



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

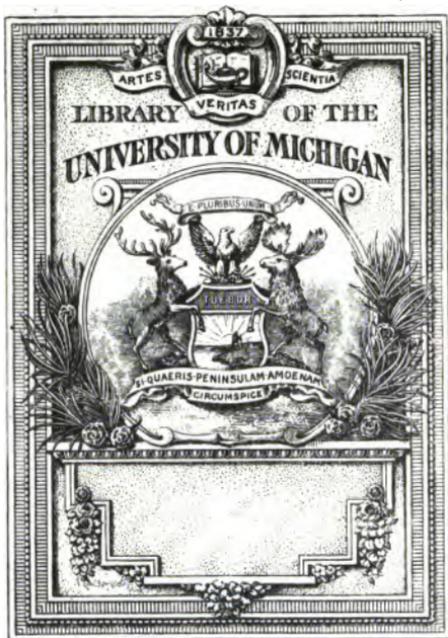
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

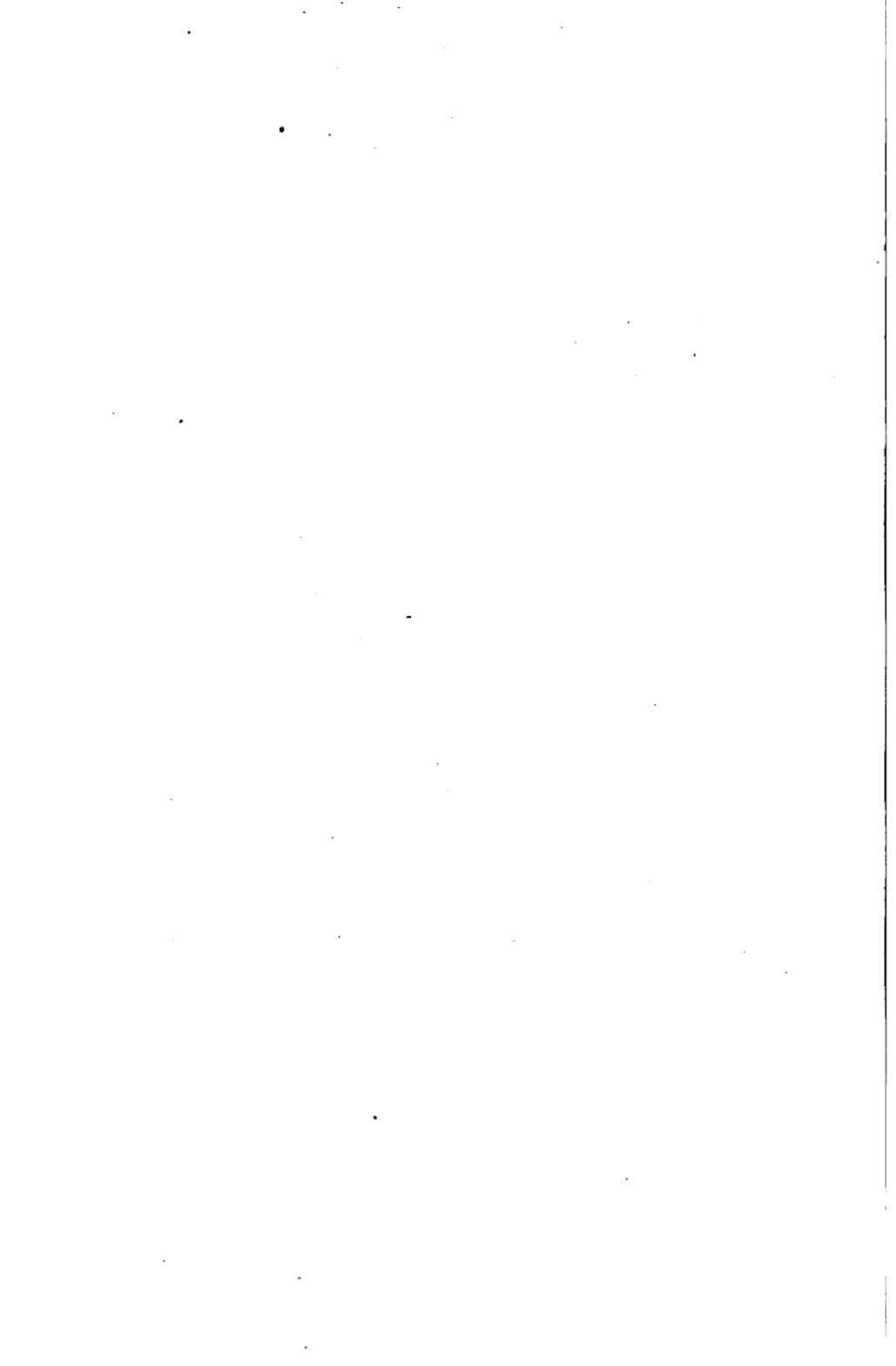
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

A

699,912



TR
210
.L97
1899



Encyklopädie
der
Photographie.

Heft 36.



Die
Chemischen Vorgänge

in der
Photographie.

Sechs Vorträge

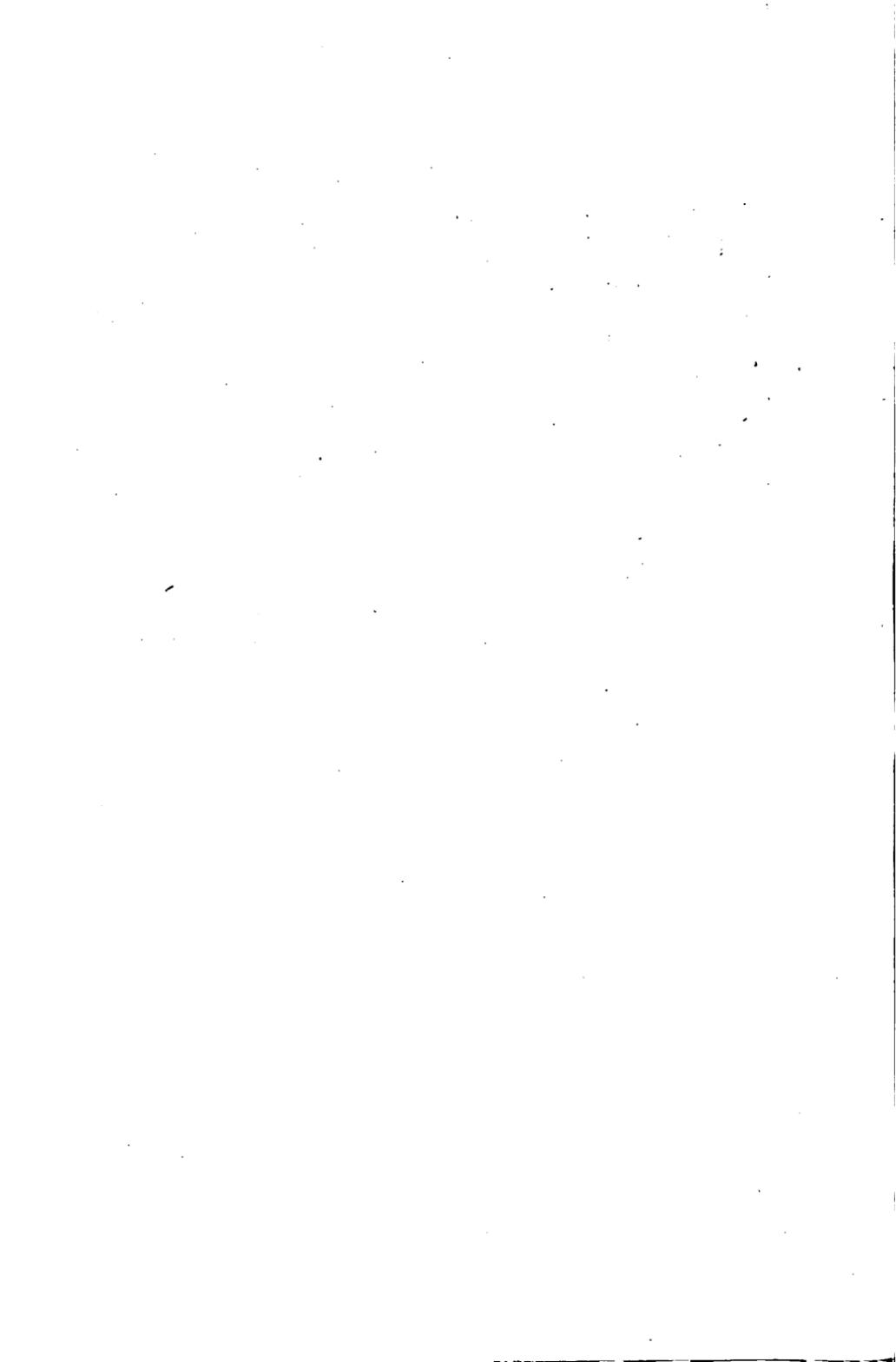
von

Prof. Hermann Kricheldorf
Dr. R. Luther,

Assistent am physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig.



Halle a. S.
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.



U. S. 24 1000
100. 6 - 3. 36 1. 1. 1. 1.

Zur Einführung.

Die Entwicklung, welche die Chemie durch die fundamentalen Gedanken von van't Hoff und Arrhenius genommen hat, ist naturgemäss zunächst im Rahmen der reinen Chemie verlaufen, solange es sich um die Prüfung der Grundlagen und die Entwicklung ihrer wichtigsten Konsequenzen handelte. Nachdem dies aber in einem gewissen Umfange geschehen und die Ausgiebigkeit der neuen Auffassung der chemischen Erscheinungen erprobt ist, entsteht eine neue Aufgabe. Es gilt, in allen anderen Gebieten, denen chemische Vorgänge zu Grunde liegen, diese Fortschritte geltend zu machen und alle Teile der angewandten Chemie in ähnlicher Weise umzugestalten und zu beleben, wie die theoretische Chemie selbst umgestaltet und belebt worden war.

Als ein Beispiel, welche Fülle von neuem Licht auf diese Weise in scheinbar bekannte Gebiete geworfen wird, kann das vorliegende Werkchen dienen. Wendet es sich in seiner anspruchslosen Form auch zunächst an einen Kreis von Lesern, dem nur die elementarsten Thatsachen der Chemie geläufig zu sein brauchen, um das Mitgeteilte zu verstehen, so wird der

Kundige überrascht sein, in dieser schlichten Form einen Inhalt zu finden, der ihm fast auf jeder Seite zu lernen und nachzudenken Anlass giebt. Es liegt in der Natur der Sache, dass durch die erstmalige zielbewusste Anwendung der modernen Affinitätslehre auf die Vorgänge der Photographie neben der mannigfaltigen Aufklärung noch mehr Probleme gebracht werden. Es sind aber Probleme und nicht Rätsel, denn mit ihrer Aufstellung ist im allgemeinen auch der Weg zu ihrer Lösung angedeutet.

So ist der Verfasser in der glücklichen Lage gewesen, aus dem Vollen schöpfen und ein populäres Buch schreiben zu können, welches dem Anfänger ebensoviel Freude machen wird durch seine Verständlichkeit, wie dem Kundigen durch seinen Reichtum an neuen Auffassungen. Hoffentlich findet es in dem grossen Kreise, an den es sich wendet, die verdiente Würdigung.

Leipzig, 31. Juli 1899.

W. Ostwald.

Vorwort.

Vorliegendes Buch ist auf der Grundlage von sechs „Hochschulvorträgen für Jedermann“ entstanden, die ich im Winter 1898 in Leipzig hielt.

Wirklich Neues enthält das Buch kaum. Ich war Eklektiker, und nahm das Gute, wo ich es fand. Neu ist wahrscheinlich nur der Standpunkt, von dem aus alles betrachtet wird. Es entspricht daher vielleicht doch einem vorhandenen Bedürfnis, wenn ich die so überaus reichliche photographische Litteratur um dieses Opus vermehre.

Leipzig, Juli 1899.

Dr. R. Luther.

I. Vortrag.

Meine Damen und Herren! Professor Vogel macht in der Einleitung zu seinem Lehrbuch der photographischen Chemie mit Recht auf den enormen Unterschied aufmerksam, welchen die Entwicklung von zwei gleich alten Zweigen der angewandten Naturwissenschaft aufweist. Es ist das die Elektrotechnik einerseits und die Photochemie anderseits. Beide zeitigten vor etwa 50 Jahren ihre ersten praktischen Früchte: Die Erfindung der Telegraphen und die Erfindung der Daguerreotyp-photographie fallen in dasselbe Jahrzehnt. Wie verschieden ist aber ihr Entwicklungsgang gewesen! Dass die Elektrotechnik mit ihren elektrischen Bahnen, ihren Telegraphen und Fernsprechnetzen, ihren Lampen und Kraftmaschinen dem modernen Leben einen ganz neuen Anstrich gegeben hat, weiss jeder von uns. Sicher ist es, dass die Elektrotechnik sich noch lange nicht ausgelebt hat, dass wir noch täglich neue Erfindungen und Entdeckungen erwarten dürfen, von deren Tragweite wir uns kaum ein Bild machen können.

Wie klein sehen im Vergleich dazu die Erfolge der Photochemie aus! Der einzige Zweig derselben, der von Anfang an mehr bearbeitet wurde, ist die Photographie geblieben, und wenn auf diesem Spezialgebiet unzweifelhaft enorme Fortschritte gegen früher zu verzeichnen sind, so sind wir auch hier noch lange nicht Herren der Situation.

Liegt dieser Unterschied in dem Wesen der Photochemie? Eine ganz kurze, flüchtige Überlegung lässt diese Frage mit einem „Nein“ beantworten. Sehen wir uns um, woher nimmt die ganze Technik ihren Bedarf an Kraft? Aus Steinkohlen. Steinkohlen, wie Sie alle wissen, sind aber die Reste von alten, seit Jahrtausenden in der Erde liegenden Pflanzen, und dass die Pflanzen den grössten Teil ihrer Lebenskraft einem durch Licht bedingten chemischen Vorgang entnehmen, ist Ihnen wohl ebenfalls bekannt. Wenn wir ferner an unsere Ernährung durch Pflanzen und indirekt durch pflanzenfressende Tiere denken, dann sehen wir, dass unsere Existenz zum grössten Teil an diesen einen lichtchemischen Vorgang des Pflanzenwachstums gebunden ist. Während wir ihn jetzt als freiwillig gespendetes Geschenk der Natur hinnehmen und unsere ganze Existenz auf die Verwertung dieses einzigen lichtchemischen Vorganges gründen, werden wir, wenn einmal die Photochemie auf derselben Stufe der Vollkommenheit stehen wird, wie die Elektrotechnik, im stande sein, eine ganze Reihe von photochemischen Vorgängen zu unsern Dienern zu machen. Während wir jetzt aus der von der Sonne gespendeten Kraft nur etwa 2 Proz. zum Pflanzenwachstum gebrauchen und unser ganzes Leben darauf gründen, wird eine zukünftige Kultur im stande sein, alle von der Sonne gespendete Energie uns nutzbar zu machen. Auf welche Weise dieses einmal möglich sein wird, dazu haben wir zur Zeit nur die ersten schüchternen Andeutungen. In einer der späteren Vorlesungen werden wir uns ein besseres Bild davon machen können, welche Wege die Photochemie einschlagen und welche Ziele sie erreichen kann. Soviel ist indes auch bei flüchtiger Überlegung klar, dass die Photochemie zu Unrecht ihre Aschenbrödelrolle spielen muss.

Bei unseren Besprechungen werden wir ja fast ausschliesslich die photographischen Vorgänge berücksichtigen, wir werden indes indirekt auch manchen allgemeineren Gesichtspunkt kennen lernen, der über das Gebiet der eigentlichen Photographie hinausgeht. Sehr erschwert wird mir selbstverständlich der Vortrag dadurch, dass ich nicht, wie im Kolleg, mich an ein Auditorium wenden kann, dessen Vorkenntnisse einigermaßen gleiche sind. Ich fürchte, ich werde vielen von Ihnen Selbstverständliches sagen, vielen von Ihnen wird vielleicht auch diese oder jene meiner Auseinandersetzungen nicht klar erscheinen. Im allgemeinen glaube ich wohl voraussetzen zu dürfen, dass die überwiegende Mehrzahl von Ihnen mit den gebräuchlichsten photographischen Operationen aus eigener Erfahrung vertraut ist, so dass ich diese Kenntnisse zur Grundlage für meine Erläuterungen annehmen darf.

Die Einteilung unseres Stoffes — für den uns ja nur 6 Stunden zur Verfügung stehen — lässt sich natürlich nicht von vornherein definitiv fixieren; ich hatte mir die Reihenfolge der Gegenstände, die wir behandeln wollen, etwa folgendermassen gedacht.

