Organosole von Metallen und Metallhyden der Platingruppe III.

Von Conrad Amberger (Erlangen).

(Eingegangen am 30. August 1915.)

In zwei Mitteilungen¹⁾ habe ich über die Darstellung von kolloidem Platin und Palladium und deren Hydroxyden berichtet; sie wurden als Adsorptionsverbindungen mit Wollfett in Form von Organosolen gewonnen. Als Reduktionsmittel zur Herstellung der elementaren Metalle diente Hydrazinhydrat. Die Beimengung von Wollfett verlieh diesen Kolloiden große Beständigkeit, so daß sie in salbenartigen und auch in fester Form jahrelang haltbar sind und in organischen Lösungsmitteln sich auch nach jahrelanger Aufbewahrung noch lösen. Im Anschluß an diese erwähnten Untersuchungen habe ich nunmehr auch kolloides Osmium und eines seiner Hydroxyde dargestellt.

Versuche zur Darstellung von kolloiden Osmiumlösungen in Form von Hydrosolen sind vor einer Reihe von Jahren schon von N. Castoro²⁾, sowie von A. Gutbier und K. Hofmeier³⁾ gemacht worden. Ersterer führte am Schlusse seiner Mitteilungen an, daß er das Osmiumhydrosol unter Anwendung von Akrolein als Reduktionsmittel erhalten habe. In Gemeinschaft mit dem Verfasser vorstehender Arbeit ist von C. Paal⁴⁾ gezeigt worden, daß Aldehyde, wie z. B. Formaldehyd, Osmiumlösungen nur bis zum Osmiumhydroxyd reduzieren. Daß durch Akrolein eine weitergehende Reduktion als durch Formaldehyd erfolgen sollte, ist nicht anzunehmen, somit war auch das nach dem Castoro'schen Verfahren hergestellte Kolloid kein Osmiumhydrosol, sondern Osmiumdioxid in wasserlöslicher Form. Gutbier und Hofmeier reduzierten Kaliumosmiatlösung mit Hydrazinhydrat bei Gegenwart von arabischem Gummi als Schutzkolloid. Sie erhielten ein Hydrosol in starker Verdünnung; aber auch nicht elementares Osmium, sondern eine Osmiumsauerstoffverbindung mit etwa 4,5 Proz. Sauerstoff.

Ein wirkliches Osmiumhydrosol in fester Form von großer Beständigkeit erhielten C. Paal und C. Amberger⁵⁾, indem sie Alkaliosmiat bei

Gegenwart von protalbin- bzw. lysalbinsaurem Natrium zunächst mit Hydrazinhydrat reduzierten. Dadurch wurde eine Osmiumsauerstoffverbindung in kolloider Form gewonnen. Wurde das so erhaltene Produkt in gepulvertem Zustande in einer Wasserstoffatmosphäre auf 30—40° erwärmt, so wurde es vollständig zu elementarem Osmium reduziert, das sich in Wasser leicht mit den, dem kolloiden Osmium charakteristischen Eigenschaften löste.

Ueber die Darstellung von kolloidem Osmium in festem, haltbaren Zustande in Form eines Organosols ist in der Literatur noch nicht berichtet worden. Die Darstellung von Osmiumorganosolen gelingt nach im folgenden mitgeteiltem Verfahren:

Kolloide Osmiumpräparate werden in ähnlicher Weise erhalten wie die von mir beschriebenen Organosole des Platins und Palladiums. Wollfett wurde mit Alkaliosmiatlösung verrieben und die Mischung reduziert. Löst man diese Präparate in Petroläther, so lassen sich durch Fällen mit Alkohol Produkte mit höherem Osmiumgehalt erhalten. Als Reduktionsmittel diente zunächst Hydrazinhydrat. Das durch Hydrazinhydrat reduzierte Produkt enthält aber nicht kolloides Osmium, sondern entweder Osmiumdioxid oder eine Mischung von Osmium und einer Osmiumsauerstoffverbindung. Denn in der Arbeit von Paal und Amberger⁶⁾ ist nachgewiesen worden, daß alkalische Osmiatlösungen durch Hydrazinhydrat nicht zu elementarem Osmium reduziert werden, und daß auch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf derartige Osmiatlösungen keineswegs zur quantitativen Abscheidung führt. Aus dem analytischen Material dieser Arbeit: „Zur Kenntnis des Osmiums“ ist ersichtlich, daß bei der Reduktion von Osmiaten in Gegenwart von überschüssigem Alkali durch Hydrazinhydrat ein Osmiumoxyd bzw. ein Osmiumoxydhydrat zur Abscheidung gelangt, dessen Sauerstoffgehalt dem des Osmiumdioxides nahe kommt. Wirkt dagegen Hydrazinhydrat nur in schwach alkalischer Lösung auf Kaliumosmiatlösungen, so enthält das Reduktionsprodukt nur noch 2,7 bis 3 Proz. Sauerstoff.

