

Blasenbildung in photographischen Papieren.

Von Raphael E. L. Liesegang.

(Eingegangen am 27. September 1918.)

Es sind jene Blasen gemeint, welche häufig beim Wässern der entwickelten und fixierten Entwicklungspapiere und -Kartons auftreten und deshalb zu Klagen der Verarbeiter Anlaß geben. Und zwar jene Blasen (von wenigen bis zu 40 mm Durchmesser), bei welchen eine dünne Lage von Papierfasern mit hochgehoben wird. Da ich keine Gelegenheit hatte, die ältere Literatur hierüber durchzusehen, berichte ich nur über die Ergebnisse von einigen tausend Versuchen mit etwa hundert verschiedenen Rohstoffen. Um das Wesen dieser Blasenbildung zu ergründen, waren die Versuche auf eine absichtlich starke Hervorrufung derselben gerichtet. Dabei wurde die Anwendung der Reagenzien möglichst vereinfacht, um die Schlußfolgerungen vereinfachen zu können.

Zunächst zeigte es sich, daß man das Silberhaloid aus der Gelatineschicht und die Entwicklungssubstanz aus dem ersten Bad herauslassen kann. Auch das Fixierbad ist nicht notwendig. (Es verstärkt jedoch die Wirkung.) Man kann die Blasen in einem Karton erhalten, der nur mit einer Gelatineschicht überzogen ist, wenn man ihn zuerst in 10 prozentige Soda-

lösung und darauf in Wasser bringt. Erst in letzterem treten sie auf. — Da es sich herausstellte, daß die Blasenbildung erheblich gesteigert wird, wenn beide Seiten mit einer Gelatineschicht bedeckt sind, wurden die Stoffe so durch eine 10 prozentige Gelatinelösung gezogen, daß diese beide Seiten bedeckte. Dann wurden sie getrocknet. Längere Dauer des Sodabades beförderte die Blasenbildung. Die folgende Tabelle berichtet über drei verschiedene, 230 g schwere Kartons. A ist unbarytiert. B ist der gleiche Stoff barytiert. C ein anderer Barytkarton. Die Stücke sind 10×20 cm groß. Bei Versuch I und III blieben die Stoffe 16 Stunden lang in der Sodalösung. Dann wurden sie in Leitungswasser übertragen und Zahl und durchschnittliche Größe der Blasen nach einer halben Stunde bestimmt.

Bei II und IV wirkte die Sodalösung nur eine Stunde. (15 Minuten lange Einwirkung rief bei diesen Kartons keine Blasen hervor.) Ein zweiter Versuch ist gleichzeitig hiermit kombiniert: Die Temperatur des Wassers war bei I und II = 15 1/2°, bei III und IV = 26°. Die Sodalösung hatte 16°.

	Versuch I (16 Stdn.)	Versuch II (1 Stde.)	Versuch III (16 Stdn.)	Versuch IV (1 Stde.)
A	21 Bl. von 28 mm	7 Bl. von 21 mm	20 Bl. von 15 mm	3 Bl. von 15 mm 3 Bl. von 6 mm
B	1 Bl. von 23 mm 18 Bl. von 20 mm	2 Bl. von 25 mm	28 Bl. von 8—21 mm	2 Bl. von 21 mm
C	1 Bl. von 30 mm 1 Bl. von 12 mm	2 Bl. von 20 mm	16 Bl. von 15 mm	1 Bl. von 26 mm