Als Einleitung wollen wir die chemischen Vorgänge besprechen, bei denen Silber eine Rolle spielt, wir wenden uns darauf zu den Vorgängen bei der Entwicklung des latenten Bildes, wobei wir schon Gelegenheit haben werden, manchen allgemeineren Gesichtspunkt zu gewinnen. Auch auf die chemischen Änderungen durch Belichtung werden wir bei diesem Anlass eingehen müssen. Ferner interessieren uns das Fixieren, Auswaschen, Verstärken und Abschwächen, endlich das Tönen. Ein Kapitel für sich nehmen die photographischen Verfahren mit chromsauren Salzen ein. Sollte uns nach alledem noch Zeit übrig bleiben, so wollen wir sie auf die Besprechung der ferneren Aufgaben der

Photographie und allgemeiner der Photochemie verwenden.

Kehren wir also jetzt zu unserer eigentlichen Aufgabe zurück. Das Silber, diese fast einzige Grundlage der gesamten Photographie, ist Ihnen wohl, wie Sie vermuten, ein gut bekanntes Metall. Wenn auch das Silber, das Sie gewöhnlich in Händen haben, nicht rein ist, so werden wohl auch viele von Ihnen schon chemisch reines Silber kennen gelernt haben. Dem Aussehen nach unterscheidet es sich wenig vom Werksilber, ist nur ein wenig weicher und dehnbarer. Wohl aber werden Sie erstaunt sein, wenn ich Ihnen hier eine Reihe von Stoffen als Silber bezeichne, von denen Sie sich auch selbst bald überzeugen werden können, dass es sich um metallisches Silber handelt. Hier z. B. zeige ich Ihnen einen schwarzen, schwammigen Schlamm, der aus reinem Silber besteht; auch dieses dunkelviolette Pulver ist Silber, hier sehen Sie ein bunt metallisch glänzendes Papier: es ist mit einer dünnen Schicht Silber überzogen. Hier sehen Sie dasselbe Silber mit grünlichem Glanz, hier mit goldenem und rotem Glanz. Hier sehen Sie Silber in schönen, langen, aus Krystallen gebildeten Fasern und hier endlich in diesen Flaschen richtiges metallisches Silber in Wasser aufgelöst: hier diese dunkelrote Lösung, hier eine blaue und hier, von Kollegen Bredig überlassen, eine gelbbraune Lösung. Hier zeige ich Ihnen ein Stück Glas, in dem metallisches Silber aufgelöst ist; es zeigt dieselbe Farbe, wie das in Wasser aufgelöste Silber. Meine Herren, ich glaube wohl, dass vielen von Ihnen, die nichts von den Arbeiten Wöhlers und Carey Leas gehört haben, die Zumutung etwas stark erscheinen wird, alles dieses für wirkliches metallisches Silber zu halten, und darum wollen wir uns die Fragen beantworten: Warum sehen wir dieses als metallisches Silber an? Welches sind

die Eigenschaften, die ein Stoff haben muss, damit man ihn für metallisches Silber ansprechen kann?

Bestimmte äussere Formen sind offenbar nicht massgebend, denn Sie werden sich anstandslos sowohl ein dünnes Silberblech, wie eine massive Kugel aus Silber vorstellen können. Die Beschaffenheit der Oberfläche ist ebenfalls nicht wesentlich, es giebt spiegelndes und mattes Silber. Auch die Härte ist wechselnd, wir kennen ferner heisses und kaltes, festes und geschmolzenes Silber.

Mit einem Wort, Sie sehen, dass Silber eine Reihe von zufälligen Eigenschaften haben und nicht haben kann, dass wir mit ihm eine Reihe von Veränderungen vornehmen können, ohne dass wir deshalb je im Zweifel sein würden, dass es immer noch metallisches Silber ist.

Für alle diese Eigenschaften ist es bemerkenswert, dass wir sie einzeln, ohne die anderen dadurch zu beeinflussen, verändern können (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen): Wir können kaltes und heisses Silber haben, ganz unabhängig davon, ob es poliert oder matt, kompakt oder fein gepulvert ist.

Im Gegensatz zu diesen hat metallisches Silber eine Reihe von Eigenschaften, die wir nicht einzeln ändern können; versuchen wir eine zu ändern, so ändern sich gleichzeitig alle: keine der früheren Eigenschaften des metallischen Silbers ist übrig geblieben, mit anderen Worten, das metallische Silber als solches ist verschwunden, es sind neue Eigenschaften entstanden, welche neuen Stoffen entsprechen. Aus dem Silber sind also neue Stoffe entstanden. Diese Eigenschaften des Silbers, ohne die es überhaupt nicht denkbar ist, sind also offenbar die wesentlichen.

Nun nennt man solche Vorgänge, wo Stoffe verschwinden und an ihrer Stelle neue Stoffe entstehen,

chemische Vorgänge. Wir müssen daher die chemischen Eigenschaften eines Stoffes als die wesentlichen auffassen und uns sagen: Haben alle diese Körper die gleichen chemischen Eigenschaften wie metallisches Silber, können wir also mit ihnen die gleichen chemischen Vorgänge erzielen wie mit metallischem Silber, dann sind sie auch metallisches Silber.

Wir müssen also jetzt daran gehen, die chemischen Vorgänge, bei denen Silber beteiligt ist, näher kennen zu lernen. Die erste Eigentümlichkeit, die uns dabei entgegentritt, ist die, dass wir mit Silber allein auf keinerlei Art einen chemischen Vorgang erzielen können, immer müssen dabei andere Stoffe beteiligt sein. Man kann also auf keinerlei Weise aus Silber allein neue Stoffe machen, dasselbe, wie man sagt, zerlegen.

Wohl aber kann man Silber mit anderen Stoffen „verbinden“. Wir wollen es jetzt mit einer Reihe von Stoffen in Berührung bringen und sehen, was passiert.

Ich nehme hier unser gewöhnliches Silber und übergiesse es mit einer ziemlich starken Salpetersäure, auch Scheidewasser genannt. Sie sehen, wie zuerst einige Gasperlen aufsteigen, wie diese Gasentwicklung immer heftiger und heftiger wird, wie die Luft über dem Reagenzrohr eine rötliche Färbung annimmt, Sie sehen, wie die Silberdrähte dünner und dünner werden und jetzt, wo ich das Reagenzrohr erwärme, allmählich verschwinden. Gleichzeitig können die Nähersitzenden — wie ich aus ihrem Husten bemerke — den eigentümlichen Geruch des entstehenden Gases wahrnehmen. Das metallische Silber mit allen seinen Eigenschaften ist verschwunden, auderseys hat aber auch die Flüssigkeit neue Eigenschaften erworben. Wir können aus ihr durch passende Operationen wieder metallisches Silber heraus bekommen. Ich brauche nur ein Kupferblech hineinzutauchen, und alsbald bedeckt sich dasselbe

mit einem Schwamm von metallischem Silber, während die Lösung blau wird. Es ist nichts vom Silber verloren gegangen, und dem Gewichte nach bekomme ich genau ebensoviel heraus, wie ich anfangs aufgelöst hatte.

Wenn ich unsere Lösung einkochen lasse, so bleibt ein weisses Salz übrig, reine Salpetersäure würde ohne Rest verdampfen. Dieses Salz nennt man Höllenstein oder salpetersaures Silber. Dieser letztere Name, meine Herren, soll Ihnen nicht sagen, dass dieser Stoff aus Salpetersäure und Silber „besteht“, sondern nur, dass er aus Salpetersäure und Silber entstehen kann, dass Silber und Salpetersäure verschwinden, ihre Eigenschaften ändern müssen, wenn Höllenstein entstehen soll, und dass umgekehrt aus Höllenstein wieder Salpetersäure und Silber zurückgewonnen werden können. Die Namen in der Chemie sind also nur Hilfsmittel, um die Entstehungs- und Vergehungsgeschichte eines Stoffes dem Gedächtnisse einzuprägen. Salpetersaures Silber hat weder die Eigenschaften des metallischen Silbers, noch die der Salpetersäure, sondern neue.

Ganz ähnlich können wir „schwefelsaures Silber“ durch Kochen von Schwefelsäure mit metallischem Silber erhalten. Auch hier tritt sowohl mit der Schwefelsäure, wie mit dem Silber eine Änderung ein. Ich reiche Ihnen das Gläschen, in dem die Auflösung von Silber durch heisse Schwefelsäure vor sich geht, herum, und Sie werden einerseits die Gasentwicklung, anderseits den stechenden Geruch nach brennendem Schwefel beobachten können, ein Zeichen, dass auch mit der Schwefelsäure irgend etwas vor sich geht.

Auch aus dieser Lösung kann ich die ursprüngliche Menge Silber zurückgewinnen, wenn ich ein Kupferblech hineintauche.

Wir wollen uns aber noch nach weiteren chemischen Vorgängen umsehen, durch welche sich die „silberhaltigen“

Lösungen von den ursprünglichen Flüssigkeiten unterscheiden.

Ich nehme hier etwas gewöhnliches Kochsalz, welches in der Wissenschaft Chlornatrium genannt wird. (Diese Bezeichnung soll daran erinnern, dass man es aus Chlor, einem stechend riechenden Gas, welches z. B. von Chlorkalk ausgestossen wird, und einem Metall Namens Natrium erhalten kann, und dass man auch umgekehrt diese beiden Stoffe daraus gewinnen kann.)

Hier habe ich ferner Chlorkupfer, aus Chlor und Kupfer entstanden. Hier Chlorzink, hier Chloreisen. Ich löse jede dieser Substanzen in Wasser und setze die Lösungen zu verschiedenen Portionen unserer Silbersalzlösungen. Überall entstehen Trübungen, und wenn ich die Gläschen heftig schüttele, ballt sich die Ausscheidung zusammen und setzt sich als käsig-flockiger Bodensatz — sogen. Niederschlag — ab. Diese Ausscheidung ist Chlorsilber. (Die ursprüngliche Schwefelsäure und Salpetersäure ergeben auf den gleichen Zusatz keine Ausscheidung.) Man kann Chlorsilber auch direkt aus Chlor und metallischem Silber erhalten und auch daraus Chlor und Silber darstellen.

Setze ich hier Bromkaliumlösung hinzu, so entsteht ein dem Chlorsilber sehr ähnlicher Niederschlag von Bromsilber. Auch hier sehen wir, dass jedes beliebige lösliche Bromsalz, einerlei, ob ich Bromkalium, Bromzink u. s. w. nehme, immer denselben Niederschlag erzeugt. Dasselbe würden wir bei allen anderen Salzlösungen wiederfinden, die „silberhaltige“ Niederschläge in Silbersalzlösungen geben. Wir würden nämlich finden, dass es auf die Natur des Metalles in den zugesetzten Salzen nicht ankommt, sondern nur auf den anderen Bestandteil.

So geben alle löslichen doppeltchromsauren Salze doppeltchromsaures Silber, alle Schwefelsalze Schwefel-

silber u. s. w. ganz unabhängig davon, aus welchem Metall das betreffende doppelchromsaure resp. Schwefelsalz entstanden ist, wenn nur diese Salze in Wasser löslich sind. Wir brauchen also immer nur ein einziges doppelchromsaurer Salz mit unserer Silberlösung zusammenzubringen und werden dann das Verhalten von allen anderen voraussagen können.

Genau ebenso ist es für die Entstehung eines silberhaltigen Niederschlages unwesentlich, in welcher Säure wir unser Silber gelöst hatten, wenn nur das betreffende Silbersalz löslich ist. Wir sahen ja, dass die schwefelsaure Lösung genau dieselben Ausscheidungen wie die Salpetersäure ergab. Etwas später wollen wir nochmals auf diese Angelegenheit zurückkommen, jetzt aber vorderhand zur ferneren Untersuchung unserer silberhaltigen Lösungen zurückkehren.

Wir haben bisher gesehen, dass alle Silbersalzlösungen, mit Kupfer — metallisches Silber, mit Bromsalzlösungen — Bromsilber, mit Chlorsalzlösungen Chlorsilber geben. Mit Jodsalzlösungen entsteht, wie Sie hier sehen, eine gelbliche Ausscheidung von Jodsilber. Die beiden ersten Verbindungen spielen in der Photographie, wegen ihrer Lichtempfindlichkeit, eine grosse Rolle. Unter der Einwirkung des Lichtes wird die Hälfte des Chlors ausgeschieden, und es entstehen dabei Halbchlor- und Halbbromsilber; dunkelvioletten Verbindungen, die man auch künstlich herstellen kann. Ich übergiesse hier graues Silberpulver mit einer Lösung von Chlor in Wasser. Aus Silber entsteht dabei nicht direkt Chlorsilber, sondern zunächst nur dieses dunkle Halbchlorsilber, wie Sie hier sehen können; erst durch längeres und stärkeres Chlorieren verwandelt sich das Halbchlorsilber in weisses Chlorsilber.

Chlorsilber und Bromsilber sind, wie Sie ja aus der photographischen Praxis wissen, in Fixiernatronlösung



leicht löslich. Ebenso lösen sie sich in Ätzammoniak und Cyankalilösung. Von diesen Vorgängen wird in der Photographie beim Fixieren Gebrauch gemacht, und ich will Ihnen deshalb hier die Versuche vorzeigen. Das Nähere über diese Vorgänge werden wir erst gelegentlich des Fixierens besprechen können.

Übergießt man Halbchlorsilber mit Fixiernatronlösung, so spaltet es sich in Chlorsilber, welches sich löst, während die andere Hälfte des Silbers metallisch als dunkles Pulver zurückbleibt. Auf diesem Vorgange, der sich hier in diesem Gläschen abspielt, beruht das Zurückgehen der kopierten Bilder im Fixierbad.

Halbchlorsilber wird von verdünnter Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen, während metallisches Silber gelöst wird. Da nun ein kopiertes Positiv, so wie das latente Bild einer belichteten Platte, durch verdünnte Salpetersäure nur geschwächt und nur äusserst langsam ganz zerstört wird, so ist damit die Wahrscheinlichkeit nahe gelegt, dass sowohl das sichtbare kopierte wie das latente Bild nicht aus metallischem Silber besteht.

Setze ich hier zu einer Silbersalzlösung die Lösung eines Metalloxyds — einer Verbindung von Metall und Sauerstoff —, so fällt braunes Silberoxyd aus; auch dieses ist in Fixiernatronlösung leicht löslich. Nicht dagegen Schwefelsilber, welches auf Zusatz eines Schwefelmetalles zu einer Silbersalzlösung als schwarzer Niederschlag entsteht.

Diese beiden letzten Stoffe erinnern auf den ersten Anblick an einige unserer Silberproben, jedoch besitzen wir in den bisher besprochenen chemischen Umsetzungen schon die Mittel, um sie von metallischem Silber zu unterscheiden. Silberoxyd löst sich leicht in Fixiernatronlösung, was metallisches Silber nicht thut, dagegen löst sich metallisches Silber, wie wir gesehen,



in heisser Schwefelsäure, welche auf Schwefelsilber nicht einwirkt.

Auf diese Stoffe und ihre Umsetzungen wollen wir uns beschränken, trotzdem noch viele andere Silberverbindungen für die photographische Chemie von Bedeutung sind. Wir sind bereits in der Lage, mit unseren bisherigen Kenntnissen metallisches Silber als solches nachweisen und von ähnlichen Körpern unterscheiden zu können; wir können auch in Lösungen das etwaige Vorhandensein von Silbersalzen nachweisen: durch die Niederschläge von Chlorsilber, Bromsilber u. s. w. Schwieriger ist dieser Nachweis, sobald wir etwa eine Lösung von Chlorsilber in Fixiernatronlösung haben. Hier können wir natürlich durch ein Chlorsalz keinen Niederschlag erzeugen, denn das Chlorsilber, welches ausfallen sollte, ist ja in Fixiernatron löslich. Wir müssen hier also zu einem Fällungsmittel greifen, welches einen im Fixiernatron unlöslichen Niederschlag giebt. In der That erhalten wir mit Schwefelsalzlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber. Noch allgemeiner anwendbar, um Silbersalze in einer Lösung nachzuweisen, ist die Methode, ein Zink- oder Kupferblech einzutauchen und auf die etwaige Ausscheidung von metallischem Silber zu achten.

Ich möchte hier zum Schluss noch einmal eine Sache zur Sprache bringen, auf die ich Sie im Laufe des heutigen Abends bereits aufmerksam gemacht habe.

Ich zeigte Ihnen, dass aus allen Silbersalzlösungen durch alle Chlormetallverbindungen Chlorsilber gefällt wird, ganz unabhängig davon, ob wir Chlorzink oder Chlornatrium, ob wir schwefelsaures oder salpetersaures Silber nehmen. Ebenso geben alle Brommetall-Lösungen Bromsilber. Mit einem Worte: Der eine Bestandteil eines Salzes kann hier, ganz unabhängig von anderen, seine eigenen Wege gehen und seine eigenen chemischen Umsetzungen erfahren.

