zylinders geschleudert, so daß auf diesem eine feste kompakte Masse sich bildet.

Die vom Grafen Botho Schwerin gegebene, oben angeführte Erklärung hierfür ist unrichtig, wie sich leicht nachweisen läßt:

Setzt man nämlich zu einer Rohkaolinsuspension kolloide Kieselsäure, so findet keine Ausscheidung der Quarz- und Sandkörner statt; auf Zusatz von Hydroxylionen auch nicht.

Werden aber durch Zusatz von Alkalisilikat die Quarz- und Sandkörner abgeschieden, und setzt man dann nach entsprechender Verdünnung mit Wasser OH'-Ionen in genügender Konzentration hinzu, so daß der Schwellenwert, oberhalb dessen die Ausflockung der Kaolinteilchen erfolgen muß, überschritten wird, so findet auch die kolloidchemische Konstitutionsänderung der Ton- oder Kaolinteilchen statt²⁾.

Ich habe schon damals darauf hingewiesen, daß bei dieser Ausflockung der Kaolinteilchen die Konzentration der Hydroxylionen das Maßgebende ist, und daß auch die Kationen, aber in ganz geringem Maße, diesen Vorgang beeinflussen.

Die mit dieser Ausflockung verbundene und dieser vorausgehende Bewegung in der Ton- oder Kaolinsuspension, die darauf zurückzuführen ist, daß zwischen den negativ geladenen Ton- oder Kaolinteilchen und den Hydroxylionen eine elektrostatische Abstoßung stattfindet, kommt in einer Kaolinsuspension, der Alkalisilikat zugesetzt worden ist, nicht vor.

²⁾ Vgl. P. Rohland, Koll.-Zeitschr. 9, 4 (1912), über die Einwirkung von Hydroxylionen auf Kaolinemulsionen.

Und wenn zu einer sehr verdünnten Kaolinsuspension Alkalisilikat gesetzt wird, so findet, trotzdem OH'-Ionen in der Lösung vorhanden sind, nur eine mechanische Abscheidung der Quarz- und Sandkörner statt, aber keine Ausflockung der Kaolinteilchen, weil eben die Konzentration der OH-Ionen nicht groß genug ist, um den Schwellenwert, oberhalb dessen die Ausflockung stattfindet, zu erreichen.

Diese Versuche ergeben unzweifelhaft, daß die hydrolytisch aus dem Alkalisilikat abgespaltene Kieselsäure nicht für die mechanische Abscheidung der Quarz- und Sandkörner verantwortlich gemacht werden kann, ebensowenig die abgespaltenen Hydroxylionen. Vielmehr ist als Ursache dieser schnellen Abscheidung der Quarz- und Sandkörner das nichtdissoziierte kolloide Alkalisilikatmolekül anzusehen; hierdurch wird die Ton- oder Kaolinsuspension in einen eigentümlichen Solzustand, der eine gleichmäßig feine Verteilung der Ton- oder Kaolinteilchen herbeiführt, versetzt, so daß die Quarz- und Sandkörner, die in der Rohkaolinsuspension ohne Zusatz von Alkalisilikat haften bleiben, rasch zu Boden sinken.

Die Versuche und daraus gezogenen Schlußfolgerungen von G. Maschhaupt³⁾ sind deshalb nicht ganz richtig, weil dieser bei der Einwirkung von Hydroxylionen auf Kaolin- und Tonsuspensionen den oben beschriebenen Schwellenwert übersehen hat, worauf auch G. Wiegner⁴⁾ aufmerksam macht.

³⁾ G. Maschhaupt, Landwirtschaftl. Versuchsstationen 83, 467 (1914).

⁴⁾ G. Wiegner, Landwirtschaftl. Versuchsstationen 283 (1914).

