldchlorid, dann mit einem Entwickler behandelt, erhält man ähnliche Effekte.

Wir haben auch versucht, wie sich die verschiedenfarbigen Gelatine-Silbersole, die Lüppo-Cramer¹³⁾ durch Auslösung von Silberreduktionen mit variierender Keimzahl erhielt, bei

¹⁰⁾ 5 g Bichromat, 200 ccm Wasser, 10 ccm konz. Salzsäure, 2 g KBr.

¹¹⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 214 (1910).

¹²⁾ J. M. Eder, Handb. d. Photogr. 3, 5. Aufl. (Halle 1903), 562.

¹³⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 99 (1910). Vgl. auch die zusammenfassende Untersuchung von Wo. Ostwald: „Ueber Farbe und Dispersitätsgrad koll. Lösungen“ (Kolloidchem. Beihefte 2, 409 ff., 1911).

⁸⁾ Je drei Vol. der 30 prozentigen Lösungen von Kaliumoxalat bzw. Natriumzitrat kurz vor dem Gebrauche mit einem Vol. 30 prozentiger Eisenvitriollösung zu mischen. — Auch aus wässrigen Lösungen fällt Eisenoxalat schwarzes Silber, während das Zitrat bekanntlich das Sol liefert. (Carey Lea und Lüppo-Cramer, Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Phot. [Dresden 1908], 93.) Vielleicht spielen bei der Zitratreduktion die entstehenden Ferrizitate eine Rolle als Schutzkolloid. Es geht nämlich aus verschiedenen Angaben hervor, daß Ferrizitate amorphe, glasartige Massen bilden. (E. Valenta, Phot. Korr. 1897, 74.)

⁹⁾ Atelier d. Photogr. I. c.

der Ueberführung in Bromsilber und darauf folgender Wiederentwicklung verhielten. Es zeigte sich, daß das ursprüngliche Ausgangsmaterial höchsten Dispersitätsgrades, d. h. das gelbe Silber, nach der Bromierung sowohl durch Ferrozitrat, wie durch Ferrooxalat wieder zu gelbem Silber reduziert wird, das sich von der ursprünglichen Farbe nicht unterschied. Dagegen gaben die roten, violetten und blauen Sole nicht etwa ihre ursprüngliche Farbe wieder. Sie verhielten sich vielmehr auffallend übereinstimmend, indem die ganze Serie bei der Entwicklung mit Zitrat gelbrötliche Töne, bei der mit Oxalat grüne lieferte, ohne bemerkenswerte Nuancierungen in diesen Farben. Es ist bei diesen Versuchen zu beachten, daß bei der Bromierung der Silbersole geringeren Dispersitätsgrades wahrscheinlich Ostwald-Reifungen¹⁴⁾ eintreten werden, also schon bei der Halogenisierung eine Veränderung des Dispersitätsgrades erfolgen wird. Auch bei der Ueberführung des Silbers in Bromsilber durch Bromwasser anstatt durch die Chromatmischung, die im Prinzip dasselbe Resultat gab wie das beschriebene, ist eine Ostwald-Reifung nicht etwa ausgeschlossen, denn auch in Bromwasser ist Bromsilber merklich löslich. Eben wegen dieses wahrscheinlichen oder wenigstens möglichen Eintrittes einer Ostwald-Reifung bei der Wiederhalogenisierung des Silbers sind die zuerst angegebenen Resultate bei der verschiedenartigen Entwicklung der ursprünglichen Bromsilberplatten eindeutiger und sie gestatten daher eine leichtere Diskussion der Erscheinungen.

Wenn wir annehmen, daß die „farbige“ Entwicklung mit Ferrozitrat nur die Oberfläche des Bromsilberkornes verändert hat, während das Ferrooxalat weiter ins Innere dringt, so kann hier nach Lage der Dinge natürlich nicht von irgendwelchen verschiedenen Diffusionsvorgängen die Rede sein. Auch führen Annahmen über eine etwaige Membranwirkung des Silbers nicht zu einer brauchbaren Erklärung der ausschließlichen Oberflächenwirkung des schwächeren Entwicklers, wenn auch in anderen Fällen Membranen eine Rolle spielen können. Dagegen glauben wir eine diskutierbare Deutung der Vorgänge aus der verwickelten Natur des latenten Bildes ableiten zu können.