Etwas Papierfilz hebt sich in allen Fällen ab, gleichgültig, ob der Stoff barytiert ist oder nicht. Ein wesentlicher Einfluß der Temperatur des Wassers zeigt sich hier nicht. Die Blasen treten wenige Minuten nach Ueberführung der Blätter in das Wasser auf und wachsen dann bald bis zu ihrer endgültigen Größe. Bei quantitativen Vergleichen ist darauf zu achten, daß die Gelatineschicht gleich dick ist. Bei der Handpräparation bekommt der oberste Teil des Bogens eine dünnere Schicht als der unterste. Letzterer neigt mehr zu Blasen. Die Wassermenge muß reichlich sein und die Blätter müssen, besonders zu Anfang, bewegt

werden. Denn was auch die Ursache der Blasenbildung sei, sie steht im Zusammenhang mit dem plötzlichen Konzentrationsunterschied. Dieser wird durch ein Aufeinanderliegenbleiben der Blätter vermindert. Einen anderen Grund hat das anfängliche Bewegen der Blätter im Sodabad: Würde man es unterlassen, so kleben die quellenden Gelatineschichten zusammen. Ein Auseinanderreißen würde unweigerlich später an dieser Stelle zu einer Blasenbildung führen. Aus der Praxis ist bekannt, das Knicke dazu disponieren. Auch dann tun sie dies, wenn sie schon vor dem Ueberziehen mit Gelatine im Rohstoff vorhanden waren. Die Blasen sind

dann oft reihenförmig auf dem Knicke angeordnet. Wahrscheinlich stellt letzterer eine Leitungsbahn für die Luft im Papier dar.

Aus der Praxis war bekannt, daß die Blasen zuweilen mit Flüssigkeit, zuweilen aber fast nur mit Luft gefüllt sind. Deshalb konnte es zunächst bedenklich erscheinen, sie als osmotische zu bezeichnen. Blasen mit Flüssigkeit und Luftfüllung kommen häufig auf dem gleichen Blatt nebeneinander vor. Stets sind dann auf dem gleichen Blatt die großen verhältnismäßig viel reicher an Luft als die kleinen. Der gleiche Karton zeigt nach längerer Sodawirkung mehr Flüssigkeitsgehalt als nach kurzer Wirkung. So enthielten die in der ersten Tabelle erwähnten Präparate: A IV und C IV nur Luft, B' II und B IV hauptsächlich Luft, A II zur Hälfte Luft, A III hauptsächlich Flüssigkeit, A I, B I, B III, C I nur Flüssigkeit. Die erstgenannte Beziehung zwischen Größe und Füllungsart gilt nicht, wenn man verschieden lang mit Sodalösung behandelte Kartons vergleicht. Nach einer Stunde gab ein Barytkarton 3 Blasen von 11–20 mm Durchmesser, nach 43 Stunden 5 Blasen von 21–26 mm. Erstere waren trotz ihrer Kleinheit fast nur mit Luft, letztere nur mit Flüssigkeit gefüllt. Entsprechend war die Füllung bei einem Rohkarton: Nach einer Stunde eine Blase von 15 mm mit Luft, nach 43 Stunden 12 Blasen von 7–18 mm mit Flüssigkeit.

Wie gesagt, ist Flüssigkeitsfüllung jedoch auch nach kurzer Sodawirkung möglich. Nur beschränkt sie sich dann auf die kleinen Blasen.

Die mit Flüssigkeit gefüllten Blasen sind zweifellos osmotisch erklärbar: Bei der plötzlichen Ueberführung aus der starken Sodalösung ins Wasser diffundiert letzteres rascher in das Blatt hinein als Soda hinaus. (Zur Herbeiführung dieser Wirkung ist es durchaus nicht notwendig, daß die Gelatinemembran vollkommen semipermeabel sei. Sie braucht nur etwas weniger durchlässig für Soda zu sein.) Das ins Innere dringende Wasser findet dort nicht genügend Raum und sammelt sich deshalb an einigen Stellen an, welche zufällig den geringsten Widerstand gegen eine Abhebung der Schicht bieten.

Woher aber stammt die Luft? Man hat einmal daran gedacht, daß sie aus dem Waschwasser komme: Daß die Sodalösung die darin gelöste Luft austreibe. Aber dies hat schon von vornherein das Bedenken, daß die Luft in solchen Mengen wohl kaum so rasch die Gelatineschicht durchdringen könnte, wie die Blasen auftreten. Widerlegt wird diese Ansicht durch

folgenden Versuch: Aus dem Wasser wurde durch Abkochen die Luft vertrieben. Trotzdem traten gleichviel Luftblasen auf wie mit frischem Leitungswasser.