Die Kolloide in Pyridin.¹⁾

Von A. Pieroni und E. Girardi (Bologna). (Eingegangen am 17. Juli 1914)

Die Kolloide werden in Lösungsmitteln gebildet, in welchen die betr. Körper schlecht oder gar nicht löslich sind oder, richtiger gesagt, in den gesättigten Lösungen der Kolloide selbst. Für ein und dasselbe Lösungsmittel sind die maximalen Konzentrationen, die die Körper daselbst im kolloiden Zustande erreichen können, zwar sehr verschieden, aber immer relativ gering. Ebenso wie für ein gegebenes Lösungsmittel die Maximalkonzentrationen der verschiedenen

Kolloide verschieden sind, ebenso sind auch die maximalen Konzentrationen, die ein und dieselbe Substanz im kolloiden Zustande in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt, verschieden, wie dies gleichfalls, wenn auch in weitaus größerem Umfange, für jene Körper gilt, die echte Lösungen geben. Zweifellos hängt diese, soweit sie die Maximalkonzentrationen der kolloiden Lösungen anbetrifft, wenigstens scheinbare Unregelmäßigkeit außer von den chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels und der gelösten Substanz, auch von den physikalischen

¹⁾ Uebersetzt von J. Matula (Wien).

Eigenschaften dieser beiden ab. Ich beschäftigte mich nun gerade mit in diesem Sinne gerichteten Versuchen, die die Konzentrationen der Kolloide in ihrer Beziehung zu den Eigenschaften der Lösungsmittel, und zwar namentlich zur Dielektrizitätskonstante derselben betrafen, als ich die Beobachtung machte, daß einige in Pyridin gelöste Körper bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels und bei Wasserzusatz kolloide Lösungen liefern²⁾. Ich hielt es nun für angezeigt, wenngleich ich auch meine früheren Untersuchungen fortsetzte, dieser Erscheinung weiter nachzugehen und das Verhalten einiger Salze derselben Säure, aber verschiedener Basen zu untersuchen, um festzustellen, ob in der Bildung kolloider Lösungen bei Anwesenheit von Pyridin, Wasser und eines Reduktionsmittels eine gewisse Regelmäßigkeit besteht.

Ich will gleich vorwegnehmen, daß die Entstehung und Konzentration des Kolloides unter derartigen Bedingungen verschieden für das Chlorid, Nitrat und Azetat der verschiedenen untersuchten Metalle ist, daß aber für alle Chloride, alle Azetate und alle Nitrate, die ich untersuchte, große Analogien bestehen. Es spielt also hierbei das in der Lösung anwesende Anion eine größere Rolle als das Kation.

Bei allen Chloriden und Nitraten, und im allgemeinen bei allen Salzen starker Säuren ist es notwendig, zur pyrogallolhaltigen Pyridinlösung eine beträchtliche Menge von Wasser zuzusetzen, ehe man eine kolloide Lösung erhält, während dies z. B. beim Quecksilber- oder Silberazetat schon ohne merklichen Wasserzusatz bewirkt werden kann.

Aus diesen Tatsachen ließe sich schließen, daß es bei peinlicher Dosierung der Wassermenge, die eben hinreicht, daß in der Lösung die ersten kolloiden Teilchen oder Mizellen erscheinen, möglich wäre, etwas über die relative Energie der verschiedenen Anionen auszusagen; so aber verhält sich das Pyridin den verschiedenen Kationen gegenüber nicht ganz indifferent, sondern zeigt bei Gegenwart derselben ein verschiedenes Verhalten, weswegen die erhaltenen Messungsergebnisse nur in grober Weise mit den auf elektrischem Wege oder mittels anderer genauerer Methoden festgestellten Werten übereinstimmen. Tatsächlich ist auch bekannt, daß das Pyridin Komplexsalzbildungen (A. Werner) nach beispielsweise folgendem Schema eingeht:

Ich halte es für zweckmäßig, diese bemerkenswerte, wenngleich voraussiehende Uebereinstimmung zu erwähnen, um die Erklärung der Rolle, die das Pyridin und ganz allgemein bestimmte Lösungsmittel bei der Bildung kolloider Lösungen spielen, zu erleichtern.