Die photographische Schicht ist nicht nur insofern ein disperses System, als die einzelnen

Halogensilberkörner in dem Gelatinegel verteilt sind¹⁵⁾, sondern auch jedes einzelne Korn stellt wieder ein kompliziertes disperses System für sich dar. Wir wollen der Einfachheit halber vorläufig davon absehen, daß auch schon das unbelichtete Korn offenbar heterogener Natur ist, wie besonders aus den Untersuchungen von W. Reinders¹⁶⁾ über die Aufnahme von Gelatine und anderen Emulsoiden durch kristallisierendes Chlorsilber und den hieraus auch von Lüppo-Cramer¹⁷⁾ gezogenen Schlüssen hervorgeht. Aber auch wenn wir das unbelichtete Halogensilberkorn noch als homogen annehmen würden, so haben wir doch bei dem uns hier beschäftigenden Entwicklungsprozeß ausschließlich mit dem belichteten Korn zu tun, das gewiß nichts weniger als homogen ist. Um das Problem nach Möglichkeit zu vereinfachen, wollen wir auch die Zerstäubung durch das Licht¹⁸⁾ außer acht lassen und lediglich die chemische Veränderung des Bromsilbers durch die Belichtung in Erwägung ziehen.

Nach diesen verschiedenen Vorbehalten kann man nun über die Topographie des latenten Bildes und seiner Entwicklung sich folgende Vorstellung machen. Die Belichtungssilberkeime bilden sich zunächst in einer amikroskopisch dünnen Schicht um die Oberfläche des Bromsilberkornes herum¹⁹⁾. An dieser Grenzfläche befindet sich noch „freies“ Silber und dieses ist bei der Einleitung der Entwicklung vor allem wirksam²⁰⁾. Je stärker „verdünnt“ das Silber durch sein festes Lösungsmittel, das Halogensilber, ist, desto mehr verliert es seine Eigenschaft, als Keim bei der Entwicklung zu dienen, was vor allem aus dem sogen. Albert-Versuch hervorgeht. Diese „Verdünnung“ des

¹⁵⁾ Auch die nach der Dickendimension der Schicht zu topographisch verschiedene Verteilung der Körner bedingt beim Entwicklungsprozeß interessante Komplikationen, die auch von Einfluß auf den Dispersitätsgrad des Silbers sind. (Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1911, 1453.)

¹⁶⁾ Chemisch Weekblad 1911, Nr. 15; Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 6, 686 (1911).

¹⁷⁾ Phot. Korr. 1911, 355.

¹⁸⁾ Lüppo-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), 2 ff.; daseibst die weitere Literatur.

¹⁹⁾ Die Anordnung wird theoretisch nicht ganz einer Kugelschale entsprechen, da an der Vorderseite des Kornes mehr Licht wirksam ist als an der hinteren Seite. Indessen wird man dies unberücksichtigt lassen können, da ja die Befunde sich stets nur auf den Durchschnitt der zahlreichen Körner der ganzen Dickendimension der Schicht beziehen und wir ja auch die durch die räumliche Verteilung dieser Körner bedingten Verschiedenheiten vernachlässigen müssen.

²⁰⁾ Lüppo-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), 29.

¹⁴⁾ R. Ed. Liesegang, Phot. Chronik 1909, Nr. 36; Zeitschr. f. physikal. Chem. 75, 374 (1911). Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 9, 73 (1911).

Silbers mit Halogensilber wird aber im Korn von außen nach innen zunehmen, weil der Bromdruck und damit die Tendenz zur Umkehrung des Prozesses mit der Entfernung von der Oberfläche zunimmt, innen also weniger Silber gebildet wird.