¹⁾ C. Amberger, Koll.-Zeitschr. 13, 310—313 und 313—318.

²⁾ N. Castoro, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 126.

³⁾ A. Gutbier und K. Hofmeier, Journ. f. prakt. Chem. (NF) 11, 456.

⁴⁾ C. Paal, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, 1378 bis 1391 (1907).

⁵⁾ C. Paal und C. Amberger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, 1392—1401 (1907).

⁶⁾ C. Paal und C. Amberger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 40, 1378—1391 (1907).

Bei meinen Versuchen wirkte Hydrazinhydrat auf eine von Wollfett adsorbierte, stark alkalische Osmiatlösung ein, somit war das Reduktionsprodukt nicht Osmium, sondern Osmiumdihydroxyhydrat. Dieses primäre Reduktionsprodukt in Adhäsion mit Wollfett löste sich in Petroläther und kann aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt werden. Bei einer bestimmten Konzentration werden nun nicht mehr salbenartige Produkte gefällt, sondern solche von fester Konsistenz. Werden derartige feste Fällungsprodukte in zerkleinerter, pulveriger Form bei einer Temperatur von 50—60° in einer Wasserstoffatmosphäre erwärmt, so werden sie reduziert und man erhält Organosole von elementarem Osmium, die sich auch nach der Reduktion noch leicht und vollständig in Äther, Petroläther, Benzin, Benzol, fetten Ölen und dergleichen lösen. Im Gegensatz zu den Hydrosolen des Osmiums oxydieren sich diese Präparate weniger leicht. Wird kolloides, wasserlösliches Osmium in festem Zustand einige Zeit im Exsikkator aufbewahrt, so macht sich der charakteristische Geruch nach Osmiumtetroxyd bemerkbar und die Substanz verliert stetig an Gewicht. Dagegen konnte bei diesen Präparaten auch bei längerer Aufbewahrung der Geruch nach Osmiumtetroxyd nicht wahrgenommen werden und Substanzverlust war nicht nachweisbar. Ebenso lassen sich, wie aus den Adsorptionsverbindungen der bereits beschriebenen Organosole, aus den flüssigen Osmiumorganosolen feste Präparate gewinnen, wenn man sie mit Alkohol aus ihren Lösungen fällt. Diese Fällungen lösen sich, wenn sie nicht aus zu stark verdünnten Lösungen vorgenommen werden, wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in den verschiedenen Medien; zeigen dann aber einen höheren Gehalt an Metall, da bei der Fällung Anteile des Schutzkolloides in Lösung bleiben.

Analyse der salbenartigen und festen Osmiumorganosole.

Bei der Analyse derartiger Osmiumpräparate, die neben Metall Wollfett enthalten, kam es lediglich darauf an, den Osmiumgehalt festzustellen. Paal hat in Gemeinschaft mit dem Verfasser vorstehender Abhandlung in der Arbeit „Zur Kenntnis des Osmiums“ über verschiedene Verfahren berichtet, nach denen es möglich ist, Osmium aus seinen löslichen Verbindungen quantitativ abzuscheiden und zu bestimmen. Als geeignetste Methode wurde die auf folgender Grundlage beruhende erkannt. Osmium-

tetroxyd in wässriger Kalilauge gelöst, wird durch Alkohol zu Kaliumosmiat reduziert. Reine Osmiatlösungen zerfallen nach Untersuchungen von Fremy und Claus beim Ansäuern in Osmiumdioxid und Osmiumtetroxyd. Werden somit derartige Osmiatlösungen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so scheidet sich Osmiumdioxid unlöslich ab und Osmiumtetroxyd bleibt in Lösung. Letzteres wird durch die Gegenwart von Alkohol ebenfalls zu Dioxid reduziert, so daß es möglich ist, alles Osmium aus reiner alkalischer Osmiatlösung durch Schwefelsäure und Alkohol quantitativ in Form von Osmiumdioxid abzuscheiden. Der filtrierte und getrocknete Niederschlag wird dann im Wasserstoffstrom zu elementarem Osmium reduziert und gewogen.