Auf die gelöste Substanz kann das Pyridin in merklicher Weise wirken, indem es sich addiert oder jene Komplexe bildet, die oben angedeutet wurden, oder aber es übt keine merkliche Wirkung aus. Im ersten Falle, wobei wir annehmen wollen, daß sich das einfachste Additionsprodukt bildet, wird sich zufolge der Wirkung des Wassers zunächst bilden:

(wobei M das Metall, Hlg den Halogenrest bedeutet).

Bildet sich hingegen der Komplex $\text{M Py}_x \cdot \text{Hlg}$ (wo x nach der Werner'schen Theorie nie größer als 8 ist), so hat man bei Wasserzusatz:

Bei weiterem Wasserzusatz wird das Produkt M Hlg der Formel (1) in der gewöhnlichen Weise ionisieren:

und das Ion $\text{M}(\text{Py})_x$ der Formel (2) wird sich gleichfalls, wenn auch nur zum kleinsten Teil, nach folgender Gleichung spalten:

Im zweiten Falle, das ist also in jenem, in welchem das Pyridin keinen Anteil an der Verbindung nimmt, wird der Zusatz von Wasser die Ionisation des Salzes nach der in Formel (3) angedeuteten Weise begünstigen. Das Pyridin nun, das eine genügend starke Base ist, gibt unter Einwirkung des Wassers Hydroxylionen ab:

und hat die Tendenz vom ionisierten Salze das Metall in Form des Hydrats abzutrennen, auf welches, wenn hierzu geeignet, das Pyrogallol dann seine reduzierende Wirkung entfaltet und das Metall abtrennt. Geschieht der Zusatz des Wassers unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln, so wird das Metall, auch wenn das Salz in relativ starken Konzentrationen im Pyridin gelöst ist, im kolloiden Zustande abgetrennt; der allmähliche Zusatz von Wasser wirkt, wie man aus den weiter unten beschriebenen Reaktionen ersehen kann, so, daß das Salz, auch

²⁾ Gaz. chimic. 43, I, 197.

wenn es in großer Menge anwesend ist, nur in kleinsten Konzentrationen mit dem Reduktionsmittel reagiert, also eben jene Bedingungen vorhanden sind, die mittels der gewöhnlichsten Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen erreicht werden.

Und nun ist es auch leicht zu erklären, warum gewisse in Pyridin gelöste Salze schwacher Säuren direkt mit dem Reduktionsmittel reagieren, ohne daß Wasserzusatz erforderlich ist. Schon in wässriger Lösung haben derartige Salze die Tendenz, unter Bildung basischer Salze zu hydrolysieren. (So z. B. scheidet das Eisenazetat beim Kochen basisches Azetat ab.) Nun wird dieser Vorgang durch die in Frage stehenden basischen Eigenschaften des Pyridins erleichtert, vielleicht auch direkt hervorgerufen, welches um so merklicher in diesem Sinne wirkt, je schwächer die Säure ist.

Aus dem im vorhergehenden Dargelegten ergibt sich also klar, daß man mit Pyridin leicht kolloide Lösungen erhält; hier sei noch einer weiteren Tatsache Erwähnung getan, die diese Eigenschaft des Pyridins oder besser dieses „Kolloidbildungsvermögen“ desselben noch augenfälliger macht. Löst man Kaliumpolysulfid oder Schwefel in Pyridin und verdünnt mit Wasser, so bekommt man eine kolloide Schwefellösung.

Ebenso wie Schwefel verhalten sich andere in Wasser unlösliche, in Pyridin aber lösliche Substanzen; bei anderen Lösungsmitteln hingegen scheidet sich, wenn man nicht unter ganz bestimmten Bedingungen arbeitet, die Substanz im amorphen oder kristallinen Zustande ab. Worauf soll man dieses verschiedenartige Verhalten der Lösungsmittel zurückführen, wenn nicht auf ihr Dissoziations- bzw. Assoziationsvermögen? Bis jetzt läßt sich noch nichts behaupten, aber sicherlich lassen sich aus den Ergebnissen der Untersuchungen, die die Beziehungen der Konzentrationen der Kolloide zur Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zum Gegenstande haben, weitergehende Aufklärungen dieser Tatsachen erwarten.

Experimenteller Teil.