Es ist hiernach unserer früheren, nur aus einer mehr instinktiven Vermutung heraus geäußerten Annahme, daß die äußere Hülle eines belichteten Bromsilberkornes leichter reduzierbar sei als das Innere, eine erste Grundlage gegeben.

Es entsteht hier aber sogleich eine neue Frage. Wenn auch, wird man einwenden, der schwache Entwickler eine größere Konzentration des Keimsilbers im Haloid voraussetzt, um seine Wirksamkeit entfalten zu können, so wird doch während der Reduktion freies Silber gebildet, das doch seinerseits als Keim bei der Weiterentwicklung fungieren kann. Und hier liegt in der Tat ein neues Problem.

Wie wir in früheren Arbeiten²¹⁾ beschrieben haben, kann man zwei dispersoidchemisch verschiedene Hauptformen des Silbers im photographischen Prozeß unterscheiden, die schwarze A-Form und die grauweiße B-Form. Bei der raschen Reduktion eines löslichen Silbersalzes entsteht die A-Form, bei der langsamen die B-Form. Das A-Silber zeigt durch sein Verhalten gegen Quecksilberchlorid, daß seine Oberfläche erheblich größer ist als die der B-Form. Da aber das schwarze Silber der Negative sich ebenso verhält wie das A-Silber und dieses doch bei mikroskopischer Betrachtung äußerlich, als Ganzes, viel gröber erscheint als die helleren Niederschläge, so kann es trotz analogen Verhaltens zum Sublimat keine größere Dispersität im gewöhnlichen Sinne besitzen. Die große Oberfläche wird vielmehr veranlaßt sein durch eine Art Dendritenform nach außen und eine Schwammstruktur im Innern. Dagegen ist das Korn des B-Silbers, obgleich es vielleicht die gleiche Menge des Metalls enthält, sehr viel kleiner, weil es ganz geschlossen ist.

Nehmen wir nun an — wofür alle unsere Erfahrungen sprechen — daß auch bei der raschen gewöhnlichen Entwicklung mit Eisenoxalat sich A-Silber, bei der langsamen mit Eisenzitrat dagegen B-Silber bildet, so läßt sich ein Ausbleiben der Fortpflanzung des Reduktionsprozesses nach dem Korninnern bei der Hervorrufung mit Zitrat unserm Verständnis näher bringen. Das B-Silber hat eine sehr geringe spezifische Oberfläche und ist überdies am Orte

seiner Entstehung gewissermaßen zusammen-geschrunpft, so daß es nicht mehr in dem für die Fortpflanzung der Entwicklung erforderlichen molekularen Kontakt mit dem tiefer liegenden Bromsilber des Kornes bleibt. Es bildet sich mit anderen Worten nicht das für die chemische Entwicklung als Zwischenstufe erforderliche Photobromid, eine Annahme, die ihre experimentelle Stütze in einem früheren Versuche von Lüppo-Cramer²²⁾ gefunden hat: auch außerhalb der photographischen Schicht erhält man Photohaloide aus den Komponenten nur dann, wenn die spezifische Oberfläche auch des Silbers groß genug ist, d. h. wohl aus dem schwarzen Silbergel, das infolge seiner Peptisierbarkeit nachträglich auch noch in eine viel höher disperse Form übergehen kann, nicht aber mehr aus dem kompakten grauweißen²³⁾.

Es erscheint uns hiernach die Abhängigkeit der Korntiefenentwicklung von der Rapidität des Entwicklers nicht mehr unverständlich.

Unsere bisherigen Ausführungen bezogen sich ausschließlich auf das Bromsilber. Bei Chlorsilber liegen im Prinzip die Verhältnisse ähnlich, doch erhält man bei der Entwicklung mit Ferrozitrat einerseits, mit Oxalat andererseits, nicht ganz so große Unterschiede wie beim Bromsilber, offenbar weil das Chlorsilber schon durch Zitrat weitergehend reduziert wird. Im übrigen ist die leichtere Löslichkeit des Chlorsilbers, auch abgesehen von dem in der Praxis bei Chlorsilber ausschließlich in Frage kommenden sehr feinen Korn, der Grund, daß die farbige Entwicklung hier eine viel größere Rolle spielt²⁴⁾ und daß auch ausgesprochene „physikalische“ Entwicklungen mit ihren Begleiterscheinungen auftreten, wo man sie zuerst gar nicht erwartet. Bezüglich der „dichroitischen“ Entwicklung, besonders des Bromsilbers, hat Lüppo-Cramer²⁵⁾ das Material hierüber an anderer Stelle zusammengetragen. Für die Hervorrufung reiner Chlorsilberschichten werden

²²⁾ Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Photogr. (Dresden 1908), 74 ff.