Die in Betracht kommenden Präparate waren nun in Verbindung mit Wollfett gewonnen worden; es war für die Analyse notwendig, das Osmium von dem Wollfett zu trennen, um dieses dann in Natrium- oder Kalium-Osmiat überführen zu können.

Vor einer Reihe von Jahren hat G. v. Knorre⁷⁾ zur Bestimmung des Kohlenstoffs neben Osmium in osmiumhaltigen Kohlenfäden ein Verfahren angegeben, das auf der Verbrennung beider Elemente im Sauerstoffstrom beruht, die dabei in Osmiumtetroxyd und Kohlensäure übergehen. In ähnlicher Weise wie die im Verein mit Paal hergestellten Hydrosole wurden auch die unter Verwendung von Wollfett als Schutzkolloid gewonnenen Organosole im Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsprodukte in wässrigem Alkali, dem etwas Alkohol zugesetzt war, aufgefangen. Das entstehende Osmiumtetroxyd wird in die Alkalilösung übergeführt, und diese dann durch Schwefelsäure gefällt.

Die Ausführung der Analyse geschah in folgender Weise:

Die Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen abgewogen, dieses in eine Verbrennungsröhre gebracht und das Rohr auf einem Verbrennungsofen erhitzt. Das eine Ende des Rohres war nach abwärts gebogen und zu einer engen Röhre ausgezogen, die mit zwei, die Adsorptionsflüssigkeit enthaltenden Uförmigen Kugelhöfen in Verbindung stand. Das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres taucht weit in das erste U-Rohr bis etwa unter die Oberfläche der Adsorptionsflüssigkeit ein. Die Verbrennung geschah in einem Strom von

⁷⁾ G. v. Knorre, Zeitsch. f. angew. Chem 15, 393 (1902).

reinem, trockenen Sauerstoff und wurde so geleitet, daß das Wollfett nahezu vollständig zu Kohlensäure verbrannte; bei einiger Vorsicht ging der Verbrennungsprozeß glatter vor sich als beim Verbrennen der festen Hydrosole. Nachdem alles Osmiumtetroxyd in die U-Röhre übergetrieben war, wurde die Adsorptionsflüssigkeit schwach erwärmt. Als Adsorptionsflüssigkeit diente verdünnte alkoholhaltige Natriumlauge. Die violett-gefärbte Natriumosmiatlösung wird aus dem Adsorptionsapparat in ein Becherglas übergeführt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach etwa 10—12stündigem Stehen hatte sich der Niederschlag derart abgesetzt, daß die überstehende Flüssigkeit farblos und frei von Osmium war. Die Fällung wurde dann in einem Asbestfiltrerröhrchen filtriert. Der Niederschlag wird dann noch mit alkoholhaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion ausgewaschen. Das Filterrohr wurde dann in einem evakuierten Exsikkator getrocknet. Zur Ueberführung des Oxydhydrates in Osmium wurde das Asbestfilterrohr mittelst eines Gabelrohres mit einem Kohlensäure- und Wasserstoffapparat verbunden, um so durch die Kohlensäure den Luftsauerstoff zu verdrängen, so daß ein Erhitzen der Substanz in reiner Wasserstoffatmosphäre möglich war.

I. Darstellung von kolloidem Osmium in Form des Organosols.

Präparat 1: Zwei Teile Osmiumtetroxyd (= 1,48 Teile Os) werden unter Zusatz von wenig Natronlauge in sieben Teilen Wasser gelöst und diese Lösung durch Zugabe von Alkohol zu Natriumosmiat reduziert. In 13 Teile durch gelindes Erwärmen erweichtes Wollfett wurde die völlig reduzierte Natriumosmiatlösung in kleinen Anteilen unter stetem innigen Verreiben eingetragen. Ist alles Natriumosmiat eingetragen und mit Wollfett gleichmäßig verrieben, so gibt man tropfenweise Hydrazinhydrat zu. Beim Vermischen der Salbenmasse mit Hydrazinhydrat färbt sich diese dunkler, bläht sich auf, nimmt metallgrauen Farbenton an; auf weiteren Zusatz von konzentriertem Hydrazinhydrat und tagelangem Stehen geht erst allmählich die graue Farbe in schwarz über; durch Erwärmen und weiteres inniges Verreiben der Masse mit neuen Mengen Hydrazinhydrat wird die Reduktion beschleunigt und beendet. Die Farbe ist dann schwarzbraun.