Diese Thatsachen, die sich bei allen Salzen wiederfinden, haben mit zu der Auffassung beigetragen, dass beiden Bestandteilen eines Salzes — etwa beim Chlorzink — dem aus dem Chlor und dem aus dem Zink entstandenen, in Lösungen ein getrenntes Dasein zuzuschreiben sei. Man nennt diese Bestandteile, aus Gründen, deren Auseinandersetzung hier zu weit führen würde, die beiden Ionen eines Salzes — das positive oder Metallion und das negative oder Säureion. Die Salze sind in wässerigen Lösungen zum grössten Teile in ihre Ionen gespalten, und daraus erklärt sich die Unabhängigkeit der chemischen Umsetzungen des einen Ions von der Natur des anderen. Die Menge der positiven Ionen muss indes stets gleich der Menge der negativen Ionen bleiben. Wenn wir später etwa vom Silberion sprechen werden, welches in Silbersalzlösungen enthalten ist, so wollen wir dadurch uns die Thatsache in Erinnerung bringen, dass alle gelösten Silbersalze, unabhängig von dem Säurebestandteil, gleiche übereinstimmende chemische Merkmale haben. Nur diese Seite der Ionenlehre werden wir für unsere Zwecke brauchen.

Wir müssen für heute schliessen; es war recht vielerlei, was wir durchgesprochen haben, ich hoffe aber, Sie werden im Laufe der kommenden Vorträge, wenn Sie die Anwendung auf Spezialfragen sehen, sich der heutigen Auseinandersetzungen wieder erinnern und ihr Wesen vielleicht in neuem Lichte kennen lernen.



II. Vortrag.

Meine Damen und Herren! Fassen wir kurz zusammen, was wir in unserer vorigen Zusammenkunft besprochen hatten: Wir hatten mit der Besprechung der Eigenschaften des Silbers und der Silberverbindungen begonnen. Ich hatte Ihnen eine Reihe von verschiedenen Silberproben vorgelegt und darauf hingewiesen, dass, obgleich äusserlich die einzelnen Proben des Silbers von gewöhnlichem Silber sehr verschieden sind, wir doch diese Substanzen als Silber ansprechen mussten. Wir kamen darauf auf die Frage, welche Eigenschaften dem Stoff wesentlich eigentümlich sind und welche nur zufällig wären. Wir konstatierten, dass zu den wesentlichen Eigenschaften vor allem seine chemischen Eigentümlichkeiten zu rechnen seien, da sie einem Stoff als solchem, unabhängig von äusserer Form u. s. w., zukommen. So waren wir zur eigentlichen Untersuchung über die chemischen Eigenschaften des Silbers gekommen. Wir hatten eine Reihe von Umsetzungen des Silbers kennen gelernt, wir hatten gesehen, dass es sich in Salpetersäure und Schwefelsäure löst; dass in diesen Lösungen durch Kochsalz und andere Salze allerhand gefärbte Trübungen erzeugt wurden, dass diese Trübungen oder Niederschläge stets silberhaltig waren und sich, mit Ausnahme des Schwefelsilbers, in Fixiernatronlösung lösten. Ich betonte bei dieser Gelegenheit, dass die Namen „Chlorsilber, Schwefelsilber“ nichts anderes

als ein Hilfsmittel des Gedächtnisses wären, um die Entstehungs- und Vergehungsgeschichte des betreffenden Stoffes zu charakterisieren. Ich hatte Ihnen ferner auseinandergesetzt, dass in einer silberhaltigen Fixiernatronlösung Kochsalz u. s. w. keine Niederschläge geben kann, wohl aber Schwefelmetalle, da ja Schwefelsilber in Fixiernatron nicht löslich ist. Wir hatten ferner ein ganz allgemeines Erkennungszeichen für das Vorhandensein von Silber in einer Lösung darin gefunden, dass ein hineingetauchtes Kupferblech sich mit einem grauen Beschlag von metallischem Silber bedeckt. Schon bei dieser Besprechung war uns die Thatsache entgegengetreten, dass alle Verbindungen des Silbers: Chlorsilber, Höllenstein u. s. w., gewisse gemeinsame Eigentümlichkeiten haben, welche sie von den verschiedenen Formen des metallischen Silbers unterscheiden. Wir lernten schon hier zwei, sozusagen Klassen von Körpern, in denen Silber vorkommt, kennen: das metallische Silber in seinen verschiedenen Formen einerseits, und alle sogenannten Silbersalze: Chlor-, Brom-, Schwefelsilber, Höllenstein, Silberoxyd u. s. w. anderseits. Ich machte Sie ferner darauf aufmerksam, dass der eine Bestandteil eines gelösten Salzes, ganz unabhängig vom anderen, stets seine ihm eigentümlichen chemischen Umwandlungen erleiden kann. Dies führte uns dahin, für diese beiden Bestandteile, die gelöst ein chemisch getrenntes Dasein führen, einen neuen Namen zu wählen, und zwar entlehnten wir für sie den Namen „Ionen“ aus einem anderen Gebiete der theoretischen Chemie.

Wir wollen jetzt zur weiteren Verwertung dessen, was wir in der ersten Vorlesung gewonnen hatten, übergehen. Wohl drei Viertel aller Photographieen werden jetzt mit Hilfe von Bromsilbergelatine-Platten hergestellt. Um derartige Bromsilbergelatine-Platten zu bereiten, vermischt man eine höllensteinhaltige Gelatinelösung mit

einer bromkaliumhaltigen. Es entsteht, wie wir das letzte Mal sahen, eine Ausscheidung von Bromsilber, welche in gelatinehaltigen Lösungen überaus feinkörnig auftritt. Man lässt nun die Bromsilbergelatine erstarren, zerkleinert sie, wäscht sie, schmilzt sie von neuem und könnte sie dann so bereits zum Giessen von Platten verwenden. Diese Platten würden indes äusserst unempfindlich ausfallen. Um sie empfindlicher zu machen, wird die zum zweiten Mal geschmolzene Bromsilbergelatine einem eigentümlichen Prozess unterworfen: man lässt sie „reifen“. Der Zweck wird durch mehr oder minder starkes und langes Erwärmen, mit oder ohne verschiedene Zusätze erreicht. Die anfangs fast durchscheinende Bromsilbergelatine wird dabei merklich grobkörniger und undurchsichtiger, und gleichzeitig nimmt ihre Lichtempfindlichkeit ganz bedeutend zu. Auf das Wesen dieses Reifens näher einzugehen, werden wir später Gelegenheit haben, hier möchte ich nur erwähnen, dass sowohl das Bromsilber wie die Gelatine bei dem Reifeprozess eine teilweise chemische Zersetzung erleiden. Wird der Reifeprozess zu weit getrieben, dann werden schliesslich die Platten überempfindlich, sie schwärzen sich, auch ohne einen direkten Lichteindruck empfangen zu haben — sie schleiern.

Die gereifte Gelatine wird nun auf Glasplatten gegossen, man lässt sie erstarren, trocknet sie, bringt sie in den photographischen Apparat und belichtet sie eine längere oder kürzere Zeit. Auf der Platte ist nach dem Belichten keine Aenderung zu gewahren, wohl aber ist irgend etwas mit ihr vorgegangen, denn wenn man sie nach dem Belichten in den Entwickler bringt, dann entsteht auf ihr allmählich, mehr oder weniger rasch, das Bild. Dieser geheimnisvolle Vorgang, bei dem vor unseren Augen aus einem scheinbaren Nichts ein Bild mit allen Finessen und Details entsteht, ein Vorgang,

der wohl jeden von uns beim Beginn seiner photographischen Thätigkeit entzückt hat, dieser Vorgang bedarf zu seiner Erklärung und Erläuterung einer solchen Fülle von speziellen Gesetzen aus der allgemeinen Chemie, er berührt so viele Einzelgebiete, dass ich nicht hoffen kann, Ihnen in kurzen Worten ein Bild davon, was sich hierbei abspielt, zu geben. Wir werden jetzt in dieser und in den nächsten Vorlesungen nach und nach alle die einzelnen Kapitel, die für uns in Betracht kommen, gesondert durchsprechen, und dann erst werden wir ein angenähertes Bild von all den sich gleichzeitig abspielenden und ineinandergreifenden Vorgängen gewinnen können.

Es ist ja eine allbekannte Thatsache, dass in praxi jeder Vorgang meist in eine ganze Reihe von gesonderten Kapiteln einer Naturwissenschaft hineinspielt und dass gerade diese gleichzeitige Kenntnis aller speziellen Kapitel so häufig das Verständnis und die theoretische Deutung scheinbar einfacher, weil uns geläufiger, in der Praxis vorkommender Fälle erschwert. Wesentlich erleichtert wird uns das Verständnis dann werden, wenn es uns gelingt nachzuweisen, dass alle die hier in Betracht kommenden Erscheinungen sich trennen, herauschälen, gesondert an einfachen Fällen studieren lassen; und wir wollen deshalb jetzt gerade an dieses Heraus Schälen der einzelnen in Betracht kommenden Gesetzmässigkeiten gehen.

Ich will Ihnen jetzt an dem Versuch, den ich hier vorbereitet habe, eine Erscheinung zeigen, deren äussere Ähnlichkeit mit dem Entwicklungsvorgang sofort ins Auge springt. Wir werden indes später sehen, dass diese Ähnlichkeit mehr als äusserlich ist. Die beiden Erscheinungen, die, welche ich Ihnen vorführen werde, und der Entwicklungsvorgang, gehören in ein und dieselbe Klasse.

Ich entwerfe dort auf dem Schirm ein Bild dieser Glasplatte. Sie sehen vorläufig nichts, die ganze Fläche ist gleichmässig weiss; trotzdem trägt die Platte, ebenso wie eine belichtete Bromsilbergelatine-Platte, sozusagen den Keim für ein zukünftiges Bild in sich. Dieses zukünftige Bild besteht aus einer Reihe von Kreuzen; ausserdem wird das Datum des heutigen Tages erscheinen, sobald ich nur eine entsprechende Flüssigkeit — den Entwickler — darauf giesse. Jetzt habe ich es gethan, und schon sehen Sie die ersten Andeutungen der Kreuze, jetzt können Sie auch schon deutlich die Schriftzüge erkennen, sie werden langsam dicker und deutlicher; ich will jetzt die Sache sich selbst überlassen und zu unserer Erläuterung zurückkehren.

Was ist in dem Glasschälchen hier vorgegangen? Ich muss etwas weit ausholen. Vielen von Ihnen wird bekannt sein, dass im Mittelalter eifrige Diskussionen über das sogenannte Prinzip vom zureichenden Grunde stattfanden. Alles was geschieht, sagte man sich, muss einen Grund haben, und zwar nicht nur einen Grund, dass es geschieht, sondern auch, dass es gerade so und nicht anders geschieht. Was wird nun, fragt man sich, von dieser Überlegung ausgehend, passieren, wenn man etwa einen hungrigen Esel mit Heu umgibt, aber so, dass jede Stelle des Heues für den Esel vollständig gleichwertig ist? Das Heu wäre von etwa absolut gleicher Beschaffenheit, absolut gleich weit vom Esel entfernt, kein Punkt hätte also einen besonderen Vorzug vor dem anderen, der Esel hätte also keinen Grund, gerade an dieser Stelle und nicht an einer anderen zuerst anzufangen, und konsequenterweise wird also der Esel überhaupt nicht zu fressen beginnen, er wird mitten unter dem Heu verhungern. Auf chemischem Wege lassen sich nun ganz leicht derartige Zustände von Hunger gepaart mit Unentschlossenheit herstellen.

Hier in diesem Rohre sehen Sie etwas Derartiges. Das Rohr enthält, wie Sie sehen, eine wasserklare Flüssigkeit, die ich schütteln kann, ohne dass etwas passiert. Ich brauche sie indes nur hier mit diesem Glasstäbchen zu berühren, und Sie sehen, wie sofort, nachdem dieser Anstoss erfolgt ist, mit ziemlich grosser Geschwindigkeit sich etwas in dem Rohre vollzieht.

Was enthält das Rohr, und was ist auf den Anstoss erfolgt? Im Rohr befand sich geschmolzenes Fixiernatron; dasselbe ist, wie Sie wissen, bei Zimmertemperatur ein fester Stoff. Hier an dieser Flasche, die ich herumreiche, können Sie sich überzeugen, dass es bei Zimmertemperatur keinerlei Neigung hat, zu schmelzen. Es schmilzt erst bei etwa 50 Grad C. zu einer klaren Flüssigkeit; unterhalb 50 Grad sollte es also nur fest, oberhalb nur flüssig sein können. Was wird aber passieren, wenn wir geschmolzenes Fixiernatron langsam abkühlen? Unterhalb 50 Grad musste es doch fest sein; da aber kein Punkt vor dem anderen einen bestimmten Vorzug hat, so liegt auch kein Grund vor, weshalb es gerade an der einen Stelle anfangen sollte, früher fest zu werden als an der anderen, und es bleibt eben flüssig. Wir können es, wie Sie an diesem Rohre gesehen haben, bis auf Zimmertemperatur, also um mehr als 30 Grad unter seinen Schmelzpunkt, abkühlen, ohne dass es erstarrt. Es befindet sich natürlich in einem Zustande, in dem es nicht sein dürfte, denn es müsste eigentlich fest sein. Es ist also wohl das Bestreben vorhanden, fest zu sein — dem Hunger des Esels vergleichbar; dieses Bestreben allein ist aber nicht Grund genug, um auch demselben Folge zu leisten, es muss erst ein Anstoss erfolgen. Ich muss erst an irgend einer Stelle ein Stückchen festes Fixiernatron in dieses überschmolzene flüssige Fixiernatron hineinbringen, sozusagen ihm über das Bedenken hinweghelfen, und von

diesem Stückchen aus wird dann der Anstoss gegeben, an diesem Stückchen geht dann ein ferneres Erstarren des geschmolzenen Fixiernatrons vor sich; es kommt dann die Erscheinung zu stande, die Sie hier im Rohre sich abspielen sehen. Man nennt in der Chemie das willkürliche Aufhörenlassen derartiger Spannungszustände „auslösen“ derselben, und wir wollen uns jetzt kurz mit den verschiedenen Seiten derartiger Auslösungserscheinungen vertraut machen.

Inzwischen wollen wir uns einmal überzeugen, was aus unserem Entwicklungsvorgang geworden ist. Sie erkennen, unsere Kreuze und Buchstaben sind deutlich zu sehen. Ich will aber die Platte noch etwas weiter entwickeln, da sie noch nicht „kontrastreich“ genug ist.

Das erste, was ich bei Auslösungserscheinungen zeigen möchte, ist die ausserordentlich verschiedene Geschwindigkeit, mit der ein solcher Spannungszustand, wenn er einmal ausgelöst ist, sich ins Gleichgewicht setzt. In diesem Rohre hier habe ich eine andere Substanz, die ebenfalls bei etwa 50 Grad schmilzt — es ist essigsaurer Natron, das auch in der Photographie verwandt und wohl vielen von Ihnen bekannt sein wird. Da es ebenso wie Fixiernatron bei ca. 50 Grad schmilzt, so ist sein Spannungszustand, der Grad der Überkaltung oder Überschmelzung, annähernd derselbe. Beide Flüssigkeiten sind etwa 30 Grad unterhalb ihres Schmelzpunktes. Ich werde ein Körnchen festes essigsaurer Natron hineinwerfen, den Spannungszustand dadurch auslösen, und Sie werden sich überzeugen, wie viel rascher der Erstarrungsvorgang des essigsaurer Natrons gegenüber dem Fixiernatron ist. Bei dieser Gelegenheit möchte ich gleich eine andere Erscheinung an einem Versuch nachweisen. Hier in diesem zweiten Rohr befindet sich ebenfalls überschmolzenes essigsaurer Natron, nur habe ich ganz wenig, etwa 2 Prozent, Wasser zugesetzt, und

Sie werden sich überzeugen, wie durch diesen geringen Zusatz von Wasser die Erstarrungsgeschwindigkeit ganz bedeutend verringert wird. Jetzt werfe ich gleichzeitig in beide Rohre Körnchen hinein, und Sie sehen, wie ausserordentlich rasch in dem Rohr ohne Wasser der Erstarrungsvorgang verläuft. Jetzt hat er bereits das viel früher geimpfte Rohr mit Fixiernatron überholt und jetzt ist der ganze Inhalt erstarrt. Das Rohr mit den 2 Prozent Wasser ist inzwischen um ungefähr die Hälfte zurückgeblieben. Sie sehen also an diesen drei Rohren folgendes: Bei gleichem Spannungszustande ist die Geschwindigkeit, mit welcher der normale Endzustand erreicht wird, jedem Stoff eigentümlich; Verdünnen wirkt stets auf einen Vorgang verlangsamend. Auf unseren Esel übertragen würde das heissen: Bei gleichem Hunger wird ein phlegmatischer Esel langsamer fressen als ein sanguinischer, und ein und derselbe Esel wird sich in reines Heu rascher hineinfressen, als wenn das Heu mit Steinen vermengt ist. Das, worauf es uns ankommt, ist in erster Linie, dass bei gleichem Spannungszustande es sanguinische und phlegmatische Stoffe giebt.