Verschiedene Salze verschiedener Metalle, und zwar Azetat und Nitrat des Silbers, Chlorid und Azetat des Quecksilbers, die Chloride, Nitrate und Azetate des Kupfers und Nickels, wurden in Pyridin gelöst und äquivalente Lösungen derselben bereitet. Zu bestimmten Volumina dieser Lösungen setzten wir in ge-

ringem Ueberschuß in Pyridin gelöstes Pyrogallol hinzu, wobei wir die Reduktionswirkung des Pyrogallols nach folgender Gleichung berechneten:

Man erhielt auf diese Weise für die verschiedenen untersuchten Salze (abgesehen, wie schon früher erwähnt wurde, von den Azetaten) leicht gelbgefärbte Lösungen, welche auf keinerlei Abscheidung eines Kolloids unter irgendwelcher Form hinwiesen. Es wurden nun wachsende Mengen dieser Mischungen entnommen, die mit Wasser auf 10 ccm verdünnt wurden, und nun beobachteten wir, bei welchen Konzentrationen sich das Kolloid bildete, bei welchen es ausfällt wurde und bei welchen seine Bildung infolge des Pyridinüberschusses nicht mehr möglich war.

Nickelnitrat.

Beim Nickelnitrat gingen wir in der folgenden Weise vor: Zur Pyridinlösung dieses Salzes fügten wir die berechnete Menge von in Pyridin gelöstem Pyrogallol hinzu; es erfolgte sofort eine schöne Violettfärbung, die hernach in Braun überging. Wir entnahmen nun aus einer Bürette wachsende Mengen der Mischung und füllten sie mit Wasser auf 10 ccm auf und erhielten auf diese Weise verschiedenengefärbte kolloide Lösungen, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Farbe der kolloiden Lösung		Konzentration des Ni in mg pro 100 ccm Flüssigkeit	Konzentration des Pyridins in ccm
im reflektierten Lichte	im durchgehenden Lichte		
rötlich violett	hellgelb	0,1818	0,10
violettbraun	braun	11,32	6,5
tiefviolett ohne deutliches Zeichen der Anwesenheit eines Kolloids.		62,6	35,9

Bei Nickelkonzentrationen über 11,32 mg verwandelte sich das Kolloid augenblicklich in ein Gel; vergrößerte man aber fortschreitend die Konzentration, so hörte die Bildung eines Koagulums auf und man erhielt wieder kolloide Lösungen, bis der Prozentgehalt des Pyridins 35,9 und dementsprechend die Nickelmenge

auf 62,6 mg betrug. Bei dieser Konzentration erhielten wir wieder eine Lösung, die kein Anzeichen der Anwesenheit eines Kolloids aufwies, und ebenso wie die wasserfreie Pyridin-Pyrogallollösung des in Rede stehenden Salzes tiefviolett gefärbt war.

Nickelazetat.

Wurde die Lösung dieses Nickelsalzes mit der berechneten Menge Pyrogallollösung gemischt, so resultierte eine weinrote Lösung, die dann violettbraun und schließlich intensiv rotbraun wurde. Ohne weiteren Wasserzusatz konnte nach relativ kurzer Zeit die Bildung eines äußerst wenig stabilen Kolloids beobachtet werden, das in wenigen Augenblicken ausgefällt wurde.

Bei vorsichtigem Vorgehen gelang es uns, mit diesem Salze die nämlichen Untersuchungen auszuführen, wie mit dem vorhergehenden.

Wir entnahmen aus einer Bürette steigende Mengen der Lösung von Nickelazetat in Pyridin und Pyrogallol und füllten sie wie gewöhnlich auf 10 ccm mit Wasser auf. Es konnten so die in folgender Tabelle zusammengestellten Erscheinungen beobachtet werden.