Zur Entfernung der Reaktionsnebenprodukte wurde das Präparat zunächst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das trockene Prä-

parat wurde in 50 ccm Petroläther gelöst und die Aetherlösung dreimal mit je 100 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit Chlorkalzium getrocknet, von dem Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Präparat bildete eine schwarzbraune, salbenartige Masse, die leicht von organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, fetten Ölen und anderen Flüssigkeiten, die Wollfett lösen, aufgenommen wurde. Die Lösungen erscheinen im durchfallenden Lichte klar und zeigen schwarzbraune Farbe. Die Ausbeute betrug 10,8 g.

Für die Analyse wurden 5,4 g des Präparates in 100 ccm Petroläther gelöst und durch etwas mehr als das gleiche Volumen Alkohol gefällt. Der trockene Fällungsrückstand = 2,1 g diente zur Bestimmung des Osmiumgehaltes. Die Analyse geschah durch Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom; das Osmiumtetroxyd wurde durch alkoholhaltiges, wässriges Alkali adsorbiert; aus dieser Lösung des Osmiumdioxyds durch Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag zu Osmium reduziert.

Angew. Subst. 2,0 g, gef. Os 0,408, Proz. Os = 20,4.

Das durch Alkoholfällung erhaltene Präparat enthält 20,4 Proz. Os. 4,2 g dieses Präparates entsprechen 10,8 g des nicht gefällten Präparates. Demnach betrug der Osmiumgehalt des ursprünglichen Präparates 7,9 Proz.

Präparat 2: Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhält man ein Präparat, das neben Osmium noch Osmiumsauerstoffverbindungen enthält, da, wie bereits erwähnt, die Reduktion mit Hydrazinhydrat nicht ausschließlich zu elementarem Osmium führt. Um zu einem osmiumreicheren Präparat zu gelangen, das nur Osmium in kolloider Form enthält, wurde in folgender Weise verfahren:

In 13 Teile durch gelindes Erwärmen erweichtes Wollfett wurde eine Lösung von Natriumosmiat eingetragen. Diese wurde erhalten dadurch, daß zwei Teile Osmiumtetroxyd in acht Teilen Wasser unter Zusatz von Natriumhydroxyd gelöst und durch einige Tropfen Alkohol reduziert wurden. Zur Salbenmasse wurde dann, wie bereits im Präparat 1 beschrieben, Hydrazinhydrat zugegeben. Nach beendeter Reduktion wird die Salbenmischung durch Erwärmen erweicht und in 140 Teilen Petroläther gelöst. Die Lösung ist blauschwarz bis schwarzbraun, je nach dem Verlauf des Reduktionsprozesses; aus ihr wird durch Zugabe von

200 ccm Alkohol nahezu das gesamte Osmium in Adhäsion mit bestimmten Teilen des Wollfettes gefällt. Die Reaktionsprodukte werden in der Weise entfernt, daß man zunächst Lösungs- und Fällungsmittel möglichst vom Sediment abgießt und letzteres mit heißem Wasser von 50–60° digeriert. Dies wird solange wiederholt, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Der so gereinigte Niederschlag wird, nachdem er so weit wie möglich von Wasser befreit ist, in eine Glasschale gebracht und bei einer Temperatur von 40 bis 50° in vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

Man erhält so eine schwarze amorphe Masse von fester nicht mehr salbenartiger Konsistenz von sonst gleichen Eigenschaften wie Präparat 1. Das Präparat enthält nicht ausschließlich Osmium als elementares Kolloid, sondern es ist im wesentlichen das feste Organosol eines Oxydhydrates dieses Elementes in Adsorption mit bestimmten Anteilen des Wollfettes. Um dieses Oxydhydrat in Osmium überzuführen, wird die pulverförmig zerkleinerte Masse mit trockenem Wasserstoff zunächst in der Kälte, dann bei 30–50° reduziert. Zur Vermeidung von explosivem Knallgas wird die Luft durch Kohlensäure und nach beendigter Reduktion durch dieses Gas der Wasserstoff verdrängt. Das so erhaltene Organosol des Osmiums zeigt die gleichen Eigenschaften, wie vor der Reduktion, insbesondere ist es noch eben so leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, die Wollfett lösen.