Eine zweite Seite derartiger Auslösungserscheinungen, die gerade für die Photographie von grosser Wichtigkeit ist, besteht darin, dass die Menge der festen Substanzen, welche zum Hervorbringen des Auslösens erforderlich ist, ausserordentlich gering sein kann, und dass zweitens nicht jeder feste Körper einen derartigen Spannungszustand auszulösen vermag. Wenn ich etwa hier in dieses Rohr mit überschmolzenem essigsauren Natron ein Stückchen Kochsalz hineinthue, dann passiert nichts, es wird nichts ausgelöst; dagegen genügt die geringste Menge essigsauren Natrons, um zu zünden. Ich schütte hier auf dieses Papier etwas festes essigsaureres Natron, schütte es wieder fort, klopfe das Papier ab, reisse

dasselbe dann in kleine Stückchen und werfe eins davon in die überschmolzene Flüssigkeit, und Sie sehen, dass es sofort gezündet hat. Die Menge, die am Papier haftete, kann natürlich nur ausserordentlich gering sein. Die Menge des Stoffes, welche eine Auslösungserscheinung hervorrufen kann, ist indes nicht unbegrenzt klein. Genaue Versuche haben gelehrt, dass, wenn man die Menge immer mehr und mehr verringert, man schliesslich zu einer unteren Grenze kommt; nimmt man dann noch weniger Substanz, so ist sie nicht mehr wirksam. Die Minimalmenge ist von Fall zu Fall verschieden, sie ist ferner wahrscheinlich verschieden je nach dem Grad der Spannung: um so geringer, je grösser die Spannung ist. Immer aber sind die Mengen, welche noch auslösend wirken können, enorm gering, weitaus geringer, als man mit der allerfeinsten chemischen Wage wägen kann.

Charakteristisch ist deshalb für alle Auslösungsvorgänge das Missverhältnis zwischen dem auslösenden Anstoss und der erzielten Wirkung. Denken Sie an ein geladenes Gewehr, welches abgeschossen wird; der letzte Anstoss wird vom Finger des Schützen gegeben; dieser Anstoss löst die Spannung der Schlossfeder aus, der Hahn fällt auf das Zündhütchen und löst hier die in der Zündmasse vorhandene Spannung aus, so dass die Masse explodiert und einen Funken giebt. Der Funke zündet das Pulver und die Kraft des explodierenden Pulvers treibt das Geschoss heraus. Die Kraft des fliegenden Geschosses verdankt ihren Ursprung natürlich nicht der Muskelkraft des drückenden Fingers, sondern der im Pulver angehäuften Spannung.

Derartige Spannungszustände, welche durch einen bestimmten Anstoss „ausgelöst“ werden, finden wir in der Chemie sehr häufig. Ich will davon hier noch ein Beispiel vorzeigen.

Hier habe ich eine Alaunlösung. Ich habe mehr Alaun genommen, als sich in dieser Portion Wasser lösen kann und so lange geschüttelt, dass ich jetzt sicher sein kann, dass sich nichts mehr löst, dass, wie man sagt, die Lösung mit Alaun „gesättigt“ ist. Mehr, als die Lösung eben enthält, kann sie normalerweise nicht enthalten. Den überschüssigen, nicht gelösten Alaun sehen Sie als weisse Trübung in der Flüssigkeit herumschwimmen. Beim Erwärmen löst sich Alaun reichlicher in Wasser. Ich erwärme mein Fläschchen, und Sie sehen, wie die Trübung allmählich verschwindet. Jetzt ist die Lösung vollständig klar. Zur Vorsicht erwärme ich noch etwas länger, um sicher alle feste Substanz in Lösung zu bringen, verschliesse das Fläschchen mit einem Stopfen, damit durch den Hals keine feste Substanz hineinfällt, und kühle das Glas mit seinem Inhalt unter der Wasserleitung ab. Jetzt ist es ganz kalt, kälter, als es zuvor war — trotzdem ist die Flüssigkeit ganz klar. Sie müsste eigentlich den überschüssigen Alaun wieder ausscheiden, dieser ist aber gelöst geblieben: die Lösung enthält mehr Alaun gelöst, als sie normaler Weise enthalten darf, sie ist, wie man sagt, „übersättigt“. Eine derartige übersättigte Lösung befindet sich in einem ähnlichen Spannungszustande wie eine überkaltete Schmelze und erinnert in vielen ihrer Eigenschaften an diese: Ich kann die Lösung schütteln, ohne dass das überschüssige Salz ausfällt und der Spannungszustand aufgehoben wird; ich brauche aber nur ein minimales Stäubchen von festem Alaun in die übersättigte Lösung hineinzuwurfen und umzuschütteln, um sofort den Spannungszustand auszulösen. Sie können an der zunehmenden Trübung die Ausscheidung des zuviel gelöst gewesenen Alauns erkennen.

Bei den übersättigten Lösungen würden wir, wenn wir die Zeit hätten, näher auf sie einzugehen, genau die

gleichen Thatsachen wiederfinden, die wir bei den überkühlten Schmelzen besprochen hatten: eine von Stoff zu Stoff verschiedene Geschwindigkeit, mit welcher der normale Endzustand erreicht wird, eine um so grössere Geschwindigkeit (bei ein und demselben Stoff), je stärker die Spannung, je stärker also die Übersättigung ist, d. h. je mehr überschüssiges Salz die Flüssigkeit gelöst enthält. Wir finden ferner auch hier wieder dieselbe ausserordentliche, aber nicht unendliche Empfindlichkeit gegen sehr geringe Spuren des betreffenden festen Stoffes und relative Unempfindlichkeit gegen fremde Stoffe. Auch bei den übersättigten Lösungen finden wir die Erscheinung, dass, wenn wir die Übersättigung zu weit treiben, die Lösung schliesslich von selbst — auch ohne Anstoss durch einen festen Keim — den Spannungszustand verlässt und das überschüssige Salz ausfallen lässt. Auch hier finden wir, dass, je stärker die Übersättigung ist, um so kleiner der Keim sein kann, welcher eben noch auslösend wirkt.

Nach dem Vorgegangenen müsste es scheinen, als wären derartige Zustände von Überkaltung und Übersättigung etwas nicht Normales, als kämen sie nur ausnahmsweise vor. In Wirklichkeit sind sie indes sehr häufig und zahlreich. Man kann wohl sogar ganz allgemein sagen, dass, wo immer ein fester Stoff durch irgend einen Vorgang entstehen kann, er nicht sofort als fester Stoff erscheint, sondern stets zuerst eine übersättigte Lösung oder eine überkaltete Schmelze bildet und erst dann in fester Gestalt zu erscheinen beginnt, wenn entweder die Übersättigungsgrenze erreicht ist, oder wenn wir den anfänglichen Spannungszustand durch Hineinbringen von Keimen „auslösen“.

Wie weit sich alle derartigen Spannungszustände treiben lassen, kann man von vornherein nicht sagen.

Jeder Stoff verhält sich in dieser Hinsicht verschieden: Während einzelne Stoffe sich mehr als 100 Grad unter ihren Schmelzpunkt abkühlen lassen, ohne zu erstarren, kann man andere um höchstens einen Grad „überkalten“; während man von einzelnen Stoffen zehnmal so viel gelöst haben kann, als ihrer eigentlichen „Löslichkeit“ entspricht, lassen sich wieder andere höchstens um ein paar Prozent übersättigen.

Bei unserer Platte, die hier entwickelt wird, spielen gerade dieselben Auslösungserscheinungen eine Rolle. Das „latente Bild“ war vorher durch Schreiben mit einem Alaunstück auf mattiertem Glase erzeugt worden; die fast unsichtbaren Spuren, die am Glase haften bleiben, genügen, um eine übersättigte Alaunlösung (den Entwickler) auszulösen. Wir wollen uns überzeugen, wie weit unsere Platte gediehen ist. — Leider habe ich zu lange entwickelt, die Striche sind zu dick geworden, die Zwischenräume verwachsen — die Platte ist überentwickelt und verschleiert.

Als ein ferneres Beispiel für das Gesagte möchte ich noch erwähnen, dass auch die verschiedenen ungewöhnlichen Silberarten, die ich Ihnen in der ersten Vorlesung zeigte, sich ebenfalls in einem Zustande der Spannung befinden: Sie gehen alle, je nach den äusseren Umständen mehr oder weniger rasch, in gewöhnliches graues Silber über.

Die Ursache, weshalb ich diese Auslösungserscheinungen so genau besprochen habe, liegt in ihrer Wesensgleichheit mit den Entwicklungsvorgängen. Auch beim Entwickeln haben wir es mit der Auslösung von chemischen Spannungszuständen zu thun: Bromsilber einerseits, der Entwickler andererseits, sind zwei Stoffe, die aufeinander einwirken können unter Bildung eines neuen festen Stoffes: des Silbers. Sie können indes ausserordentlich lange miteinander in Berührung sein,

ohne dass etwas passiert. Bei der Einwirkung des Entwicklers auf Bromsilber entsteht metallisches Silber, und eine Spur, ein Keim von metallischem Silber wirkt daher ebenso auslösend auf ein Gemenge von Bromsilber und Entwickler, wie ein Keim von festem essigsäuren Natron auf überkaltetes.

Worin besteht aber speziell die Einwirkung von Entwickler auf Bromsilber? Diese Frage führt uns zur näheren Besprechung einer überaus wichtigen Klasse von Erscheinungen. Wir werden den jetzt näher kennen zu lernenden Vorgängen wiederholt in unseren späteren Besprechungen begegnen und müssen daher schon jetzt der Sache näher treten.

Schon in unserer ersten Vorlesung hatte ich Sie darauf aufmerksam gemacht, dass aus einer Lösung eines Silbersalzes, einerlei welcher Art, durch metallisches Kupfer, Silber metallisch ausgeschieden wird. Das Silber wird also aus dem Zustande, in dem es sich in den Salzen befindet — dem Ionenzustand — in seinen ursprünglichen metallischen Zustand zurückgeführt. Man nennt daher einen derartigen Vorgang einen Reduktionsvorgang: Reduzieren gleich zurückführen. Man sagt: Das Silberion wird zu metallischem Silber reduziert. Gleichzeitig würde aber eine genaue Wägung des Kupferbleches ergeben, dass metallisches Kupfer verschwunden ist, und zwar ist es, wie man bei einer genauen Untersuchung finden würde, in Form eines Kupfersalzes, d. h. als Kupferion, in Lösung gegangen. Sie können sich vielleicht noch erinnern, dass ich Sie in der vorigen Besprechung darauf aufmerksam machte, dass bei der Reduktion von Höllenstein durch Kupfer die Lösung blau wurde. Diese blaue Farbe ist allen Lösungen, welche das Kupferion enthalten, eigentümlich.

Ganz allgemein können wir den Satz aufstellen, dass, wenn ein Ion eines Metalles durch ein anderes

Metall reduziert wird, dieses letztere in den Ionenzustand übergehen muss. Diesen zweiten Vorgang, den Übergang eines Metalles in den Ionenzustand, also die Umkehrung eines Reduktionsvorganges, nennt man Oxydationsvorgang. Die wichtigste Thatsache, die uns später immer und immer begegnen wird, besteht nun darin, dass ein Reduktionsvorgang dem Wesen nach immer nur gleichzeitig mit einem Oxydationsvorgang verlaufen kann.

Die nähere Besprechung müssen wir auf unsere nächste Zusammenkunft verschieben.



III. Vortrag.

Meine Damen und Herren! In unserer vorigen Zusammenkunft hatte ich Sie mit den Auslösungserscheinungen bekannt gemacht. Ich hatte Ihnen an der Hand von Versuchen gezeigt, dass es möglich ist, dauernde Spannungszustände herzustellen, die erst durch einen ganz bestimmten Anstoss ausgelöst werden. Ich hatte Ihnen ferner gezeigt, dass dabei die Geschwindigkeit, mit welcher der Endzustand erreicht wird, von Stoff zu Stoff verschieden ist, dass ferner bei ein und demselben Stoff alle Umstände, welche den Spannungszustand verringern — wie etwa Verdünnung — verlangsamen auf die Erreichung des Endzustandes wirken. Sie hatten ferner Gelegenheit, die ausserordentliche Empfindlichkeit derartiger Auslösungserscheinungen kennen zu lernen, sowie die Ähnlichkeit aller in dieses Gebiet schlagenden Erscheinungen mit den Vorgängen der Entwicklung. Dies veranlasste uns auf eine nähere Besprechung derartiger Vorgänge einzugehen, bei denen aus einem Salz das betreffende Metall zurückgebildet wird. Ich hatte derartige Vorgänge als Reduktionsvorgänge charakterisiert und betont, dass ein Reduktionsvorgang stets nur gleichzeitig mit einem sogen. Oxydationsvorgang stattfinden könne.

Während ursprünglich der Name Reduktion nur für die Verwandlung eines Metalls aus dem Salzzustande

— dem Ionenzustande — in den Metallzustand gebraucht wurde, ebenso wie der Name Oxydation nur für eine Verwandlung aus dem Metallzustande in den Salzzustand, d. h. den Ionenzustand, so wurden allmählich diese Bezeichnungen auf eine weit grössere Klasse von Erscheinungen ausgedehnt. Jeder Vorgang, der gleichzeitig mit einer Reduktion eines Metallsalzes zu Metall vor sich geht, wird jetzt als Oxydationsvorgang und jeder Vorgang, welcher gleichzeitig mit einem Oxydationsvorgang verläuft, als Reduktionsvorgang bezeichnet.

So etwa müssen wir den Vorgang der Entwicklung, bei der aus Bromsilber Silber ausgeschieden wird, als Reduktionsvorgang auffassen und müssen daher annehmen, dass die Entwicklersubstanz sich dabei oxydiert. Wir können die oxydierte Entwicklersubstanz wiederum in ihre ursprüngliche, reduzierte Form zurückbringen, sie reduzieren, wenn wir ein starkes Reduktionsmittel sich auf Kosten der oxydierten Entwicklersubstanz oxydieren lassen. Taucht man etwa Zinkblech in den oxydierten alten Entwickler hinein, so wird der ursprüngliche Entwickler wieder zurückgebildet, während das Zink sich dabei oxydiert.

Hier dieses Modell (Fig. 1) soll Ihrem Gedächtnis zu Hilfe kommen, um diese Beziehung zwischen Oxydations- und Reduktionsvorgang darzustellen.

Wie Sie aus der Bewegung des Wagebalkens, welcher um seinen Mittelpunkt drehbar ist, sehen, kann ein Übergang eines Stoffes aus dem reduzierten in den oxydierten Zustand, d. h. eine Oxydation, nur gleichzeitig mit dem Übergang eines anderen Stoffes aus dem oxydierten in den reduzierten Zustand, d. h. eine Reduktion stattfinden. Dieses Modell werden wir später zu anderen Zwecken noch weiter benutzen; hier möchte ich nur noch einen Punkt betonen. Während ich bisher für jeden Stoff nur die zwei Klassen von Zuständen

unterschieden habe: Reduzierter Zustand und oxydierter Zustand, so liegt in Wirklichkeit für viele Stoffe eine grössere Mannigfaltigkeit von derartigen Klassen vor. Um bei einem bestimmten Beispiel zu bleiben, möchte ich nur erwähnen, dass etwa das Silber in drei verschiedenen Stufen auftritt. Wenn ich das Silber vorsichtig oxydiere, so entstehen Verbindungen, welche das Ion des Silberhalboxydes enthalten; wenn ich das Silberhalboxyd — oder wie es meistens genannt wird: Silberoxydul — weiter oxydiere, so entstehen zunächst Verbindungen, welche ein neues Ion, welches wir das

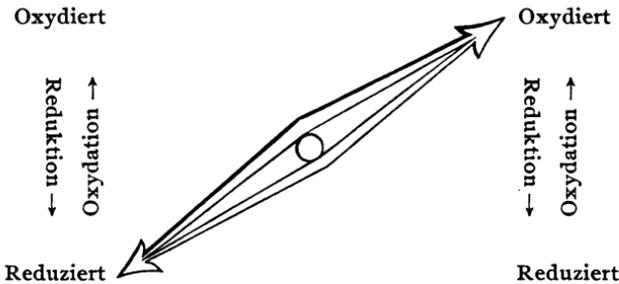


Fig. I.

Silberoxydion nennen könnten, enthalten, die gewöhnlichen Silbersalze. Das, was wir bisher schlechtweg Silberion genannt haben, müssten wir, wenn wir den Unterschied zwischen den beiden Klassen von Silberverbindungen betonen wollen, Silberoxydion nennen.