Farbe der kolloiden Lösung		Konzentration des Ni in mg pro 100 ccm Flüssigkeit	Konzentration des Pyridins in ccm
im auffallenden Lichte	im durchgehenden Lichte		
rotbraun	grau	0,6	0,3
braun	grau	6,0	3,0

Während bei einer Konzentration 6 mg Ni das Kolloid fast augenblicklich ausgefällt wurde, erfolgte die Ausfällung bei einer Ni-Konzentration von 30 mg und einer entsprechenden des Pyridins von 15 Proz. erst nach längerer Zeit. Beim Nickelazetat kann man aber nicht, wie wir schon früher andeuteten, durch entsprechende Erhöhung der Konzentration des Salzes und Pyridins zu einer Konzentration gelangen, bei der die Bildung des Kolloids hintangehalten wird, sondern dieses bildet sich auf jeden Fall auch ohne Wasserzusatz.

Nickelchlorid.

Die Mischung der beiden Lösungen ist zunächst von grüner Färbung, die über all-

mähliche Aenderungen in ein wenig intensives Rotbraun übergeht. Bei gleichem Vorgehen wie oben ergab sich:

Farbe der kolloiden Lösung		Konzentration des Ni in mg pro 100 ccm Flüssigkeit	Konzentration des Pyridins in Proz.
im auffallenden Lichte	im durchgehenden Lichte		
rötlich	hellgelb	1,2	0,6
violett	braun	9,1 (M. K.) ³⁾	5,00
blau ohne Zeichen der Anwesenheit eines Kolloids		75,7	43,50

Bei Ni-Konzentrationen von 9,1—14,5 mg erfolgt augenblicklich Gelbbildung, bei Konzentrationen über 30,3 mg Ni bildet sich das Kolloid nach relativ langer Zeit und fällt erst nach ungefähr einer Stunde aus; bei einer Konzentration von 75,7 mg ist kein deutliches Anzeichen einer Kolloidbildung zu beobachten.

Silbernitrat.

Die Mischung Pyridin-Pyrogallol-Silbernitrat ist schwach gelb gefärbt. Bei gleichartigem Vorgehen, wie oben, bildete sich schon bei der Konzentration von 5,2 mg eine schöne sehr stabile Lösung von kolloidom Silber. Bei Konzentrationen über 50 mg scheidet sich das Silber ab. Wenn die Konzentration des Pyridins 97,5 Proz. und die des Silbers 1000 mg beträgt, erfolgt keine nachweisbare Kolloidbildung mehr. Die anderen beobachteten Tatsachen finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Farbe der kolloiden Lösung		Konzentration des Ag in mg pro 100 ccm Flüssigkeit	Konzentration des Pyridins in ccm pro 100 ccm Flüssigkeit
im auffallenden Lichte	im durchgehenden Lichte		
schmutziggelb	gelb	5,0	6,5
	violett	50,0 (K. M.)	4,9
graubraun ohne Anzeichen der Anwesenheit eines Kolloids	braun	1000,0	97,5

³⁾ M. K. = Maximalkonzentration des Kolloids.

Silberazetat.

Bei Mischung der beiden Lösungen in berechneter Menge (Silberazetat-Pyridinlösung und Pyrogallol-Pyridinlösung) bildet sich auch ohne Wasserzusatz bei jeder Konzentration das Kolloid.

Silberchlorid.

Bei diesem Salze führten wir bloß qualitative Versuche aus und beobachteten, daß sich das Kolloid aus der mit Pyrogallol versetzten Salzlösung nur nach Wasserzusatz bildet.

Kupfernitrat.

Die Pyridinlösung des Kupfernitrats nimmt bei Pyrogallolzusatz eine tiefbraune Färbung an. Das Kolloid, welches sich bei Wasserzusatz bildet, gibt der Lösung eine gelbbraune Färbung, die mit der Konzentration zunimmt. Die kolloiden Lösungen, die man mit diesem Salz, Pyrogallol, Pyridin und Wasser erhält, sind sehr stabil, so daß wir innerhalb der von uns verwendeten Konzentrationen erst nach mehreren Stunden eine Ausfällung des Kolloids erhalten konnten; daher fehlt in folgender Tabelle, die in Milligramm Kupfer ausgedrückte, der momentanen Ausfällung des Kolloids entsprechende Konzentration, wie sie für die früher behandelten Salze angegeben wurde.