Die Analyse wurde in der wiederholt beschriebenen Weise ausgeführt. Die Substanz wurde direkt im Sauerstoffstrom verbrannt, das sich bildende Osmiumtetroxyd in Natronlauge bei Gegenwart von Alkohol aufgefangen und aus der Kaliumosmiatlösung durch Schwefelsäure das Dioxyd gefällt und im Wasserstoffstrom reduziert:

Angew. Subst.: 1,23 g; gef. Os: 0,258; Proz. Os = 20,97 Proz.

II. Darstellung von kolloidem Osmiumdioxyd.

Im Vorstehenden wurde bereits erwähnt, daß aus Kaliumosmiatlösung bei Gegenwart von Alkohol Osmiumdioxyd gefällt wird. Säuert man nun eine mit Wollfett verriebene Kaliumosmiatlösung mit verdünnter Schwefelsäure an, so erhält man Osmiumdioxyd in kolloider Form, das von allen organischen Lösungsmitteln, die Wollfett lösen, aufgenommen wird.

Präparat 1: Zwei Teile Osmiumtetroxyd werden in acht Teilen 6prozentiger Natronlauge gelöst und diese Lösung durch wenig Alkohol in der Wärme reduziert. Diese Lösung wird mit 13 Teilen Wollfett verrieben. Hierauf fügt man in kleinen Portionen zehn Teile einer 15prozentigen Schwefelsäure unter stetigem Verreiben hinzu. Die durch die Natriumosmiatlösung schmutzig violett gefärbte Salbenmaße färbt sich blauschwarz. Nach zirka dreistündigem Stehen wird die Mischung durch gelindes Erwärmen erweicht und durch nochmaliges inniges Verreiben die völlige Umsetzung erreicht. Zur Entfernung des Wassers und der Reaktionsnebenprodukte wird das Präparat im Vakuum bei 40–50° über Schwefelsäure getrocknet und darauf etwa in 100 Teilen Petroläther gelöst; ein Teil der Reaktionsnebenprodukte bleibt unlöslich zurück; die völlige Entfernung von Natriumsulfat geschieht dadurch, daß man die Aetherlösung 2–3 mal mit zirka dem doppelten Volumen Wasser ausschüttelt. Die Petrolätherlösung wird mit Chlorkalzium getrocknet, nach 5–6 Stunden von dem Trockenmittel möglichst abgossen und der letzte Rest durch Watte filtriert. Destilliert man den Petroläther ab, so resultiert eine schwarz gefärbte salbenartige Masse, die sich leicht in allen den organischen Lösungsmitteln löst, die Wollfett lösen. Das flüssige Organosol bildete im auffallenden Lichte eine schwarzblaue Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte klar und tiefblau war.

Zur Feststellung des Osmiumgehaltes wurde ein Teil des Präparates direkt im Sauerstoffstrom verbrannt.

Angew. Subst. 2,62 g, gef. Os = 0,213 Proz. Os = 8,2 = 9,53 OsO₂.

Präparat 2: Um aus derartigen Präparaten solche mit höherem Osmiumdioxyd zu gewinnen, wird ein genau in gleicher Weise hergestelltes Produkt in 70 ccm Petroläther gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz des doppelten Volumens Alkohol das Kolloid gefällt. Der in schwarzblauen Flocken sich abscheidende Niederschlag trennt sich leicht und vollständig von der überstehenden gelb gefärbten Lösung, so daß man diese größtenteils durch vorsichtiges Abgießen beseitigen kann. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, vom Filter noch feucht abgelöst und bei einer Temperatur von 40–50° getrocknet.

Bei dem Präparat 1 wurde angegeben, daß die Entfernung der Reaktionsnebenprodukte durch Ausschütteln der Petrolätherlösung mit Wasser geschieht. Dabei macht sich jedoch

oft unangenehm geltend, daß Emulsionen entstehen, die sich nur erst nach recht langer Zeit in Lösung und Wasser scheiden. Bei fast allen Präparaten, in denen der Osmiumgehalt durch Fällen mit Alkohol angereichert wurde, geschah die Reindarstellung dieser in der Weise, daß das durch Alkohol ausgefällte Kolloid möglichst nach Entfernung von Lösungs- und Fällungsmittel wiederholt mit Wasservon 50—60° digeriert wurde. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde dann noch so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis in der Wasch-

flüssigkeit Schwefelsäure nicht mehr nachweisbar war. Das Präparat wird dann vom Filter abgelöst und in einer Glasschale im Vakuum bei zirka 50° getrocknet. Das trockene Präparat war schwarzblau, von fester Konsistenz und zeigte sonst die gleichen Eigenschaften wie Präparat 1.