Die Luft muß schon vorher im Papier vorhanden gewesen sein. Das osmotisch eindringende Wasser sucht sie zu vertreiben. Sie tritt dabei ebenso wie die osmotisch vermehrte Flüssigkeit an einzelnen Stellen zusammen. Hat irgendwo einmal eine Lockerung im Gefüge des Papiers begonnen, so zieht dorthin mehr Luft. War zufällig eine kleine Stelle des Kartons nicht mit Gelatine bedeckt oder zerriß eine Blase, so steigen an diesen Stellen die kleinen Luftblasen im Waschwasser rhythmisch auf. Oft folgen sie äußerst klein so rasch aufeinander, so daß minutenlang ein singender Ton wahrnehmbar wird. Aus weiter Entfernung zieht die Luft zu einer oder wenigen Entweichungsstellen. Wie beim Uebergießen eines Pulvers mit Flüssigkeit, wie bei der Ueberflutung des trocknen Sandstrandes mit einer Meerwelle bilden sich einzelne Wege im Papierfasergewebe aus, welche immer wieder von der Luft für ihre Fortbewegung benutzt werden. Wieviel Luft im Papier enthalten ist, sieht man, wenn man nichtgelatinierte Kartonblätter mit etwa 100° heißem (also luftfreiem) Wasser übergießt. Auch hier entweicht sie in rhythmisch aufeinanderfolgenden Blasen immer wieder an den gleichen Stellen. Ursache für ihre Austreibung ist hier die Wärmeausdehnung. Bei barytierten Stoffen können durch die Heißwasserbehandlung auch Luftblasen innerhalb des Papiergewebes entstehen. Beim Abkühlen fallen sie ein.

Also auch die durch Sodalösung und darauffolgendes Wasserbad erzeugten Luftblasen sind im letzten Grund osmotisch bedingt.

Als Lücke in der Gelatineschicht wirkt auch der geschnittene Rand: Durch ihn kann Luft nach außen entweichen. (Auch der Austritt der Sodalösung aus dem Papier ist dort erleichtert.) Deshalb findet man so häufig eine Zone von 5–20 mm parallel zum geschnittenen Rand frei von Blasen. Die Breite dieser Zone nimmt bei längerer Einwirkung des Sodabades etwas zu. (Ob in diesem eine randliche Entweichung von Luft durch Diffusion eine in Betracht kommende Rolle spielt, ist noch nicht entschieden.) Kartons, welche beiderseits mit einer stark gehärteten Gelatineschicht bedeckt sind, lassen auch beim Uebergießen mit heißem Wasser einen Teil der Luft durch den geschnittenen (d. h. nicht mit Gelatine bedeckten) Rand entweichen.

Größe und Anzahl der Blasen werden auch stark beeinflußt durch die Dicke des Papiers. Je dünner es bei gleicher Stoffzusammensetzung ist, desto zahlreicher und kleiner werden sie. Auf einem beiderseitig gelatinierten 100 g schweren Stoff entstehen zuweilen über 1000 ganz kleine Blasen auf 10×20 cm. Hier durchdringt das Wasser die ganze Papiermasse so rasch, daß sich weitere Wege für die Luft nicht ausbilden können.

Filtrierpapier ist natürlich ursprünglich noch luftreicher als geleimtes Papier. Beiderseitig gelatiniert, gibt es jedoch keine Blasen. Denn die Hohlräume werden hier vollständig durch Gelatine ausgefüllt.

Es wurde anfangs erwähnt, daß die Blasenbildung stärker wird, wenn man dickere Gelatineschichten verwandte. Ueberzieht man jedoch Karton zweimal mit Gelatine, so treten nicht mehr Blasen als nach einmaligem Ueberzug auf. Auch bez. ihrer Füllung besteht kein Unterschied. Die zweite Gelatineschicht schwimmt im Wasser ab. Dadurch verliert sie ihre Wirksamkeit als eine für Soda schwer durchlässige Membran.