Reduziere ich diese letzteren, so entstehen zunächst Verbindungen, welche zur Klasse des Silberoxyduls gehören, und reduziere ich Silberoxydulverbindungen, so entsteht Silber. Sie sehen also, dass die Verbindungen der Silberoxydulklasse in Bezug auf Silber eine höhere Oxydationsstufe repräsentieren, in Bezug auf die Silberoxydionklasse dagegen eine niedrigere. Immer aber treten die von mir betonten Verhältnisse ein, einerlei, ob ich Silber zu Silberoxydul oder zu

Silberoxyd, oder ob ich Silberoxydul zu Silberoxyd oxydiere, stets muss ich gleichzeitig irgend einen anderen Stoff von einer höheren Oxydationsstufe zu einer niedrigeren sinken lassen.

Ähnliche Verhältnisse, d. h. mehrere Oxydationsklassen oder -stufen, liegen beim Eisen und seinen Verbindungen vor. Wenn ich Eisen vorsichtig oxydiere, so entstehen Verbindungen, die alle zur gleichen Oxydationsklasse gehören, und zu denen unter anderen das Eisenvitriol zu rechnen ist. Sie enthalten alle ein bestimmtes Eisenion, welches wir, zum Unterschied von dem gleich zu besprechenden anderen Eisenion, Eisenoxydulion nennen werden.

Oxydiere ich nämlich die Salze der Eisenvitriolklasse noch weiter, so entstehen Eisensalze, die zu einer neuen Oxydationsklasse gehören; es ist dies die Klasse des Eisenoxyds. Diese enthalten alle ein anderes Eisenion, welches wir Eisenoxydion nennen wollen. Sowohl das Eisenoxyd-, wie das Eisenoxydulion „bestehen“ nur aus Eisen. Sie unterscheiden sich von ihm sozusagen durch ihren verschiedenen Oxydationswert. Es haftet am Eisenoxydion eine andere Oxydationsfähigkeit, als am Eisenoxydulion und wieder eine andere als am metallischen Eisen. Worin speziell diese Oxydationsfähigkeit besteht, d. h. mit welcher anderen Eigenschaft sie in engem Zusammenhange steht, soll hier nicht weiter verfolgt werden. Dieser verschiedene Oxydationsinhalt ist es, der den verschiedenen Eisenklassen die verschiedenen Eigenschaften verleiht.

Das Eisenoxydulion geht also bei der Oxydation in das Eisenoxydion über und umgekehrt, das Eisenoxydion durch Reduktion in das Eisenoxydulion und dieses durch weitere Reduktion schliesslich in metallisches Eisen.

Dass das Eisenoxydulion in der That ein Reduktionsmittel ist, möchte ich Ihnen hier an diesem Versuch

zeigen. Ebenso wie Kupfer aus einer Höllesteinlösung metallisches Silber ausscheidet, so reduziert auch eine beliebige Eisenoxydulsalzlösung, z. B. Eisenvitriollösung, eine Höllesteinlösung zu Silber. Hier giesse ich die beiden Lösungen zusammen, und Sie sehen alsbald eine Trübung und Ausscheidung von grauem Silberpulver. Mit den Hilfsmitteln, die wir in der ersten Vorlesung kennen lernten, wäre es uns ein leichtes, die Ausscheidung als wirkliches metallisches Silber anzusprechen. Die Zeit ist leider zu kurz, aber ein jeder von Ihnen wird in der Lage sein, nötigenfalls diesen Beweis selbst zu liefern. Von dieser Ausscheidung metallischen Silbers aus Höllesteinlösung durch Eisenvitriollösung wird im nassen Kollodiumverfahren Gebrauch gemacht. Mir liegt es jetzt daran, Ihnen durch einen Versuch nachzuweisen, wie verschieden die Form des sich ausscheidenden Silbers bei einem Reduktionsvorgange sein kann. Für die Dichte des Negativs ist natürlich die grössere oder geringere Durchsichtigkeit der Silberniederschlags von grösster Bedeutung, und so kommt es, dass ein chemisch identischer Vorgang doch photographisch sehr verschiedenwertig sein kann. Sie sehen, dass das Silber, welches durch Eisenvitriol hellgrau war, eine wesentlich andere Färbung bekommt, wenn ich zum Gemenge etwas essigsaures Natron zusetze: Es wird dunkler. Hier will ich Ihnen einen Versuch zeigen, wo das Silber sich als fest zusammenhängende Schicht an den Wänden des Gefässes ausscheidet und infolgedessen schon in ausserordentlich dünner Schicht undurchsichtig ist; als reduzierende Substanz wird allerdings nicht Eisenvitriol dabei benutzt. Ich mische hier die beiden Lösungen zusammen, und Sie werden alsbald sehen, wie sich das Gefäss von innen mit einem Belag von spiegelndem Silber bedeckt.

Noch auf eine für die Photographie bedeutsame Eigentümlichkeit möchte ich Sie durch einen Versuch

aufmerksam machen. Wenn man eine bestimmte Menge einer undurchsichtigen Substanz nimmt und sie mit einer bestimmten Menge Wasser zu einer Milch verreibt, so wird die Undurchsichtigkeit auch von dem Grad der Zerteilung — der Korngrösse — abhängen. Hier in diesem Gefäss werde ich eine verdünnte Höllesteinlösung mit einer verdünnten Lösung von Kochsalz vermischen; wie Sie wissen, entsteht eine Trübung von Chlorsilber. Das Gefäss lässt sich von innen erleuchten, und Sie werden sehen, dass im ersten Moment die Flüssigkeit fast vollständig durchscheinend ist und erst ganz langsam im Laufe der Zeit undurchsichtiger und undurchsichtiger wird. Der Einwand, der gelegentlich gemacht wird, dass Chlorsilber sich nicht gleich im ersten Moment insgesamt ausscheidet, sondern erst allmählich entsteht, ist nicht stichhaltig. Einwandfreie Messungen haben ergeben, dass unmittelbar nach der Vermischung schon die gesamte Umsetzung sich vollzogen hat, und dass nur die Korngrösse des sich ausscheidenden Chlorsilbers im Anfange unverhältnismässig viel geringer ist, als später. Ich möchte gleich hier, weil später für uns von Wichtigkeit, die Thatsache betonen, dass, wenn sich durch irgend einen chemischen Vorgang feste Körper aus einer Lösung ausscheiden, sie zuerst in sehr feinkörniger Gestalt auftreten und erst allmählich an Korngrösse wachsen. Hier beim Chlorsilber nimmt die Korngrösse und damit die Undurchsichtigkeit der Milch mit der Zeit mehr und mehr zu, bis schliesslich die Körnchen zu grösseren Klumpen zusammenwachsen, so dass dann wieder eine Art Aufhellung auftritt.

Noch andere Umstände haben auf die photographische Brauchbarkeit einer Silberausscheidung einen Einfluss. Ich habe schon in der vorigen Besprechung betont, dass die Ausscheidung von Silbermetall nicht notwendigerweise erfolgen muss, wenn man Höllestein

mit einem Reduktionsmittel zusammenbringt. Ebenso wie wir es bei überkaltetem Fixiernatron und bei der übersättigten Alaunlösung sahen, können Spannungszustände längere Zeit bestehen, wenn sie nur einen gewissen Grad nicht überschreiten. Wenn ich etwa sehr verdünnte Höllensteinlösung mit ebenfalls verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringe, so bleibt die Flüssigkeit längere Zeit klar. Der mögliche Vorgang muss nicht notwendig erfolgen, wohl aber muss er es, sobald ich einen Keim von metallischem Silber hineinbringe. Ebenso kann die reduzierende Substanz — der Entwickler — längere Zeit mit Bromsilber in Berührung sein, ohne es zu reduzieren, während die Reduktion sofort beginnt, wenn Keime von metallischem Silber vorhanden sind. Wie weit man einen Spannungszustand treiben kann, hängt ja, ebenso wie bei den Überkaltungs- und Übersättigungserscheinungen, ganz von der Natur des Stoffes ab. Während Bromsilber zu Silber nur bei gleichzeitiger Gegenwart eines Keimes reduzierbar zu sein scheint, scheint andererseits das Halbbromsilber eines derartigen Keimes nicht zu bedürfen, wenn ein genügend starkes Reduktionsmittel mit ihm in Berührung kommt. Ob auch schwache Reduktionsmittel Halbbromsilber zu Silber reduzieren, darüber liegen noch keine eindeutigen Versuche vor.

Wir müssen uns den Vorgang der Belichtung und Entwicklung so vorstellen, dass beim Belichten aus dem Bromsilber Halbbromsilber entsteht. Bei der Berührung mit dem Entwickler wird das Halbbromsilber zu Silber reduziert und giebt den Keim, an dem das noch intakte Bromsilber durch den Entwickler zu Silber reduziert werden kann.

Wie verschieden vom photographischen Standpunkte aus die Reduktion von Bromsilber durch Gegenwart verschiedener Silberkeime ausfallen kann, möchte ich

Ihnen durch diese zwei Bromsilbergelatine-Platten vor Augen führen. Die eine habe ich feucht mit metallischem Silber, so wie ich es hier durch Reduktion von Höllenstein mit Eisenvitriol erhalten habe, eingerieben und sie so in den Entwickler gebracht. An allen Stellen, wo Silber, Bromsilber und Entwickler in Berührung waren, ist das Bromsilber durch den Entwickler reduziert worden und daraus dieser Fleck, den Sie sehen, entstanden. Gleichzeitig habe ich eine andere Platte mit Halbbromsilber eingerieben und sie in den Entwickler gebracht. Das Halbbromsilber wird zu ausserordentlich fein verteiltem Silber reduziert, die Berührung zwischen diesem und dem Bromsilber ist offenbar viel inniger und daher auch seine Keimwirkung stärker. Beide Platten lagen in dem Entwickler gleiche Zeit, trotzdem ist die Platte, welche mit Halbbromsilber in Berührung war, ganz bedeutend intensiver geschwärzt. Die Ausscheidung ist so dicht, dass sie in der Aufsicht schon die weisse Farbe von kompaktem Silber hat¹⁾. Dieser Vergleich soll Ihnen wiederum ins Gedächtnis rufen, wie verschieden vom photographischen Standpunkte aus ein Vorgang sein kann, der vom chemischen Standpunkte aus identisch ist.

Es liessen sich noch mancherlei hierher gehörige Thatsachen und interessante Erscheinungen erwähnen. Wir wollen uns aber jetzt einem neuen Kapitel, welches zum Verständnis der Entwicklungsvorgänge (und ganz allgemein aller chemischen Vorgänge) notwendig ist, zuwenden.

Wir haben wiederholt von „starken“ und „schwachen“ Reduktions- und Oxydationsmitteln gesprochen und müssen nun daran gehen, uns eine genauere Vor-

1) Dass die Entwickelbarkeit nicht etwa einer Druckwirkung zuzuschreiben ist, beweist hier diese dritte Platte, die ich feucht mit Glaspulver eingerieben habe, ohne dass dadurch beim Entwickeln ein Bild entstanden ist.



stellung über die Bedingungen dieser Stärke und Schwäche zu verschaffen, wir werden dabei auch die allgemein bekannte abschwächende Fähigkeit des Bromkaliums auf den Entwicklungsvorgang untersuchen müssen.

An einem speziellen Beispiel wollen wir uns über die hier herrschenden Beziehungen Klarheit zu verschaffen suchen. Wählen wir etwa wieder unsern chemischen Vorgang der Reduktion einer Silbersalzlösung durch Eisenvitriol. Wie ich schon betonte, entsteht aus Eisenvitriol, resp. dessen Eisenoxydulion, dabei das Eisenoxydion der Eisenoxydsalze, während das Silbersalz, resp. dessen Silberion, zu metallischem Silber reduziert wird. An unserem Wagebalken müssen wir

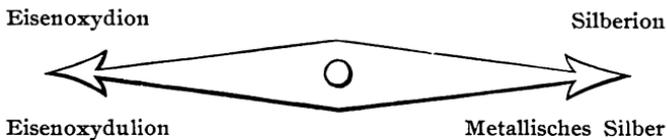


Fig. 2.

also die Namen wie in Fig. 2 verteilen, und der Vorgang würde einer Bewegung der rechten Seite des Wagebalkens von oben nach unten, der linken von unten nach oben entsprechen. Nun fragt es sich: Wie weit wird diese Bewegung gehen? Mit anderen Worten: Wird sämtlicher Höllenstein mit sämtlichem Eisenvitriol in Umsetzung treten oder nicht? Die Antwort darauf, wie sie sich aus zahlreichen Untersuchungen der physikalischen Chemie ergibt, lautet dahin, dass eine Umsetzung nie vollständig zu Ende geht, weil die entstehenden Stoffe stets das Bestreben haben, die ursprünglichen Stoffe zurückzubilden. Je stärker das Bestreben der ursprünglichen Stoffe ist — in unserem Falle also Eisenoxydulion und Silberion —, in die entstehenden Stoffe — Eisenoxydion und Silber — überzugehen, in einem um so höheren Masse wird der

Vorgang stattfinden; in einem um so geringeren dagegen, je höher das Bestreben der entstehenden Stoffe, den Vorgang wieder rückgängig zu machen. Man kann also, bildlich ausgedrückt, einem jeden einzelnen der vier in Betracht kommenden Stoffe ein bestimmtes Bestreben zuschreiben, sich zu verwandeln, zu verändern, d. h. zu verschwinden. Diesem Bestreben entgegenwirkend ist wiederum das Bestreben des entstehenden Stoffes, sich zurück zu verwandeln.

An unserem Hebel müssten wir daher, um das Bild vollständig zu machen, einem jeden Stoff entsprechend,

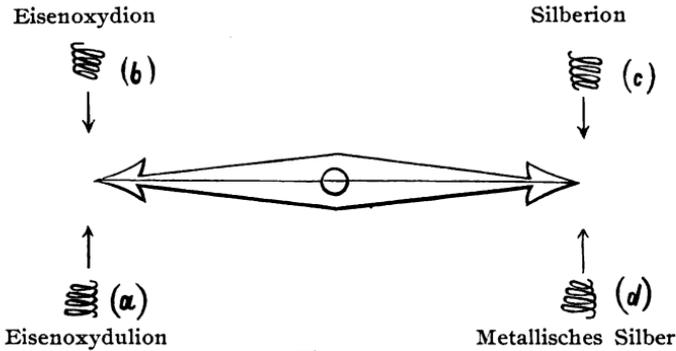


Fig. 3.

eine Feder, also vier im ganzen, anbringen, deren Spannung in der Richtung der Pfeile wirkt (Fig. 3). Für das Zustandekommen eines Vorganges, d. h. einer Bewegung des Hebels, ist natürlich die Kraft der einzelnen Federn, speziell der Unterschied der Kraft jedes Federnpaares, massgebend, und es ist daher von Wichtigkeit, zu ermitteln, wovon diese chemische Kraft eines Stoffes abhängt.

In erster Linie massgebend und für uns ausschliesslich in Betracht kommend ist seine sogenannte Konzentration, d. h. die Menge, die in einem bestimmten Raume enthalten ist. Hier haben wir noch die Flasche,

in der wir Höllenstein mit Eisenvitriol zur Umsetzung gebracht hatten. Der Vorgang ist hier abgelaufen, es hat sich so viel Silber ausgeschieden, dass alle vier Stoffe — unsere vier Federn — sich das Gleichgewicht halten. In der Lösung ist sowohl Eisenoxydulsalz und Silbersalz, als auch Eisenoxydsalz vorhanden. Ich will Ihnen nun zeigen, dass, wenn ich die Konzentration des Eisenoxydulions vergrößere, dann seine chemische Kraft, also die Stärke der Feder (*a*), Fig. 3, zunimmt; dass also der Hebel sich im Sinne des Uhrzeigers bewegen muss, dass, mit anderen Worten, von neuem sich Silber ausscheiden wird. Ich giesse unsere ursprünglich trübe Flüssigkeit durch Filtrierpapier, füge dann ein paar Tropfen starke Eisenvitriollösung hinzu, und Sie sehen, wie sich alsbald die Flüssigkeit durch erneutes Ausscheiden von Silber trübt. Ich könnte natürlich ein beliebiges anderes Eisenoxydulsalz an Stelle des Eisenvitriols verwenden: alle sie enthalten das Eisenoxydulion, auf welches es ausschliesslich ankommt; ausgeschlossen wären natürlich solche Salze, deren Säureion stören könnte etwa durch Bildung von Niederschlägen, also z. B. Chloreisen, welches Chlorsilber geben würde.