Farbe der kolloiden Lösung	Konzentration des Kupfers in mg pro 100 ccm Flüssigkeit	Konzentration des Pyridins in ccm pro 100 ccm Flüssigkeit
gelbbraun	4,2	1,2
braun	127,0	36,2
ohne Zeichen der Anwesenheit eines Kolloids	200,0	57,1

Kupferchlorid.

Farbe der kolloiden Lösung	Konzentration des Cu in mg pro 100 ccm Flüssigkeit	Konzentration des Pyridins in ccm pro 100 ccm Flüssigkeit
hellgelb	5,9	2
gelbbraun ohne Zeichen der Anwesenheit eines Kolloids	135,8	46,8

Kupferazetat.

Auch für das Kupferazetat läßt sich, wie für die anderen untersuchten Azetate gezeigt wurde, feststellen, daß, wenn es in Pyridin gelöst ist, eine Kolloidbildung auch ohne Wasserzusatz möglich ist. Jedoch zeigten die erhaltenen kolloiden Lösungen eine weitaus geringere Stabilität als die der anderen Kupfersalze unter gleichen Umständen; während eine 6,4 mg metallisches Kupfer enthaltende Kupferazetatlösung nach 12 Stunden ausfiel, zeigten die kolloiden Lösungen der anderen untersuchten Kupfersalze bei gleichen Konzentrationen auch nach vier Tagen keine Niederschlagsbildung.

Kupferazetat bei einer Konzentration von 45 mg gibt eine kolloide Lösung, die nach einer Stunde ausfällt, und in noch konzentrierterer Lösung, z. B. von 1600 mg, erfolgt die Ausfällung sofort.

Es sei bemerkt, daß alle kolloiden Lösungen, die man mit Kupfersalzen erhält, mit Ausnahme des Azetats, sich erst nach relativ langer Zeitperiode bilden, wovon vielleicht ihre große Stabilität abhängt.

Quecksilberchlorid.

Die Mischung der Lösungen ist leicht gelb gefärbt. Bei analogem Vorgehen, wie in den obigen Versuchen, beobachteten wir:

Farbe der kolloiden Lösung		Konzentration des Hg in mg pro 100 ccm der Lösung	Konzentration des Pyridins in ccm pro 100 ccm Flüssigkeit
im durchgehenden Lichte	im auffallenden Lichte		
rosa	grau	1,2	0,6
	violett	45,8 (M. K.)	23,6
gelbbraun ohne Zeichen einer Kolloidbildung	braun	140,0	73,4

Quecksilberazetat.

Die Pyridinlösungen des Quecksilberazetats in dem Chlorid äquivalenten Konzentrationen geben schon beim bloßen Zusatz von in Pyridin gelöstem Pyrogallol kolloide Quecksilberlösungen, die aber nur wenig stabil sind.

Die Kobaltsalze verhalten sich analog, wie die Salze der anderen untersuchten Metalle.

Auch beim Kobalt erhält man mit dem Azetat bei Zusatz von Pyrogallol kolloide Lösungen, ohne mit Wasser verdünnen zu müssen.

Juni 1914.

Institut für pharmazeutische Chemie der Kgl. Universität in Bologna.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüppo-Cramer (Frankfurt a. M.) (Eingegangen am 27. August 1914)

(Wissenschaftl. Laboratorium, der Dr. C. Schleußner A. G. in Frankfurt a. M.)

XXIII. Entwicklungsbeschleunigung und -Verzögerung durch Neutralsalze.

Weiter unten zu besprechende Ueberlegungen führten zu sehr überraschenden Versuchsergebnissen, die hier zunächst wiedergegeben werden mögen.