	Versuch V (Nur Soda)	Versuch VI (Soda und Fixiernatron)
D	1 Bl. von 20 mm	4 Bl. von 10—36 mm
E	7 Bl. von 7—36 mm	15 Bl. von 7—16 mm
F	1 Bl. von 37 mm	17 Bl. von 4—20 mm
G	0	4 Bl. von 9—20 mm
H	0	11 Bl. von 4—10 mm

Läßt man auf das Sodabad noch ein Bad von unterschwefligsaurem Natron folgen, so wird die Blasenbildung verstärkt. In der folgenden Tabelle ist das Verhalten von 5 verschiedenen Barytkartons D—H beschrieben.

Bei Versuch V kamen sie 20 Minuten in 10 prozentige Sodalösung, dann in Wasser. Bei Versuch VI kamen sie nach 5 Minuten aus dem Wasser noch in 10 prozentige Fixiernatronlösung und dann ins Wasser.

Innerhalb gewisser Grenzen steigt die Blasenbildung mit der längeren Dauer des Fixierbades: Ein Karton kam 10 Minuten in Soda, 5 Minuten in Wasser, 10 Minuten in Fixiernatron. Im Wasser traten dann auf: 14 Blasen von 4—12 mm und eine Blase von 24 mm. blieb der Karton unter sonst gleichen Verhältnissen 4 Stunden im Fixiernatron, so entstanden 45 Blasen von 4—15 mm. In beiden Fällen enthielten die größeren hauptsächlich Luft, die kleineren hauptsächlich Flüssigkeit. — Bei einigen Kartons zeigt sich allerdings eine auffallend geringe Beeinflussung durch das Fixiernatron-Nachbad.

Bei acht verschiedenen Kartons wirkte die Behandlung: 30 Minuten 10 prozentige Soda, 5 Minuten Wasser, 5 Minuten 10 prozentiges Fixiernatron stärker blasenbildend als 40 Minuten 10 prozentige Soda. — Ohne das Sodavorbild wirkt Fixiernatronlösung nur ganz schwach blasenbildend. Mit Natriumsulfatlösung habe ich nach mehrstündiger Einwirkung Blasen überhaupt nicht erzeugen können.

Wahrscheinlich kommt bei der Sodalösung zu der osmotischen Wirkung noch eine Wirkung auf die Harz-Leimung der Rohstoffe hinzu.

Ergebnisse: Obgleich die bei der Fertigstellung von Bildern auf Gelatine-Entwicklungspapier auftretenden Blasen häufig zur Hauptsache mit Luft gefüllt sind, können sie doch wahrscheinlich als „osmotisch“ bezeichnet werden. Die Luft war von vornherein im Papiergewebe vorhanden. Indem rascher Wasser durch die Gelatineschicht ins Papier hineindringt als Soda hinausgeht, entsteht innerhalb des Papiergewebes ein Druck, der die Luft (und ebenso die Salzlösung) nach Orten geringsten Widerstandes hinpreßt.

Referate.

Arbeiten über allgemeine Kapillarphysik.

Chase, W. S., Zersetzung des Zeroxalats in einer reduzierenden oder inerten Atmosphäre und eine neue Eigenschaft der höheren Zeroxyde. (Journ. of the Americ. Chem. Soc. 39, 1576—1582, 1917.)

Es entsteht dabei ein blauschwarzes Gemisch von CeO_2 , Ce_2O_3 und C, welches mehr als das 50fache Volumen H_2 zu adsorbieren vermag. Hierauf beruht seine Fähigkeit, aufzuflammen, wenn es in einer H_2 -

Atmosphäre erzeugt war und dann in Luft gebracht wird.

R. E. Lg.

Arbeiten über spezielle experimentelle Kolloidchemie.

Ehrenhaft, F., Zur Physik des millionstel Zentimeters. (Physik. Zeitschr. 18, 352—363, 1917.)

1. Die Konstitution der Elektrizität. Zusammenfassung all jener Gründe, welche Ehren-