Ebenso gut kann ich die Feder (*c*) stärken. Zu einer anderen Portion der klaren Flüssigkeit setze ich etwas starke Höllensteinlösung hinzu, und auch hier sehen Sie, wie die klare Flüssigkeit sich unter Silberausscheidung trübt. Was wird nun passieren, wenn ich die Feder (*b*) stärke, wenn ich also die Menge oder richtiger die Konzentration des Eisenoxydions erhöhe? Nun, es ist klar, dann muss der Hebel sich in der umgekehrten Richtung wie der Uhrzeiger bewegen; der Vorgang muss rückgängig gemacht werden, es muss das metallische Silber sich in gelöstes Silber, d. h. das Silberion, verwandeln, die Trübung muss verschwinden. Hier habe ich eine starke Lösung von

schwefelsaurem Eisenoxyd. Ich setze sie zur trüben Flüssigkeit, welche noch metallisches Silber enthält, hinzu, und Sie sehen alsbald, wie die trübe Flüssigkeit sich auflärt.

Auch durch Schwächen einer Feder kann ich das Gleichgewicht stören. Was wird z. B. passieren, wenn ich die Feder (*b*) abschwäche? Wie leicht ersichtlich, muss dann der Hebel auf der rechten Seite sinken. Eine Abschwächung von (*b*) muss also unsern ursprünglichen Vorgang befördern, sie muss also analog wirken, wie eine Verstärkung der Federn (*a*) und (*c*). Um die Feder (*c*) abzuschwächen, müsste ich also die Konzentration des Eisenoxydions auf irgend eine Weise in der Lösung verringern. Ich kann dies unter anderem dadurch thun, dass ich einen Körper hineinbringe, welcher die Eisenoxydionen an sich bindet; ein solcher Körper ist das uns schon ein paar Mal begegnete essigsäure Natron. Hier setze ich eine starke Lösung von essigsäurem Natron zu unserem klaren Gemisch. Die dunkelrotbraune Färbung stammt von der Verbindung des Essigsäureions mit dem Eisenoxydion. Das Eisenoxydion als solches nimmt an Konzentration ab und kann nicht mehr denselben Gegen-
druck ausüben, wie zuvor; die Feder (*b*) ist schwächer geworden, der Hebel muss sich links nach oben verschieben, und Sie sehen in der That, wie sich die Lösung durch eine dunkle Ausscheidung von Silber trübt.

Können wir nicht auch die Feder (*d*) beeinflussen? Ja, allerdings, aber nur in einem Sinne. Silber hat sich ja als fester Körper ausgeschieden. Für die Stärke der Feder, für die chemische Kraft des Silbers, kommt aber nicht die gesamte Menge, sondern nur die Menge in Lösung, noch genauer, die Konzentration, in Betracht, und diese können wir in keiner Weise vergrössern, denn wie bei gewöhnlichem Kochsalz oder Zucker ist die Menge, welche gelöst werden kann, eine ganz bestimmte. Weiteres Hin-

zufügen von Salz würde den Salzgehalt der Lösung nicht vergrössern; das hinzugefügte Salz würde einfach ungelöst am Boden bleiben. Ebenso ist es beim Silber. Wenn einmal die Lösung nicht mehr Silber aufnehmen kann, so wird ein weiteres Hinzufügen von Silber nur die Menge des festen, nicht gelösten Silbers vergrössern, nicht aber den Gehalt der Lösung an metallischem Silber, und nur auf diesen kommt es für die chemische Kraft, für die Kraft der Feder an. Wir könnten natürlich auch nach Belieben alle übrigen Federn abschwächen oder verstärken, und immer wieder würden wir an unserem Modell im stande sein, die Richtung anzugeben, in der sich der Wagebalken bewegen wird.

Ich möchte mich hier bei diesem Beispiel nicht länger aufhalten, sondern zu der uns speziell interessierenden Frage nach den Bedingungen der Stärke der Entwickler und nach der Wirkung von Bromkalium zurückkehren. Bei der Reduktion des Bromsilbers wird einerseits metallisches Silber gebildet, während das Brom in Ionenform als irgend ein Bromsalz in dem Entwickler sich auflöst. Wenn wir einen gebrauchten Entwickler eindampfen würden, so würde das Bromion, je nach der speziellen Natur des Entwicklers, als verschiedene Bromsalze auskrystallisieren. Aus einem gebrauchten Eisenentwickler würden wir z. B. ausser Bromeisen noch Bromkalium erhalten, wo das Kalium aus dem oxalsauren Kali des Entwicklers stammt. Bei einem alkalischen Entwickler mit Soda dagegen würden die Bromionen mit den Natriumionen des Soda zusammen als Bromnatrium auskrystallisieren. (Dass Soda kohlenensaures Natrium ist, wird wohl den meisten von Ihnen bekannt sein; in wässriger Lösung ist es, wie die meisten Salze, zu einem grossen Teil in Natrium- und Kohlensäure-Ionen gespalten.)

Es entstehen also aus dem Bromsilber bei der Reduktion Bromionen. Nach dem Prinzip des beweglichen

Gleichgewichtes, wonach die bei einem Vorgang entstehenden Stoffe eine entgegenwirkende Kraft auf diesen Vorgang ausüben, werden also die Bromionen einen mehr oder weniger hemmenden Einfluss auf den Entwicklungsvorgang haben. Dieser hemmende Einfluss kann noch bedeutend begünstigt werden, wenn wir von vornherein Bromionen dem Entwickler hinzufügen. Da jedes lösliche Bromsalz zum grösseren oder geringeren Teil in Ionen gespalten ist, so wird es auch einerlei sein, ob wir Bromkalium, Bromnatrium, Bromammonium, Bromzink oder sonst ein beliebiges anderes lösliches Bromsalz dem Entwickler hinzufügen. Auf die Bromionen kommt es an, in welcher Gestalt wir sie hineinbringen, ist einerlei.

Ganz analog dem Bromsilber ist Chlorsilber bei Gegenwart von Chlorsalzen: Kochsalz u. s. w., schwerer reduzierbar als ohne derartige Zusätze.

Noch eine weitere Lehre können wir aus dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes für unseren speziellen Fall ziehen. Das Gleichgewicht, das bei einem chemischen Vorgang sich schliesslich einstellt, hängt, wie wir es in dem Modell erläutert haben, von der Kraft und der Gegenkraft der einzelnen Federn ab. Es ist klar, dass, je stärker eine Feder ist, desto stärker auch die Einwirkung auf die Feder sein muss, wenn man ihre Wirkung abschwächen will. Für unseren speziellen Fall heisst das: Je stärker der Entwickler ist, um so mehr Bromionen muss man zusetzen, um ihn abzuschwächen. Sie wissen ja aus der photographischen Praxis, dass Eisenentwickler enorm empfindlich gegen Bromsalze ist, dass andere, wie etwa Metol-, Rodinal- und selbst Glycinentwickler, schon sehr grosse Mengen Bromkalium erfordern, um in ihrer Wirkung abgeschwächt zu werden. Eisenentwickler ist eben ein viel schwächeres Reduktionsmittel als die anderen obengenannten Ent-

wickler, aber auch bei diesen letzteren Entwicklern wirkt Bromkalium um so stärker, je schwächer wir sie machen, und abschwächen können wir sie ja einerseits durch Verdünnen, anderseits dadurch, dass wir den Alkali-gehalt oder Soda-, resp. Pottaschegehalt verringern. Inwiefern sich diese letztere Thatsache ebenfalls aus dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts erklären lässt, will ich erst in unserer nächsten Vorlesung kurz besprechen. Jetzt möchte ich Sie nur noch auf eine Thatsache aufmerksam machen, die ich bereits bei der Besprechung der Auslösungserscheinungen erwähnte. Der schwache Eisenentwickler wirkt immer noch viel rascher als der starke Glycinentwickler. Sie sehen also, dass Stärke und Geschwindigkeit (Hunger und Temperament) von Stoff zu Stoff verschieden sind und sich nicht eindeutig bedingen.



IV. Vortrag.

Meine Damen und Herren! Das vorige Mal haben wir eine ganze Reihe ausserordentlich wichtiger Gesetze kennen gelernt, welche für die photographische Chemie von Bedeutung sind. Ich habe sie ja leider nur ganz kurz besprechen können, wir werden ihnen aber noch wiederholt begegnen. Ich will kurz das, was wir in der vorigen Vorlesung besprochen haben, wiederholen. Wir besprachen in erster Linie die Oxydations- und Reduktionsvorgänge, wobei wir die Thatsache kennen lernten, dass zwei derartige Vorgänge stets aneinander gebunden sein müssen. Wir unterschieden verschiedene Oxydations- und Reduktionsstufen und lernten beim Eisen ein besonders ausgesprochenes Beispiel kennen, wo zwei verschiedene Ionen von gleicher Zusammensetzung sich nur durch ihren Oxydationswert unterscheiden und im Zusammenhang damit ganz verschiedene Eigenschaften haben. Wir besprachen ferner die photographisch wichtige Thatsache, dass ein und dieselbe chemische Reaktion, welche zur Ausscheidung eines bestimmten Stoffes führt, sehr verschieden beschaffene Niederschläge geben kann. Ich zeigte Ihnen, wie je nach der Art der Reduktion des Silberions zum metallischen Silber der Niederschlag dieses letzteren verschiedene Farben und verschiedene Undurchsichtigkeit zeigt. Ich zeigte Ihnen ferner an einem anderen Fall, an der Chlorsilberfällung, dass ein unlöslicher Stoff sich

zuerst stets in sehr feinkörniger, durchscheinender Milch ausscheidet, und dass die Korngrösse und damit die Undurchsichtigkeit allmählich zunimmt. Ferner zeigte ich Ihnen, dass je nach der speziellen Art des Keimes, je nach der mehr oder weniger innigen Berührung, auch die Auslösungsgeschwindigkeit, sowie die Art, in welcher diese Auslösung erfolgt, zu photographisch verschiedenen Resultaten führt. Ich zeigte Ihnen zwei Platten, die ich entwickelt hatte. Bei der einen hatte ich als Keim feinpulveriges, metallisches Silber benutzt, während bei der anderen Halbbromsilber (welches zuerst zu Silber reduziert wird und dieses in noch viel feinkörnigerer Gestalt ausscheidet) indirekt als keimgebende Substanz diente. Wir kamen dann endlich auf das sehr wichtige Kapitel des beweglichen Gleichgewichts zu sprechen. Ich erwähnte, dass kein chemischer Vorgang vollständig zu Ende geht, und dass die Frage, wie weit er geht, von der chemischen Stärke der einzelnen Stoffe, von ihrem Bestreben, sich zu verändern, zu verschwinden, abhängt. Ich zeigte Ihnen an der Hand eines speziellen, chemischen Vorganges — der Reduktion von Höllenstein durch Eisenvitriol — wie man die „chemische Stärke“ der einzelnen in Betracht kommenden Stoffe vergrössern und verringern und dadurch das Gleichgewicht in dem einen oder dem anderen Sinne verschieben könne. Ich versuchte an der Hand dieses Prinzipes, Ihnen die Einwirkung von Bromsalz auf den Entwicklungsvorgang zu erläutern, und auch heute wollen wir uns noch mit weiteren Anwendungen dieses Prinzipes auf photographische Vorgänge beschäftigen.

Zuvor möchte ich hauptsächlich der Bequemlichkeit halber eine in der theoretischen Chemie allgemein gebräuchliche Bezeichnung für das, was wir bisher „chemische Kraft“ genannt haben, einführen. Ganz allgemein wird man sagen können, dass, wenn ein Stoff

irgendwie an einem chemischen Vorgang beteiligt ist, seine Menge abnehmen muss. Das Bestreben, chemisch zu wirken — seine chemische Kraft — ist also identisch mit seinem Bestreben, sich zu verändern, an Menge abzunehmen, zu verschwinden. Man nennt dieses Bestreben, sich zu verändern, in andere Stoffe überzugehen, also zu verschwinden, kurzweg „das chemische Potential“. Der Name Potential soll an Potenz, an Kraft erinnern. Das chemische Potential eines bestimmten Stoffes ist um so grösser, je grösser die in Lösung vorhandene Menge des Stoffes in einem bestimmten Raum, je grösser also seine „Konzentration“ ist. Jedem Stoff kommt bei einer gegebenen Konzentration ein bestimmtes, von seiner Natur abhängiges Potential zu. Für einen bestimmten chemischen Vorgang kommen aber, wie wir es das vorige Mal sahen, nicht die Potentiale selbst in Betracht, sondern die Unterschiede der Potentiale der verschwindenden und entstehenden Stoffe, da ja die chemischen Potentiale der entstehenden Stoffe jedesmal den Potentialen der verschwindenden ursprünglichen Stoffe entgegenwirken.

Auch die Thatsache, dass die sogenannten alkalischen Entwickler, Pyrogallol, Metol u. s. w., eines Zusatzes von Soda, Pottasche oder Alkali bedürfen, um ihre Wirkung auszuüben, erklärt sich durch diese Überlegung. Alle diese Entwickler, die chemisch miteinander mehr oder weniger nahe verwandt sind, werden durch Oxydation sauer, und beim Entwicklungsvorgang müssen sie ja, da sie das Silberion zum metallischen Silber reduzieren, ihrerseits oxydiert werden. Bei der Entwicklung entsteht also aus den Entwicklersubstanzen eine Säure; Säuren werden daher die reduzierende Kraft dieser Entwickler verringern. Umgekehrt können wir ihre Reduktionskraft stärken, wenn wir die Entstehung von Säuren verhindern.

Es wird wohl allen von Ihnen aus der photographischen Praxis bekannt sein, dass, wenn man zu einer sauren Flüssigkeit, welche Lackmuspapier rötet, allmählich eine alkalische Flüssigkeit zusetzt, dann die sauren Eigenschaften allmählich schwächer und schwächer werden, dass bei einem gewissen Punkt die Lösung rein salzig schmeckt und weder auf rotes noch auf blaues Lackmuspapier einwirkt; und dass bei noch weiterem Zusatz eines alkalischen Stoffes die Lösung alkalisch wird, laugenhaft schmeckt und rotes Lackmuspapier bläut. Wir können also durch alkalische Stoffe die Säureeigenschaften zum Verschwinden bringen, oder, wie man es nennt: die Säure neutralisieren. Derartige alkalische Stoffe, wie sie auch als Zusatz zu den Entwicklern verwendet werden, sind Kali- und Natronlauge, Soda, Pottasche, Ätzzammoniak und andere. Alle sie werden die bei der Entwicklung entstehende Säure neutralisieren und daher das Entwicklungsvermögen steigern.

Auf einer ähnlichen, sozusagen Neutralisation der bei der Entwicklung aus dem Entwickler entstehenden Stoffe beruht die Thatsache, dass Eisenvitriol für sich kein Entwickler ist, wohl aber bei Gegenwart von oxalsaurem Kali. Aus dem Eisenoxydulion des Eisenvitriols entsteht bei der Entwicklung durch Oxydation das Eisenoxydion. Wenn wir dieses durch irgend einen Zusatz binden, also die Konzentration des Eisenoxydions verringern, so wird dem Reduktionsbestreben des Eisenoxydulions eine geringe Gegenwirkung entgegengesetzt, und das Entwicklungsvermögen muss steigen. Je mehr die Eisenoxydionen aus der Lösung herausgeschafft werden, um so mehr steigt auch das Entwicklungsvermögen. Ich zeigte Ihnen bereits in der vorigen Vorlesung, dass essigsäures Natrium ein solcher Stoff ist. Die Essigsäureionen verbinden sich mit den Eisenoxyd-

ionen zu einer sehr fest zusammenhaltenden Verbindung. Die Konzentration der Eisenoxydionen nimmt daher ab, und ein solches Gemenge von Eisenvitriol und essigsaurem Natron ist z. B. schon im stande, Chlorsilber zu Silber zu reduzieren, was reines Eisenvitriol nicht vermag. Noch stärker werden die Eisenoxydionen durch Citronensäure gebunden, und wiederum noch stärker durch Oxalsäure in Gestalt von oxalsauren Salzen. Ein Gemenge von Eisenvitriol und Oxalsäuresalz ist schon im stande, Bromsilber zu reduzieren, und dient ja auch, wie bekannt, als Entwickler für Bromsilbergelatine-Platten.

Wir haben im vorhergehenden wiederholt die Thatsache als bekannt vorausgesetzt, dass Bromsilber schwerer zu reduzieren ist als Chlorsilber, und dieses wiederum schwerer als Höllensteinlösung. Auch diese wohlbekannt Thatsache, dass also Bromsilber stärkerer Entwickler bedarf als Chlorsilber, und dieses wiederum stärkerer Entwickler als Höllensteinlösung, steht im Lichte der Lehre vom chemischen Gleichgewicht mit einer anderen Thatsache in nahem Zusammenhang.

