Hypothesen, die mit elektrischen Vorgängen, Elektronen u. dergl. arbeiten.

Nun hatte der Verfasser in einer gemeinsamen Arbeit mit R. Ed. Liesegang²⁷⁾ unterschieden zwischen der physikalischen oder Kornoberflächenentwicklung und der chemischen oder Korntiefenentwicklung, und man wird unserer Auffassung beipflichten, daß bei chemischer Entwicklung das große Korn deshalb mehr leisten kann als das kleinere, weil, selbst gleiche wirksame Keimmenge angenommen, im ersteren Falle mehr Silber pro Korn reduziert werden kann als im zweiten. Bei der Kornoberflächenentwicklung liegen aber offenbar die Verhältnisse anders, denn hier kommt es vor allem auf die Anzahl der Keime an der Gesamtoberfläche der Körner an, da diese bei der physikalischen Entwicklung ausschließlich in Frage kommt. Wenn ich nun auch in bezug auf die Einzelheiten unserer Auffassung auf die erwähnte Arbeit zurückverweise, so möge hier doch noch eine Ergänzung nachgetragen werden.

Der Unterschied in der Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Bromsilbergelatineemulsionen, einerseits der höchstdispersen sogen. kornlosen Emulsionen, wie sie für das Lippmann'sche Interferenz-Farbenverfahren benutzt werden, andererseits der modernen höchstempfindlichen Porträt- und Momentplatten, kann auf mindestens 1:40 000 angenommen werden. Von dieser Steigerung ist nur ein Teil, wenn auch der größte, wohl auf Kosten der Vergrößerung des Kornes und damit verbundener innerer Vorgänge zu setzen, vielleicht durchschnittlich die Erhöhung der Sensibilität auf das 1000fache. Der letzte Grad der Empfindlichkeitszunahme ist indessen hauptsächlich den Reduktions Spuren zuzuschreiben, die sich bei der Reifung infolge der Wirkung der meist ammoniakalischen Gelatinelösung auf das Bromsilber

bilden²⁸⁾. Entfernt man durch geeignete Silberlösungsmittel einerseits aus einer sehr hochempfindlichen, andererseits aus einer mittelkörnigen Diapositivplatte die Reduktionskeime, so verschwindet der vorher vorhandene Unterschied in der Empfindlichkeit zum weitaus größten Teil, weil die Ueberlegenheit der hochempfindlichen Platte hier fast nur noch auf dem Vorhandensein der Reduktionskeime beruht. Die Wirkung der Reduktionskeime hat man sich nun wohl so vorzustellen, daß sie bei der Belichtung katalytisch die Zersetzung des Bromsilbers an diesen Punkten beschleunigen. Diese Wirkung wird von der äußersten Kornoberfläche, wo die Reduktionskeime sich befinden, nach dem Korninnern zu fortschreiten. Von dieser für die weitere Reduktion des Kornes günstigen Veränderung wird aber hauptsächlich nur die Korntiefenentwicklung Vorteile ziehen können, während die physikalische Entwicklung weniger davon berührt werden wird.

Man wird danach die oben angedeutete Schwierigkeit, auch bei der chemischen Entwicklung ausschließlich eine Keimwirkung des latenten Bildes anzunehmen, nicht mehr für unüberwindlich halten, wenn auch zugegeben werden muß, daß in den angedeuteten Fragen noch manche Einzelheiten geklärt werden müssen, die allerdings teilweise experimentell schwer zugänglich sind. Andererseits aber würde die Annahme besonderer Vorgänge bei der Belichtung gerade nur der hochempfindlichen Schichten eine Diskontinuität darstellen, die zuzugeben erst dann notwendig wäre, wenn man für jene anderen Vorgänge experimentelle Beweise hätte, die bislang nicht geliefert worden sind.

Vorläufig scheint mir die Entwicklung des latenten Bildes in allen Fällen ein genügend zuverlässiges Reagens auf vorhandene Silberkeime darzustellen.