²³⁾ Vgl. hierzu K. Sicking (Zeitschr. f. phys. Chem. 77, 9, 1911), der bei hohen Temperaturen und starkem Druck doch Photochlorid aus AgCl und kristallisiertem Ag erhielt.

²⁴⁾ J. M. Eder, Handb. d. Photogr. 3, 5. Aufl. 715 (Halle 1903). R. Ed. Liesegang, Photogr. Physik 20, 71 (Düsseldorf 1899). Camera obscura, Mai 1900 Photochem. Studien 1, 41 (Düsseldorf 1894). Photogr. Almanach 1904, 47. Die Entwicklung der Auskopierpapiere (Düsseldorf 1897). 17. L. Herm. Liesegang, Chlorsilberschnelldruckpapier (Düsseldorf 1901).

²⁵⁾ Lüppo-Cramer, Phot. Probleme (Halle 1907), 159 ff.

²¹⁾ Cf. Fußnote 4.

besonders häufig Rezepte empfohlen, bei denen infolge der leichten Löslichkeit des Chlorsilbers in Sulfid die vermeintliche „chemische“ Entwicklung in eine ausgesprochene „physikalische“ übergeht. Dies ist z. B. bei einem von E. König²⁶⁾ angegebenen und praktisch empfehlenswerten Rezept für die Entwicklung von Chlorsilbergelatine-Diapositiven der Fall (1 g Pyrogallol, 4 g wasserfreies Sulfid, 250 Wasser). Außer an dem Habitus des Silberniederschlags bei dieser und vielen analogen Entwicklungsarten erkennt man die eintretende Lösung des Chlorsilbers in dem sulfithaltigen Entwickler an dem teilweisen Ausfixieren an den Plattenrändern und an dem schließlich am Schalenboden entstehenden Silberspiegel.

Der Unterschied zwischen Kornoberflächen- und Tiefenentwicklung tritt nun natürlich am meisten hervor, je größer das Korn ist, und der schon zitierte Satz von H. W. Vogel: „Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so, wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden“, kann folgendermaßen interpretiert werden. Die scheinbare Lichtempfindlichkeit der grobkörnigen Schichten ist darauf zurückzuführen, daß bei chemischer Entwicklung eine sehr geringe Keimmenge das ganze Material eines großen Kornes zur Reduktion prädisponieren kann. Bei der Oberflächenentwicklung in ihren verschiedenen Varianten liegen dagegen die Verhältnisse günstiger, wenn das Korn fein ist, da ja die Gesamtoberfläche der bildgebenden Körner viel größer ist. Daher ist es für die oberflächliche Entwicklung bei gereiften Schichten notwendig, daß man durch eine weit über die für die gewöhnliche Hervorrufung erforderliche Zeit hinaus verlängerte Belichtung mehr Keimmaterial schafft.

Auf die bei der Reifung des Bromsilbers eine außerordentlich große Rolle spielende spurenweise Reduktion wollen wir an dieser Stelle nicht näher eingehen und verweisen diesbezüglich auf die Arbeit von Lüppo-Cramer²⁷⁾: „Zur Kenntnis des Reifungsvorganges“.