Angew. Subst. 1,35 g, gef. Os 0,283, Proz. Os 20,96 = 24,5 OsO₂.

Mitteilung aus der
Königl. Untersuchungsanstalt Erlangen.

Kolloidchemie und Photographie.

Von Lüpbo-Cramer (Frankfurt a. M.). (Eingegangen am 24. August 1916.)

XXXII. Zur Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde über Versuche berichtet, den von Schultz-Sellack erkannten Antagonismus zwischen der chemischen und der mechanischen Veränderung der Silberhaloide im Lichte auch bei den durch Ammoniak „entwickelten“ Bildern zum Ausdruck zu bringen. Es waren hier keine positiven Ergebnisse erzielt und die Mißerfolge dadurch zu erklären versucht worden, daß die Kornoberfläche, die allein man durch chemische Agenzien während der Belichtung beeinflussen kann, im Verhältnis zu der gesamten Masse des Bromsilberkornes von Schichten erheblicher Korngröße zu gering ist, um bei dem Reifungsprozesse mit Ammoniak einen wirksamen Einfluß im Sinne der Schultz-Sellack'schen Reaktionen ausüben zu können.

Es wurden deshalb erneut Versuche in jener Richtung mit sogen. kornlosen Bromsilberschichten unternommen, deren Dispersitätsgrad eher mit dem der jodierten Silberpiegel in Vergleich gestellt werden kann. Badet man solche Platten in Bromsalzlösung (1,5prozentige KBr-Lösung 1½ Minuten lang) und trocknet, so sieht man schon ohne weiteres an der gesteigerten Opaleszenz der Schichten, daß eine Reifung infolge der Bromsalzwirkung stattgefunden hat. In der Tat war auch die Empfindlichkeit bei nachfolgender chemischer Entwicklung auf etwa das fünf- bis sechsfache gestiegen, obwohl bei diesen Vergleichen das Bromsalz nicht einmal vor der Entwicklung ausgewaschen worden war. Es würde also eine Quelle großer

Fehler bedeuten, wenn man (wie man es bei mittelkörnigen Schichten unbedenklich tun könnte) eine mit Bromsalz imprägnierte Lippmann-Platte mit einer im ursprünglichen Zustande befindlichen in bezug auf die Ammoniak-„Entwicklung“ vergleichen wollte.

Es wurden daher größere Quantitäten von Lippmann-Platten zuerst in der Bromsalzlösung gebadet und getrocknet. Darauf wurde die für die Kontrollplatten bestimmte eine Hälfte des Vorrates ausgewaschen und wiederum unter genau gleichen Verhältnissen wie vorher getrocknet. Die Plattenpaare wurden dann unter geeigneten Schwarzweißnegativen durchschnittlich eine halbe Minute lang vom Sonnenlichte bestrahlt. Vor der Entwicklung beobachtet man deutlich, daß die schwache direkt sichtbare Veränderung auf der mit Bromsalz imprägnierten Platte erheblich geringer ist als auf der Kontrollplatte. Auch wenn man nach der Belichtung eines Plattenpaares unter Joneskalen auswäscht und mit Metol entwickelt, zeigt sich, daß die in KBr-Gegenwart belichtete Platte um eine ganze Skalenreihe weniger empfindlich ist als die reine Schicht. Legt man aber die Platten auf Petrischalen, die bis fast zum Rande mit Ammoniak (0,91) gefüllt sind, so entstehen zwar die ersten Anfänge des Reifungsbildes ziemlich gleichzeitig, aber nach einiger Zeit überholt das Bild auf der bromidhaltigen Platte das andere bedeutend und nach 20 bis 30 Minuten stellt sich ein sehr großer Unterschied heraus: es ist ein kontrastreiches Bild entstanden, während es auf der reinen Bromsilberschicht noch recht wenig ausgeprägt ist. Auch wenn man noch die Fehlerquelle ausschaltet, die man darin erblicken könnte, daß während der

¹⁾ Phot. Korr. 1913, 409.