Wissenschaftl. Laboratorium der Trockenplattenfabrik Kranseder & Co. in München.

²⁷⁾ Koll.-Zeitschr. 9, 290 (1911); Eder's Jahrb. 1912, 18.

²⁸⁾ Lüppo-Cramer, Photogr. Mitteil. 1909, 328.

Ueber die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydrosulfit, II.

Von Albert Steigmann (Heilbronn).

(Eingegangen am 29. Sept. 1920.)

Es wurde darauf hingewiesen, daß Hydrosulfit mehr als alle anderen photographischen Entwickler die Fähigkeit besitzt, freiwillig zahlreiche reduktionsauslösende Keime bei der Reduktion von Silbersalzen zu bilden. Eine Erklärung dafür wurde noch nicht versucht.

Nach P. P. von Weimarn hängt die Zahl der Punkte, an denen bei der freiwilligen Entstehung der beständigen, festen Phase die Kristallisation beginnt, vom Uebersättigungsgrade der Lösung — in unserem Falle von der Uebersättigung an Silber — ab.

Je größer die Uebersättigung an Silber ist, desto mehr Keime müssen nach den Ueberlegungen von Weimarn entstehen, um so kleiner werden die Kriställchen sein, die sich im Verlauf der Reduktion bilden.

Man könnte versucht sein, die starke Uebersättigung von Silberlösungen, wie man sie bei Reduktion von Hydrosulfit erhält, auf eine große Reduktionsgeschwindigkeit zurückzuführen. Man erhält aber auch bei langsamer Reduktion von Hydrosulfit z. B. bei Reduktion von Natriumsilberthiosulfat mit großem Thiosulfatüberschuß gelbe bzw. gelbbraune Sole, was auf zahlreiche Keime bzw. starke Uebersättigungen schließen läßt. Umgekehrt resultieren bei rascher Reduktion von gelatinehaltigen Silbersalzlösungen mit anderen Entwicklern blaue Sole.

Es ist anzunehmen, daß es in der Natur des Hydrosulfits liegt, zahlreiche Keime zu bilden und daß die starken Uebersättigungen, welche bei Reduktion mit Hydrosulfit auftreten, vielleicht auf dessen hohes Reduktionspotential zurückzuführen sind.

Man kann jedoch die Reduktion mit Hydrosulfit auch so leiten, daß weniger starke Uebersättigungen auftreten, indem man beispielsweise die Reduktionsgemische mit Keimen impft oder innerhalb derselben leicht reduzierbare Silbersalze entstehen läßt, z. B. Jodsilber innerhalb des durch Thiosulfatüberschuß schwer reduzierbar gewordenen Natriumsilberthiosulfats.

In diesem Falle entstehen aus dem Jodsilber Silberkeime bzw. Keimkomplexe, bevor aus dem schwer reduzierbaren Natriumsilberthiosulfat mit Thiosulfatüberschuß solche entstehen können. Man erreicht dabei genau dasselbe wie bei Zugabe von Keimen aus einer Keimlösung. — Die aus AgJ entstandenen Keime, welche wie Impfkristalle wirken, lassen es im weiteren Verlauf der Reduktion zu keiner Uebersättigung mehr kommen, durch die neue Kristallisationszentren entstehen könnten.

Natürlich werden sich bei der Reduktion durch lokale Uebersättigungen immer wieder vorübergehend Amikronen bilden, die jedoch nur in bezug auf stark übersättigte Lösungen beständig sind. Da aber übersättigte Lösungen wegen der vorhandenen aus AgJ entstandenen Keime, die sofort jede Uebersättigung aufheben, nicht mehr entstehen, so lösen sich die Amikronen zugunsten der primär entstandenen Keime auf. Man hat sich jedoch die Amikronen von verschiedener Größenordnung zu denken. Die größeren unter ihnen, die im Lauf der Reduktion trotz der primären Keime durch größere