Es wurde folgender konzentrierter Hydrochinonentwickler angesetzt. In 500 ccm Wasser werden gelöst: 20 g Hydrochinon, 50 g wasserfreies Natriumsulfit, 75 g Pottasche, 2 g Bromkalium. Unter Negativen oder Chapman Jones-Skalen mit Magnesiumlicht bestrahlte sehr feinkörnige Chlorbromsilberplatten geben gelbe oder rote bis rotbraune Töne, wenn 5 ccm jenes Entwicklers mit 100 ccm Wasser verdünnt werden. Verdünnt man aber den Entwickler anstatt mit Wasser mit einer 10prozentigen Lösung von Kaliumnitrat, so wird die Entwicklung ganz enorm beschleunigt und überhaupt so gestaltet, als ob sie mit einer Lösung viel höherer Konzentration an wirksamen Hervorrufungssubstanzen ausgeführt worden wäre. In der nitrathaltigen Lösung waren bereits 2—3 Skalenreihen erschienen, ehe auf der in der zusatzfreien Lösung befindlichen Platte überhaupt Bildspuren sichtbar waren. Nach drei Minuten sind auf der Kontrollplatte erst 3½ Skalenreihen in gelber, sehr wenig deckender Farbe erschienen, während auf der mit Nitratzusatz hervorgerufenen die vollständige Skala in sehr starker Deckung von bräunlicher bis grünlicher Farbe entstanden ist. Ein analoges Ergebnis lieferten auch reine Bromsilberplatten mittlerer Korngröße, sowie auch hochempfindliche Platten. Bei diesen letzteren ist die Wirkung des Nitratzusatzes bei der Entwicklung besonders eklatant: in mehreren Fällen waren nach dem Fixieren der 6 Minuten lang in dem verdünnten Hydrochinon entwickelten Platte Bildspuren nur mit Anstrengung überhaupt zu erkennen, während die mit Salpeterzusatz hervorgerufene Platte die ganze Skala in starker Deckung und in ziemlich neutralgrauer Farbe zeigte.

Der Ausgangspunkt der Untersuchung hatte es mit sich geführt, daß bei den weiter zu beschreibenden Versuchen ausschließlich die sehr feinkörnigen Chlorbromsilberplatten verwendet wurden, wie sie im Handel als „für warme Töne“ erforderlich bezeichnet werden.

Ziemlich genau gleich wie Kaliumnitrat wirken auch Kaliumsulfat und Kaliumoxalat; Natriumsulfat¹⁾, Natriumnitrit, Natriumazetat sowie auch Seignettesalz wirken in gleichem Sinne, wenn auch weniger stark. Die entwicklungsbeschleunigende Wirkung tritt schon bei geringerer Konzentration ein, sie steigert sich aber mit Erhöhung der Zusatzmenge. Bei Natriumsulfat wurde dies genauer verfolgt. Eine starke Beschleunigung zeigte sich schon bei 5 ccm der 10prozentigen Lösung, eine über 100 ccm gehende Erhöhung des Zusatzes bis zur völligen Sättigung der entwickelnden Lösung mit dem Salze hatte aber keine erhebliche Steigerung der Wirkung mehr zur Folge. Es braucht wohl nicht betont zu werden, daß die Kontrolllösungen stets sinngemäß in ihrer Verdünnung abgestimmt waren und daß z. B. der Zusatz von 5 ccm so zu verstehen ist, daß die Differenz gegenüber der Lösung mit 100 ccm durch 95 ccm Wasser ausgeglichen wurde²⁾.

Die Wirkung der Neutralsalze ist keine Beeinflussung des latenten Bildes, denn wenn man die belichteten Platten in der Salzlösung badet und dann erst auswäscht, erfolgt keinerlei

¹⁾ Die Sulfate waren wasserfrei.

²⁾ Durch Chlornatriumzusatz in gleichen Mengen wird der Entwicklungsprozeß von Bromsilberplatten, wahrscheinlich infolge von intermediärer Komplexsalzbildung, völlig umgestaltet. Es entsteht ein Silberniederschlag von hell reflektierender Farbe, dabei wird auch die Entwicklung beschleunigt. Mit der Wirkung chemisch ganz indifferenten Salze scheint diese Wirkung nicht identisch zu sein. Allerdings handelt es sich auch nicht etwa um eine direkte Veränderung des latenten Bildes, denn ein 5 Minuten lang dauerndes Vorbad von 10prozentiger NaCl-Lösung hatte keinen Einfluß auf die nachherige Entwicklung.