Ein ganz besonderes Problem bietet bei der chemischen Entwicklung die auffallende starke Veränderung der Kornform. Es tritt nicht etwa eine Pseudomorphose von Silber auf Bromsilber auf, sondern das entwickelte Korn hat eine von dem ursprünglichen gänzlich abweichende Form. Während das Bromsilber hochempfindlicher Platten eine ziemlich gleichmäßige

kugelige, oder auch deutlich kristallinische Gestalt besitzt, zeigt das entwickelte Silber eigenartige, und gegenüber dem ursprünglichen Material stark vergrößerte Formen, die man als „protuberanzenförmig“, „flaschenförmig“ und ähnlich bezeichnet hat. Diese Veränderung der Kornform ist von W. Scheffer²⁸⁾ nach zweierlei Richtungen gedeutet worden. W. Scheffer nahm an, daß die manchmal recht eigentümliche Formveränderung dadurch entstanden sein könnte, daß bei der Belichtung ein explosionsartiges Auseinanderfliegen der Substanz eintrete. Hiergegen hat Lüppo-Cramer²⁹⁾ geltend gemacht, daß jene Verzerrungen des Halogensilberkornes bei der Reduktion auch dann eintreten, wenn eine Entwicklung ohne vorherige Einwirkung strahlender Energie eingeleitet wird, z. B. durch Verschleierung mit Wasserstoffsuperoxyd usw., daß also explosionsartige Zerstörungen zur Erklärung der Deformierung kaum herangezogen werden können. Des weiteren wurde von W. Scheffer die sogen. Nährkörner-Theorie aufgestellt, die eine der Ostwald-Reifung beim Halogensilber ähnliche Aufzehrung der kleineren Körner zugunsten der größeren während des Vorganges der Entwicklung annimmt, wodurch auch die Korndeformierung erklärbar sein würde. Aber auch diese Auffassung erwies sich, wie Lüppo-Cramer a. a. O. gezeigt hat, als nicht genügend begründet, denn es ließ sich bei absichtlicher Zumischung von kolloidem Bromsilber zu einer gewöhnlichen hochempfindlichen Emulsion keinerlei Wirkung der zugefügten hochdispersen Bromsilberteilechen auf den Entwicklungsvorgang konstatieren. Wir können diese Versuche noch durch folgenden ergänzen.

Eine hochempfindliche Bromsilbergelatine-Emulsion wurde mit ungereifter Chlorsilbergelatine gemischt und Platten damit gegossen. Bei einer dem Bromsilber argpaßten sehr kurzen Belichtung ließ sich ein schwarzes Bild mit einem Rapidentwickler hervorrufen. Bei raschem Arbeiten ließ sich eine Verschleierung des Chlorsilbers vermeiden. Belichtete man andererseits sehr lange, d. h. mehrere Sekunden bei Tageslicht, so ließ sich mit einem stark verdünnten und stark bromidhaltigen Hydrochinonentwickler in einigen Minuten das Chlorsilberbild farbig hervorrufen. Wegen der Schwäche des Entwicklers wurde unter diesen Bedingungen das Bromsilber nur in Spuren reduziert. Es

²⁶⁾ Phot. Korr. 1903, 19.

²⁷⁾ Phot. Mitteilungen 1909, 328.

²⁸⁾ Phot. Rundschau 1907, 65; Phot. Korr. 1907, 233; Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 489 (1908).

²⁹⁾ Phot. Korr. 1911, 547.

wurde hierbei ebenfalls festgestellt, daß die Entwicklung des Bromsilbers durch das beigemengte Chlorsilber nicht begünstigt wurde, was wegen der größeren Löslichkeit des Chlorsilbers vielleicht noch eindringlicher gegen die Nährkörner-Theorie, d. h. einen Transport gelösten Halogensilbers von Korn zu Korn, spricht als der Versuch mit kolloidem Bromsilber.

Die Formveränderung des Bromsilbers beim gewöhnlichen Entwicklungsprozeß scheint also weder durch Vorgänge schon während der Belichtung, noch durch eine Art Verstärkungsprozeß nach dem Muster der Ostwald-Reifung während der Hervorrufung erklärt werden zu können, und es taucht die Frage auf, auf welche andere Weise die Korndeformation zustande kommen kann.