lokale Inhomogenitäten entstehen, werden nicht gelöst, sondern betätigen sich ebenfalls als Keime, die den primär entstandenen Silber wegnehmen und sie dadurch an weiteren Wachstum verhindern. Erhöht man die Löslichkeit des Silbers durch schwache Säuren, so werden auch die größeren Amikronen zugunsten der primären Keime gelöst. Dieser Vorgang, der sich beim Wachstum der gelben Silberteileichen zu roten und blauen abspielen dürfte, wurde bereits beschrieben und nach Lüpko-Cramer¹⁾ als Ostwaldreifung des kolloiden Silbers bezeichnet. — Die Ostwaldreifung des Silbers bleibt aus, wenn man das Bisulfit des zerfallenden Hydrosulfits durch Soda abstumpft. Die vorübergehend durch lokale Uebersättigung des Reduktionsgemisches entstandenen größeren Amikronen werden dann nicht mehr gelöst, sondern schlagen im weiteren Verlauf der Reduktion ebenfalls Silber auf sich nieder, das sie den anderen Keimen wegnehmen. — Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen, welche angestellt wurden, um die günstigsten Bedingungen für ein neues Verfahren der Entwicklung nach dem Fixieren zu finden, gestatteten dasselbe so auszuarbeiten, daß die bestmöglichen Resultate erzielt wurden. Es war erwünscht, das Verfahren so zu gestalten, daß sich damit möglichst rasch und billig entwickeln ließ. Da man bei physikalischer Entwicklung verhältnismäßig viel Silber für die Entwicklerlösung braucht, mußte nach einer billigen Silberquelle gesucht werden, welche sich denn auch in verbrauchten Fixierbädern finden ließ. Dieselben fallen bei jedem Photographen ab und können auf das vier- bis fünffache mit Thiosulfatlösung 1:5 verdünnt werden.

Größere Schwierigkeiten waren zu überwinden, als es galt, die Entwicklung möglichst rasch durchzuführen, ohne dabei viel Silber in Form von Schlamm zu verlieren. Das Silber (Silberschlamm) fällt in der Entwicklerlösung nur dann aus, wenn dieselbe an Silber stark übersättigt ist. Es ist deshalb zur Vermeidung von Silberverlusten dafür zu sorgen, daß die Uebersättigung ständig aufgehoben und möglichst viel Silber in der Zeiteinheit zur Deckung des Bildes verbraucht wird, wodurch natürlich auch eine beschleunigte Entwicklung einsetzt. Man erreicht dies am besten dadurch, daß man mit dem latenten fixierten Bild zahlreiche Belichtungssilberkeime in die Entwicklerlösung bringt und aus bisulfitsauren,

¹⁾ Lüpko-Cramer, loc. cit.

jodkaliumhaltigen Lösungen reduziert, in denen sich, wie wir gesehen haben, die spontan in der Entwicklerlösung entstehenden Amikronen zugunsten der schon vorhandenen — in diesem Falle der Belichtungssilberkeime des latenten Bildes — auflösen.

Da auf wenig gereiften Chlor- und Chlorbromsilberschichten bei genügend langer Belichtung sehr viele Keime entstehen, wie aus Untersuchungen von L ü p p o - C r a m e r ²⁾ hervorgeht, sind dieselben für die Entwicklung mit Hydrosulfit am besten geeignet. Die einzelnen Belichtungskeime werden, da sie in großer Zahl vorhanden sind, nicht stark wachsen. Die Deckung des Bildes geschieht in diesem Falle nicht, wie bei der chemischen Entwicklung gereifter Emulsionen, durch verhältnismäßig wenige große Silberkörner, sondern durch eine Unzahl kleiner Silberteilchen. Da das Silber der nach dem neuen Verfahren entwickelten Gaslichtpapiere kolloiddispers ist, lassen sich die Bilder leicht nach den verschiedensten Tonungsverfahren tonen. Jodkalium leistet bei der Entwicklung von Gaslichtpapieren gute Dienste zur Beschleunigung der Entwicklung. Soda, welches bekanntlich die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats ebenfalls beschleunigt, darf nicht verwendet werden, da es das Bisulfit abstumpft, welches, wie wir gesehen haben, entstehende Amikronen zugunsten der Belichtungskeime löst. Die amikroskopischen Silberteilchen bleiben in alkalischer Lösung erhalten und es entsteht dadurch ein Gelbschleier, der den Belichtungskeimen alles Silber wegnimmt und das Bild überdeckt. Das gilt hauptsächlich für die Entwicklung gereifter Emulsionen, auf denen immer verhältnismäßig wenig Belichtungskeime entstehen, so daß in der Entwicklerlösung (die wenigen Keime schlagen nur geringe Mengen Silber auf sich nieder) starke Uebersättigungen eintreten, was zur Bildung zahlreicher Schleierkeime führt.