Bei der Entwicklung handelt es sich ja um die Reduktion der in Lösung befindlichen Silberionen zu metallischem Silber. Je mehr Silberionen in Lösung sind, um so höher wird ihr chemisches Potential sein, ein um so grösseres Bestreben werden sie haben, sich in andere Stoffe zu verwandeln, um so leichter werden sie also zu metallischem Silber zu reduzieren sein. Nun ist Höllenstein in Wasser leicht löslich; die Lösung enthält reichlich Silberionen. Chlorsilber ist äusserst schwer löslich; die Lösung enthält etwa millionmal weniger Silberionen. Ihr Potential ist also viel geringer, und es bedarf infolgedessen viel stärkerer Entwickler, um sie zu reduzieren. Noch schwerer löslich als Chlorsilber und infolgedessen noch schwerer reduzierbar ist das Bromsilber.

Diese und noch viele andere Erscheinungen aus der photographischen Chemie finden ihre Erklärung in der Anwendung des Prinzips des beweglichen Gleichgewichts, sowie in der Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration. Die Zeit drängt, und ich will deshalb nur noch ganz kurz zwei wesentliche Faktoren, welche bei den Entwicklungsvorgängen eine Rolle spielen, erwähnen, um dann zu den Gesetzen der Lichtwirkung überzugehen.

Der eine Faktor, welcher bei der Entwicklung von grosser Bedeutung ist, ist die Temperatur, und zwar geht die Entwicklung bei höherer Temperatur rascher vor sich, wie überhaupt alle chemischen Vorgänge durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden.

Der zweite Faktor, der eine sehr wesentliche Rolle bei der Entwicklung spielt, liegt darin, dass bei der Entwicklung speziell der Bromsilbergelatine-Platten, die zur Umsetzung kommenden Stoffe, Bromsilber und Entwickler, nicht durcheinander gemischt werden können, sondern dass der eine von ihnen, das Bromsilber, in Gelatine eingebettet ist; der Entwickler muss also durch die Gelatine hindurchdringen, um zum Bromsilber zu gelangen. Dieses Hindurchdringen erfolgt ziemlich langsam, und eine Verschiedenheit in der Durchlässigkeit der Gelatine kann zu sehr störenden Erscheinungen führen. Es ist ja klar, dass, je undurchdringlicher die Gelatine ist, um so langsamer auch der Entwickler hineindringen und seine Wirkung ausüben wird. Nun wird bei der Belichtung das Bromsilber, wie ich schon wiederholt erwähnt habe, von der Gelatine zu Halbbromsilber reduziert, während das frei werdende Brom sich mit der Gelatine verbindet. Diese Bromverbindung der Gelatine ist in Wasser schwerer löslich und für Wasser schwerer durchdringlich als gewöhnliche Gelatine. Bei zu langem Belichten werden also die belichteten

Stellen für den Entwickler schwer durchdringlich. Es liegt darin ein Moment, durch welches die Wirkung des Entwicklers an den belichteten Stellen nicht mehr in demselben Verhältnis steigt, wie die Menge der entstandenen Halbbromsilberkeime. Der Entwickler dringt an den stärker belichteten Stellen langsamer ein als an den weniger belichteten, und die Kontraste werden abgeschwächt: Es resultiert ein flaes Negativ.

Unter Umständen kann sogar dieses Schwerer-durchdringlichwerden der Gelatine an den belichteten Stellen den normalen Entwicklungsvorgang überwiegen, und es kommt dann also, dass der Entwickler die weniger belichteten Stellen, weil er rascher hineindringen kann, rascher reduziert, als die mehr belichteten Stellen. Der Himmel im Negativ wird dann am wenigsten reduziert, die Schatten am raschesten: Es resultiert ein Positiv. Hier reiche ich Ihnen ein derartiges Positiv herum; die normale Belichtungszeit wäre etwa $\frac{1}{10}$ Sekunde gewesen, diese Platte dagegen ist etwa 3 Stunden lang belichtet und dann entwickelt worden. Sie können sich leicht vorstellen, dass, wenn man die Belichtung von ihrer normalen Dauer allmählich immer mehr und mehr verlängert, dass dann das Undurchdringlichwerden der Gelatine an den belichteten Stellen eine immer grössere und grössere Rolle spielt, dass die Negative zunehmend flauer und flauer werden, dass bei zunehmender Belichtungsdauer dann schliesslich ein Punkt erreicht wird, wo der normale Prozess und die störenden Ursachen sich angenähert die Wage halten, dann erscheint überhaupt kein richtiges Bild, und dass dann bei noch längerer Belichtungsdauer die störenden Ursachen zu überwiegen anfangen und man beim Entwickeln immer ausgesprochenere und ausgesprochenere Positive erhält. Bei noch längerer Belichtung, wenn die Gelatine an allen Stellen schon schwer durchdringlich für den

Entwickler geworden ist, hören die Unterschiede der Durchdringlichkeit auf eine Rolle zu spielen, und es tritt beim Entwickeln, wenn auch äusserst langsam, wieder ein normales Negativ auf. Zwischen diesen Belichtungsdauern muss natürlich ein zweiter Punkt vorhanden sein, wo überhaupt kein Bild zu stande kommt. Diese ganze Erscheinung nennt man Solarisation, und einen Teil ihrer Wirkung hat wohl schon jeder von uns einmal beim Flauwerden überexponierter Negative zu beobachten Gelegenheit gehabt.

In dieser Erklärung der Solarisation durch zunehmende Undurchdringlichkeit der Gelatine an den belichteten Stellen, liegt auch indirekt ein Mittel, die Wirkung der Solarisation abzuschwächen. Wir müssen zu diesem Zweck bestrebt sein, einen möglichst langsam wirkenden Entwickler anzuwenden. Wenn die Wirkung des Entwicklers so langsam vor sich geht, dass die Zeit, welche er zum Hineindringen in die Gelatine braucht, neben der Zeit, welche zum Entwickeln notwendig ist, nicht mehr in Betracht kommt, dann werden auch die Unterschiede der Hineindringungszeit aufhören eine Rolle zu spielen. In der Praxis, wie Sie wissen, nimmt man daher zur Entwicklung von überexponierten Platten stets langsam wirkende, resp. schwache Entwickler: Man setzt Bromkalium zu, verringert den Alkaligehalt oder verdünnt sie, so weit angängig. Am weitesten, aber auch am sichersten in dieser Hinsicht geht die Methode der Standentwicklung, bei der mit ausserordentlich verdünnten Flüssigkeiten die Platten unter Umständen mehrere Tage lang entwickelt werden. Wir werden im Laufe der nächsten Vorlesungen noch einmal Gelegenheit nehmen, die Wirkung von Unter- und Überexposition, starker und schwacher Entwickler eingehend zu besprechen, und wollen daher jetzt zu der Besprechung der Gesetze übergehen, welche die chemische Wirkung des Lichtes beherrschen.

Gesetzmässige Beziehungen auf diesem Gebiete sind nur spärlich ermittelt; auch scheinen die Gesetze zum Teil in der Form, wie sie ausgesprochen sind, nicht vollständig genau zu sein. Bevor wir uns zur Besprechung dieser Gesetzmässigkeiten wenden, möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die Art, wie Licht chemische Veränderungen verursachen kann, in zwei fundamental verschiedenen Erscheinungsgebieten zu Tage tritt. Die bei weitem zahlreichste Klasse der photochemischen Erscheinungen ist die, wo ein an und für sich auch ohne Mitwirkung von Licht verlaufender chemischer Vorgang durch Licht nur beschleunigt wird. Das Licht wirkt in diesem Falle nur etwa so, wie ein Schmieröl an einem Uhrwerk. Die Kraft, durch welche der Vorgang bethätigt wird, entspricht der gespannten Uhrfeder, und das Licht leistet also nicht direkt chemische Arbeit; es zieht nicht etwa das Uhrwerk auf, sondern erleichtert und beschleunigt nur das Ablaufen desselben. Wie gesagt, gehören bei weitem die meisten lichtempfindlichen Vorgänge zu dieser Klasse: Das Bleichen von Farben am Licht, das Vergilben von Papier und tausend andere gehören hierhin, ebenso auch die meisten photographischen Verfahren. Sie wissen ja zum Beispiel, dass die photographischen Positivpapiere: Celloidin-, Aristo-, Albuminpapier u. s. w. nach langem Liegen, auch bei vollständigem Schutz vor Licht, braun und unbrauchbar werden. Derselbe Prozess, der im Dunkeln Monate erfordert, geht im Licht unverhältnismässig viel rascher vorwärts, um so rascher, je stärker das Licht ist, und auf dieser Beschleunigung durch Licht beruhen eben alle Kopierverfahren mit Silbersalzen. Auch das Bromsilbergelatine-Verfahren gehört aller Wahrscheinlichkeit nach zu dieser Klasse.

Bromsilber, ein Körper, der reduziert werden kann, also ein Oxydationsmittel, und Gelatine, ein Körper, der oxydiert werden kann, also ein Reduktionsmittel, können

sich auf die Dauer nicht nebeneinander vertragen. Danach müssten Bromsilbergelatine-Platten auch im Dunkeln nach einiger Zeit schleierig werden. Die Zeit, nach welcher dies passiert, scheint allerdings sehr lang zu sein, denn gut verwahrte, sorgfältig bereitete Bromsilbergelatine-Platten geben auch Jahre nach ihrer Bereitung noch gute, schleierfreie Negative. Aber fraglich ist es, ob man dasselbe Resultat erhalten würde, wenn man nicht nach Jahren, sondern nach Jahrzehnten oder Jahrhunderten solche Platten belichten und entwickeln würde. Wir kennen auch in der sonstigen Chemie eine ganze Reihe von derartigen Beispielen der scheinbaren Ruhe: Kohle zum Beispiel kann Jahrhunderte lang scheinbar unverändert an der Luft liegen; trotzdem müssen wir annehmen, dass hier ein dauernder, aber ausserordentlich langsamer Verbrennungsprozess stattfindet. Ebenso befindet sich auch die Bromsilbergelatine nicht in chemischer Ruhe, nur ist das Temperament dieses chemischen Vorganges so ausserordentlich langsam, dass er sich unserer Wahrnehmung entzieht. Erst im Licht wird das Temperament lebhafter und die Reaktion merkbar.

Charakteristisch für alle diese Vorgänge, bei denen das Licht nur beschleunigend auf einen an und für sich freiwillig verlaufenden chemischen Vorgang wirkt, ist ihre verhältnismässig viel grössere Lichtempfindlichkeit gegenüber der anderen Klasse, auf die wir jetzt zu sprechen kommen. Die Vorgänge, welche zu dieser zweiten Klasse gehören, sind dadurch charakterisiert, dass das Licht bei ihnen nicht nur beschleunigend wirkt, sondern ganz direkt eine chemische Spannung erzeugt, einer vorhandenen Spannung entgegenarbeitend, also etwa direkt das Uhrwerk aufziehend. Zu dieser Klasse gehört unter anderem der so überaus wichtige Vorgang des Pflanzenwachstums. Sie wissen, dass die Pflanzen

unter dem Einfluss des Lichtes ihren Pflanzenstoff aus der Kohlensäure der Luft aufbauen und dabei Sauerstoff freimachen. Dass es sich hier um eine wirkliche Erscheinung einer chemischen Spannung handelt, ersehen Sie daraus, dass derselbe Pflanzenstoff, der unter dem Einfluss des Lichtes gebildet worden, im Dunkeln wiederum durch Atmung und Verwesung sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure zurückverwandelt.

Ein ähnlicher Vorgang ist die Schwärzung von Chlorsilber unter Chlorwasser; auch hier geht im Dunkeln der Vorgang wieder zurück: Das geschwärzte Chlorsilber wird wieder weiss, und das Licht hat wirklich eine chemische Spannung überwunden. Derartige Vorgänge sind nur äusserst wenige bekannt, ich glaube indes, dass sie in der Zukunft eine grosse Rolle spielen können. Theoretisch interessanter ist sicher diese zweite Klasse. Es sind jedoch vorläufig nur wenige gesetzmässige Beziehungen auf diesem Gebiet gefunden, wohl aber einige für die erste Klasse, für die beschleunigende Wirkung des Lichtes.

Das erste und wichtigste Gesetz auf diesem Gebiet, welches übrigens für beide Klassen gilt, lautet dahin, dass Licht vorzugsweise von derjenigen Farbe wirksam ist, welche von dem betreffenden lichtempfindlichen Stoffe verschluckt wird.

Sie wissen wohl alle, dass das, was wir weisses Licht nennen, ein Gemenge von sieben sogenannten Regenbogenfarben ist, und dass wiederum diese sieben Farben nur einen geringen Teil in der grossen Tonleiter von Lichtarten repräsentieren. Dass wir nun diesen geringen Teil wirklich als sichtbares Licht empfinden, liegt im wesentlichen an dem Material unserer Augen, zum Teil auch am Material der optischen Instrumente.

Es ist also die erste Bedingung, damit eine bestimmte Lichtart, d. h. eine bestimmte Farbe, auf einen

lichtempfindlichen Körper einwirken kann, die, dass sie von ihm verschluckt wird. Daher giebt auch die Eigenfarbe des lichtempfindlichen Körpers immer einen Anhalt über diejenigen Lichtarten, welche für ihn wirksam sein können. Ein blauer Körper sieht deshalb blau aus, weil er von allen sieben Regenbogenfarben nur die blaue Farbe durchlässt, während er alle übrigen Farben verschluckt. Ein roter Stoff verschluckt alle übrigen Farben ausser Rot u. s. w. Ich habe Ihnen hier eine Reihe von gefärbten Gläsern hingestellt und bitte Sie, nach Schluss der Vorlesung sich dieselben in diesem Apparat zu besehen. Im Apparat wird das weisse Licht, welches vom Auerbrenner kommt, in die sieben ursprünglichen Farben zerlegt, und wenn Sie dann eines der Gläser zwischen den Apparat und den Auerbrenner einschieben, so werden Sie sich von dem Vorhandensein der von mir soeben geschilderten Beziehung überzeugen können. Während ohne gefärbtes Glas alle Farben von Rot bis zu Violett sichtbar sind, bleibt beim Einschieben des roten Glases nur ein roter Streifen übrig, während die übrigen Lichtarten nicht zu sehen sind, vom Glas nicht durchgelassen werden, also verschluckt sind. Das blaue Glas hier lässt ausser Blau noch etwas Grün und Rot durch, das Blau ist also kein reines Blau, sondern eine Mischfarbe. Ich habe Ihnen ausserdem hier noch eine Bromsilbergelatine-Platte hingelegt, und Sie werden sehen, dass dieselbe die blauen und violetten Strahlen verschluckt, nicht aber die gelben und roten. In der Durchsicht erscheint daher die Platte orange, und wir können daraus schliessen, dass die roten und gelben Strahlen unverhältnismässig viel weniger wirksam auf Bromsilber sein müssen, als die blauen und violetten. Dieses ist ja auch der Grund, weshalb wir bei der Photographie unsere Lampen mit rotem oder rein gelbem Glas versehen müssen. Hätten wir eine rotempfindliche

Platte, so würde dieselbe selbstverständlich auch Rot verschlucken, und eine rote Dunkelkammerbeleuchtung wäre dann natürlich kein Schutz gegen Schleiern. Ich möchte gleich hier betonen, dass nicht umgekehrt jede Lichtart, welche verschluckt wird, auch chemisch wirksam sein muss, dass aber eine Lichtart, welche chemisch wirksam ist, unbedingt verschluckt werden muss.

Hier an diesem Blättchen von Chlorsilbercelloidin-Papier sehen Sie den Unterschied der verschiedenen Strahlen augenfällig. Sie sehen, wie das für das Auge verhältnismässig dunkle Blau chemisch noch wirksam ist, während das für das Auge viel hellere Gelb fast alle wirksamen Strahlen zurückhält. Chlorsilber ist eben für die Farben, welche mit Blau anfangen und über Violett hinaus sich noch in den unsichtbaren Teil der Farbenleiter fortsetzen, am empfindlichsten.

Das zweite Gesetz, welches für die chemische Wirkung des Lichtes massgebend ist, sagt aus, dass wenigstens angenähert die Wirkung um so stärker ist, je stärker das Licht ist und je länger die Belichtung dauert. Wir können also den gleichen lichtchemischen Effekt erzielen, etwa die gleiche Schwärzung von Chlorsilber, einerlei ob wir mit einer bestimmten Lichtstärke eine Minute lang, oder mit der halben Lichtstärke zwei Minuten, oder mit der doppelten Lichtstärke $\frac{1}{2}$ Minute belichten. In groben Zügen stimmt dieses Gesetz ganz gut; Sie wissen ja alle, dass, je stärker man beim Exponieren abblendet, man um so länger belichten muss, und zwar, wenn man die Blendenöffnung etwa viermal kleiner wählt, viermal länger. Für sehr schwache Lichtstärken stimmt dieses Gesetz nicht mehr, man muss dann verhältnismässig viel länger, als der Lichtstärke entsprechen würde, belichten. Ein hundertmal schwächeres Licht braucht nicht die hundertfache Belichtungszeit, sondern bedeutend mehr. Wie diese Abweichung genauer zu

formulieren ist, weiss man vorläufig noch nicht mit Sicherheit; ob für schwache Lichtstärke dieses Gesetz überhaupt in einer anderen Gestalt Gültigkeit hat, oder ob möglicherweise das Licht erst von einer gewissen Stärke an überhaupt wirkt, und dass also die Lichtstärken erst von dieser unteren Grenze ab gerechnet werden müssen, lässt sich mit Bestimmtheit nicht sagen, wohl aber sind praktische Folgerungen aus dieser Nichtgültigkeit der Beziehung zwischen Lichtstärke und Belichtungszeit in der Photographie geläufig.