Die Struktur des Negativsilbers ist von großer Bedeutung, denn durch sie wird die Schwärzungskurve der Negative bestimmt, derjenige Maßstab, an dem der photochemische Vorgang bei der Belichtung überhaupt erst erkannt und gemessen werden kann. Die optische Deckkraft des Silbers ist natürlich durchaus nicht proportional seiner Masse, wenn wesentlich verschiedene Dispersitätsgrade vorliegen. Allerdings haben die Messungen von J. M. Eder³⁰⁾ bei den gewöhnlichen Bromsilberplatten des Handels eine annähernde Proportionalität zwischen Schwärzung und Silbermenge ergeben. Doch zeigen nach J. M. Eder Jodsilberkollodiumplatten die gleiche Schwärzung schon bei erheblich geringeren Silbermengen, und Silber-

spiegel sind noch viel undurchlässiger gegen Licht. Auch scheint aus Versuchen von Lüp-po-Cramer³¹⁾ hervorzugehen, daß die durch die Schwärzung sich ergebende „Empfindlichkeit“ einer Schicht auch bei gleicher Korngröße und gleicher Belichtungskeimmenge auch abhängig von dem Bindemittel der Emulsionen ist: das schwarze Silber der Gelatineemulsion deckt stärker als das gleich entwickelte weniger dunkle der Bromsilberkollodium-Emulsion. Man sieht, daß auch hier überall Komplikationen vorliegen, die es begreiflich erscheinen lassen, daß das Bunsen-Roscoe'sche Gesetz bei den photographischen Systemen nicht immer auch nur annähernd gültig ist.

Für die Beurteilung der Korndeformierung durch die Entwicklung ist auch die leichte Veränderung von Bedeutung, der das Negativsilber bei veränderten Bedingungen des Trocknens unterliegt. Die in der Plattenfabrikation so gefürchteten „Trockenränder“, die unvermeidbare Wirkung von Wassertropfen auf trocknenden Platten, sind Anzeichen des physikalisch labilen Zustandes des Silbergels im Negativ. Man wird hiernach vielleicht auch in Erwägung ziehen dürfen, ob das Silber nicht im Momente seiner Entstehung dem flüssigen Zustande nahe sein kann, wie ja nach H. Freundlich³²⁾ das vorübergehende Auftreten flüssiger Phasen auch bei Metallen nicht unwahrscheinlich ist. So erkennt man, daß der photographische Entwicklungsprozeß eine Fülle von Problemen birgt, deren endgültige Lösung wir von den Fortschritten der Kolloidchemie erwarten müssen.

³⁰⁾ J. M. Eder, Handbuch der Photographie III, 5. Aufl., 222.

³¹⁾ Koll.-Zeitschr. 3, 136 (1908).

³²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 320.

Das Verhalten der Kanten und Ecken bei einigen Diffusionsversuchen.

Von Raphael Ed. Liesegang.

(Eingegangen am 1. November 1911)

(Neurologisches Institut, Frankfurt a. M., Dir. L. Edinger.)

Die Schichten der Achate kann man sich entstanden denken durch Eindiffundieren einer Eisensalzlösung in ein Kieselsäuregel¹⁾. Um dies im Prinzip zu demonstrieren, wurden einige Diffusionsversuche, welche bisher meist in dünnen Gallertschichten vorgenommen wurden, ins Dreidimensionale übertragen: Eine zehnprozentige Gelatinelösung, welche mit einer

geringen Menge Silbernitratlösung versetzt worden war, wurde in eiförmigen Gefäßen erstarren gelassen, das Gallerstück herausgelöst, ev. noch etwas zurecht geschnitten, und dann in eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat geworfen. Diese Methode, welche geringere Silbermengen erfordert, gibt die Silberchromat-Schichtungen zwar mit geringerer Sicherheit²⁾, als

¹⁾ R. E. Liesegang, Zentralbl. f. Mineral., Geol. u. Pal. 1910, 593.

²⁾ H. Bechhold, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 194 (1905); R. E. Liesegang, Ueber die Schichtungen bei Diffusionen (Leipzig 1907), 35