Wie wir schon oben gesehen haben, kann das Silber, das bei dem neuen Verfahren nötig ist, direkt aus dem Bad, in dem die Bilder fixiert werden bzw. aus verbrauchten Fixierbädern bezogen werden, dank der Fähigkeit des Hydrosulfits Natriumsilberthiosulfat selbst bei großem Thiosulfatüberschuß zu reduzieren.

Die wenig gereiften, überexponierten, hartarbeitenden Gaslichtpapiere, die nach dem neuen Verfahren entwickelt werden sollen, kommen in ein verbrauchtes Fixierbad, das vorteilhaft mit frischer Fixiernatronlösung verdünnt wird. Nach zwei Minuten ist das Bild schon genügend ausfixiert, um es am Tageslicht mit Hydrosulfit aus dem Fixierbad heraus eventl. unter Zusatz von Jodkalium entwickeln zu können. Das Bild, das in nassem Zustande gelbe Farbe zeigt, wird beim Aufrocknen dunkelbraun.

Bei Entwicklung mit Natriumhydrosulfit erreichen die einzelnen Silberteilchen eine maximale Größe von $0,03\ \mu$. Man kann sich denken, daß deshalb zur Deckung von Bildern, die mit Hydrosulfit entwickelt werden, bedeutend mehr Silberteilchen nötig sind, als für die gewöhnliche Entwicklung, bei der das Silberkorn verhältnismäßig groß ist. Es sind deshalb für das neue Verfahren auch aus diesem Grunde (also nicht allein zur Kürzung der Entwicklungszeit und zur Vermeidung von Silberverlusten) nur solche Halogensilberemulsionen zu gebrauchen, auf denen bei genügend langer Belichtung zahlreiche Silberkeime entstehen können, die dann durch einen der Kristallisation ähnlichen Prozeß zu gelben und braunen Silberteilchen heranwachsen und durch ihre große Zahl zur Deckung des Bildes führen. Zu diesen Emulsionen gehören die bereits erwähnten, wenig gereiften, stark chloresilberhaltigen Schichten von Gaslichtpapieren. Völlig unbrauchbar sind gereifte Emulsionen, die für Momentaufnahmen in Verwendung sind.

Das neue Verfahren ist hauptsächlich insofern von Interesse, als es erlaubt, einen genauen Einblick in den Mechanismus der physikalischen Entwicklung zu gewinnen, der sich von dem der gewöhnlichen Entwicklung — wie schon L ü p p o - C r a m e r feststellte ³⁾ — grundsätzlich unterscheidet.

Von dem bekannten Verfahren zur Entwicklung nach dem Fixieren dürfte das neue wohl das feinste bildgebende Silber liefern, womit sich auch die Gradationsabweichungen gegenüber der gewöhnlichen Entwicklung und anderen Verfahren der physikalischen Entwicklung erklären lassen.

²⁾ L ü p p o - C r a m e r, Photographische Korrespondenz 1913, 509.

³⁾ L ü p p o - C r a m e r, Atelier des Photographen 1908, 1.