So wissen Sie, dass eine Kopie bei tagelangem Kopieren an trüben Wintertagen oder unter einer gelben Scheibe kontrastreicher gerät, als wenn man sie nur ganz kurze Zeit in direktem Sonnenlichte kopiert. Auch ist hierin vielleicht ein Grund zu finden, weshalb kurze Momentaufnahmen so überaus kontrastreich werden. Die nähere Besprechung darüber müssen wir auf unsere nächste Vorlesung verschieben, wo wir an der Hand aller bisher besprochenen Thatsachen nochmals kurz die Bereitung, Belichtung und Entwicklung der Bromsilbergelatine-Platten durchsprechen werden.

Ich möchte zum Schluss nur noch kurz eine Frage berühren, welche für uns später von Wichtigkeit sein wird. Es ist nämlich zu untersuchen, worauf es uns eigentlich bei einem Negativ ankommt, was den Charakter des Negativs bedingt: Der Unterschied der Silbermengen an der hellsten und dunkelsten Stelle, oder das Verhältnis. Eine wohlbekannte Thatsache giebt uns die Antwort auf diese Frage, nämlich die Thatsache, dass im allgemeinen ein Negativ stets dasselbe Positiv giebt, einerlei, ob man es bei schwachem Licht lange Zeit, oder bei starkem Licht kurze Zeit kopiert. Wir können uns das Licht ja auch dadurch abgeschwächt denken, dass wir über das Negativ eine gleichmässig verschleierte Bromsilberplatte decken. Diese gleichmässig verschleierte

Platte würde dann ebenso wie etwa eine Mattscheibe wirken, würde also weiter nichts thun, als das Licht abschwächen, die Kopierdauer vergrössern, ohne den Charakter der Kopie wesentlich zu ändern. Stellen wir uns vor, um ein Zahlenbeispiel zu nehmen, an der hellsten Stelle wäre die Silbermenge pro Quadratmillimeter sagen wir 1, an der dunkelsten Stelle etwa 6. Nehmen wir an, dass in der Deckplatte, die wir zum Abschwächen des Lichtes benutzen, die Silbermenge pro Quadratmillimeter 4 ist, dann wird insgesamt das Licht an den hellsten Stellen pro Quadratmillimeter die Silbermenge 5, an den dunkelsten Stellen 10 zu durchdringen haben. Trotzdem wird das Positiv dasselbe sein wie ohne Deckplatte. Das Verhältnis der Silbermenge an der hellsten und dunkelsten Stelle war ursprünglich 1 zu 6 und ist nach Auflegen der Deckplatte 1 zu 10 geworden, hat sich also wesentlich verändert. Unverändert geblieben dagegen ist der Unterschied der Silbermengen, und Sie sehen daraus, dass dieser für den Charakter des Negativs, für die Unterschiede der Lichter und der Schatten, massgebend ist.



V. Vortrag.

Meine Damen und Herren! Ich habe versucht, im Laufe der bisherigen Vorträge Sie mit allen den Erscheinungen bekannt zu machen, welche bei der Entstehung eines Negativs eine Rolle spielen. Wir wollen jetzt noch einmal, ausgerüstet mit den Kenntnissen, die wir erworben haben, den ganzen Bromsilbernegativ-Prozess betrachten.

Bei der Bereitung der Bromsilbergelatine interessiert uns vor allem der Prozess des Reifens. Wie ich Ihnen ja schon sagte, ist eine frisch bereitete Bromsilbergelatine im höchsten Grade unempfindlich; erst allmählich durch Kochen und andere chemische Eingriffe wird sie empfindlich. Wir müssen uns den Prozess des Reifens folgendermassen vorstellen: Bromsilber kann ja zu den Oxydationsmitteln gezählt werden, da es durch geeignete Mittel reduziert werden kann; Gelatine ist ein solches Reduktionsmittel. Dauernd können also Bromsilber und Gelatine nebeneinander nicht bestehen; im Licht reduziert die Gelatine das Bromsilber unverhältnismässig viel rascher zu Halbbromsilber, als im Dunkeln. Damit ein Keim von Halbbromsilber bei der späteren Entwicklung wirklich seine Keimwirkung ausübt, muss es zuvor durch den Entwickler zu metallischem Silber reduziert werden, und erst diese Silberkeime wirken dann direkt auslösend auf den eigentlichen Entwicklungsvorgang, die Reduktion

des noch unzersetzten Bromsilbers durch den Entwickler. Die Reduktion des Halbbromsilbers zu metallischem Silber scheint sehr leicht auch ohne Auslösung vor sich zu gehen, ebenso übrigens, wie umgekehrt die Verwandlung von Silber in Halbchlor- und Halbbromsilber sehr leicht und rasch erfolgt.

Damit nun die im ersten Stadium entstandenen Silbermengen ihre auslösende Wirkung ausüben können, müssen sie eine gewisse Grösse erreichen. Sie können sich vielleicht noch erinnern, dass ich in der zweiten Vorlesung Ihnen von Versuchen mitteilte, welche bezüglich des Zusammenhanges zwischen Keimgrösse und auslösender Wirkung angestellt worden sind. Zur Auslösung eines Spannungszustandes gehört eine ganz bestimmte kleinste Menge der auslösenden Substanz. Wahrscheinlich ist diese geringste Menge, welche noch Auslösung verursacht, um so geringer, je stärker der Spannungszustand ist. Dieses ist einer der Gründe, weshalb ein zu schwacher Lichteindruck beim Entwickeln überhaupt keine Schwärzung giebt. Durch Verstärken der Entwickler könnte man vielleicht noch etwas aus der Platte heraus bekommen; nur ist in dieser Richtung eine Grenze durch den Umstand gesetzt, dass durch übermässige Verstärkung des Entwicklers der Spannungszustand so weit getrieben wird, dass Bromsilber schliesslich auch ohne Vorhandensein von Silberkeimen zu Silber reduziert wird. Für alle gebräuchlichen Entwickler scheint die untere Grenze des Lichteindrucks, welche eine eben noch entwickelbare Schwärzung giebt, gleich zu sein.

Kehren wir jetzt zum Reifeprozess zurück. Ebenso wie Licht wirkt auch Wärme beschleunigend auf die Umsetzung von Gelatine mit Bromsilber. Durch Kochen oder längeres Erwärmen der geschmolzenen unreifen Bromsilbergelatine wird also derselbe Prozess eingeleitet, der

auch später vom Licht bewirkt wird. Halten wir daran fest, dass die Grösse der Silberkeime wohl sehr gering sein kann, aber nicht unter eine bestimmte untere Grenze sinken darf, wenn sie auslösend auf ein Gemenge von Entwickler und Bromsilber wirken sollen, und beachten wir, dass sowohl beim Reifen, wie beim Belichten sich derselbe chemische Vorgang vollzieht, nämlich die Reduktion des Bromsilbers durch Gelatine für Halbbromsilber, so wird uns auch die Zunahme der Empfindlichkeit durch Reifen verständlich sein. Je grösser nämlich die Halbbromsilberteile durch das Reifen geworden sind, um so weniger Arbeit bleibt dem Licht zu thun übrig, um sie auf die Grösse zu bringen, welche für die Keimwirkung erforderlich ist. Wir müssen uns also die Sache dergestalt denken, dass beim Reifen die Gelatine allmählich auf das Bromsilber einwirkt und dasselbe zu Halbbromsilber reduziert. Beim Hineinbringen in einen Entwickler wird aus dem Halbbromsilber metallisches Silber entstehen, aber wenn das Reifen nicht zu weit getrieben wurde, in so kleinen Keimen, dass ihre Grösse bei gewöhnlichen Durchschnittsentwicklern nicht ausreichen wird, um die Platte auch ohne Lichteindruck sich im Entwickler schwärzen, also Schleier entstehen zu lassen. Je weiter wir den Reifeprozess treiben, um so mehr Halbbromsilber wird sich bilden, um so grösser werden die daraus entstehenden Silberkeime, um so weniger Arbeit bleibt dem Licht zu thun übrig, um so empfindlicher sind die Platten, aber um so grösser ist andererseits die Gefahr des Schleierns geworden. Weniger gereifte Platten werden dagegen unempfindlicher sein, aber auch viel stärkere Entwickler vertragen können, ohne zu schleiern.

Alle diese Verhältnisse liegen ganz ebenso wie die Fallsicherheit dieses Klotzes. Er liegt nahe am Rande des Tisches, immerhin muss ich aber eine gewisse

Muskelanstrengung aufwenden, um ihn bis über den Rand hinaus zu schieben und sein Fallen zu veranlassen.

Die Kraft, welche ich anwenden muss, um ihn zum Fallen zu bringen (= der Belichtung), wird um so schwächer sein können, je mehr ich ihn über den Rand hinaus geschoben habe (= Reifeprozess). Hier in dieser Stellung entspricht er etwa der ungereiften Gelatine; je mehr ich weiter schiebe, um so reifer, um so empfindlicher wird die Gelatine. Jetzt in dieser Lage genügt schon ein ausserordentlich geringer Anstoss, um den Klotz zum Fallen zu bringen. Die Platte ist ausserordentlich empfindlich; hätte ich das Reifen zu weit getrieben, so wäre die Platte überempfindlich geworden, es wäre noch vor dem Belichten bereits so viel Halbbromsilber entstanden, dass die Platte sich dann auch ohne Belichten im Entwickler schwärzen würde. Aus den obigen Überlegungen folgt ohne weiteres, dass jeder Vorgang, welcher die Wechselwirkung zwischen Gelatine und Bromsilber verursacht, wenn er nur bis eben zu der Grenze getrieben wird, wo die Platte im Entwickler noch nicht schleiert, wo also unser Klotz noch nicht von selbst fällt, die Empfindlichkeit der Platte steigern muss. Statt des Reifens kann man die Empfindlichkeit ebenso gut durch ein ganz schwaches Vorbelichten steigern, auch kann man statt der Gelatine ein anderes Reduktionsmittel zur Empfindlichkeitssteigerung verwenden. So etwa zeigen Platten, welche in ganz verdünnter Höllensteinlösung gebadet und dann getrocknet werden, eine erhebliche Empfindlichkeitszunahme. Höllenstein wirkt eben in gewissem Sinne auch als Reduktionsmittel, da er das aus dem Bromsilber sich abspaltende Brom zu binden vermag. Da aber Höllenstein seinerseits zu metallischem Silber reduziert werden kann, und zwar leichter als Bromsilber, so wird es allmählich mit der Gelatine — dem Reduktionsmittel — in

Wechselwirkung treten und zu metallischem Silber reduziert werden. Daher sind solche mit Höllenstein empfindlich gemachte Platten nur höchstens 24 Stunden haltbar.

Gleichzeitig mit dem Reifen, diesem Einleiten des später beim Belichten eintretenden Reduktionsvorganges, findet auch eine Zunahme der Korngrösse des Bromsilbers statt. Dieses allmähliche Wachsen der ursprünglich kleinen Körner ist, wie ich Ihnen betonte, eine ganz allgemeine Erscheinung, die überall da auftritt, wo durch eine chemische Wechselwirkung ein fester Stoff sich ausscheidet. Sehr wahrscheinlich nimmt die Brauchbarkeit der Bromsilbergelatine für photographische Zwecke mit dieser Zunahme der Korngrösse zu, weil eine ganz feinkörnige Milch durchsichtiger ist, als eine einigermaßen grobkörnige. Dadurch wird bei gleicher Bromsilbermenge auch ein grösserer Bruchteil des auf die Platte fallenden Lichtes verschluckt; dieses ist ja nur ein anderer Ausdruck dafür, dass die Platte undurchsichtiger geworden ist.

Beim Belichten wird also überall, wo das Licht die Platte trifft, das Bromsilber von der Gelatine zu Halbbromsilber reduziert. Je länger die Lichtwirkung dauert und je stärker sie ist, um so mehr Halbbromsilber entsteht an der betreffenden Stelle. Da aber schwaches Licht, wie ich ja schon in der vorigen Vorlesung erwähnte, verhältnismässig einen viel geringeren Einfluss hat als starkes, so steht die Menge des an den einzelnen Stellen entstehenden Halbbromsilbers nicht im Verhältnis der zugehörigen Lichtstärken; an den schwach belichteten Stellen ist verhältnismässig viel weniger Halbbromsilber entstanden, als der Lichtstärke entsprechen würde. Auch dieser Umstand spielt eine Rolle bei der Entstehung der überreichen Kontraste, wenn die Platte nur sehr kurz exponiert worden ist.

In der Platte ist jetzt also ein vollständiges Bild aus Halbbromsilber enthalten, an den hellen Stellen viel, an den dunklen weniger davon. Wir bringen jetzt die Platte in ein starkes Reduktionsmittel, den Entwickler. Dieser reduziert zunächst das Halbbromsilber zu fein verteiltem, metallischem Silber, und an diesem metallischen Silber setzt sich dann die Einwirkung des Entwicklers auf das noch nicht zersetzte Bromsilber fort, ganz ebenso wie das Auskrystallisieren einer übersättigten Lösung sich an dem eingebrachten Krystallkeim fortsetzt.

Gleichzeitig aber mit der Lichtwirkung und mit der dadurch bewirkten Entstehung von Halbbromsilber, ist die Gelatine durch die Einwirkung des frei gewordenen Broms schwer löslich geworden. Der Entwickler, der in die Platte hineindringen muss, findet einen um so grösseren Widerstand gegen das Eindringen, je unlöslicher die Gelatine geworden ist, je stärker und je länger die Belichtung war. Dadurch wird an den Stellen, wo stärkeres Licht gewirkt hat, wo also viel Keime von Halbbromsilber vorhanden sind, die Wirkung des Entwicklers abgeschwächt, und die Menge des Silbers nimmt an den Stellen langsamer zu, als nach der Menge des Halbbromsilbers zu erwarten wäre; die Kontraste schwächen sich ab, durch übermässig lange Belichtung bekommt man eine flauere Platte. Umgekehrt wird die Platte zu kontrastreich, und die feinen Details in den Schatten fehlen, wenn das Licht zu kurze Zeit gewirkt hat, weil ja schwaches Licht verhältnismässig weniger wirksam ist, als der Lichtstärke entsprechen würde, weil ausserdem in den tiefen Schatten die Wirkung nur so gering gewesen sein kann, dass der entstandene Silberkeim zu klein ist, um überhaupt seine auslösende Wirkung ausüben zu können.

Durch passende Wahl des Entwicklers kann man diese beiden entgegengesetzten Übelstände innerhalb

weiter Grenzen unschädlich machen. Wir wissen ja, dass sowohl Verringerung der Konzentration des Entwicklers, wie Zusatz des bei dem Entwicklungsvorgang entstehenden Bromsalzes oder alten gebrauchten Entwicklers, den Entwickler abschwächen. Wir können umgekehrt auch durch verschiedene Zusätze die Entwicklung beschleunigen. Wir können den Entwickler verstärken, indem wir dafür Sorge tragen, dass die entstehenden Stoffe auf irgend eine Weise gebunden werden, indem wir also beim Eisenentwickler dem entstehenden Eisenoxydsalz eine Substanz geben, mit welcher es sich verbindet; oder indem wir bei den sogen. alkalischen Entwicklern, welche durch die Entwicklung sauer werden, die Menge des Alkalis erhöhen. Wir können übrigens, abgesehen davon, dass wir den Entwickler verstärken, noch auf einem anderen Wege den Entwicklungsvorgang beschleunigen.

Das Wachsen der Silberkörnchen findet ja, wie leicht ersichtlich, nur dort statt, wo Entwickler, noch unverbrauchtes Bromsilber und metallisches Silber sich berühren. Setzen wir nun zum Entwickler eine Substanz hinzu, welche das Bromsilber löst — etwa Fixiernatron —, dann werden indirekt auch solche Bromsilberkörnchen reduziert werden können, welche nicht direkt in Berührung mit dem Silberkeim sind. Sie werden gelöst, die Silberlösung verbreitet sich nach allen Seiten und wird dort, wo sie auf den Silberkeim trifft, reduziert. Es wird also sozusagen durch das Fixiernatron der Transport des Bromsilbers erleichtert. Natürlich ist dieses Mittel mit Vorsicht zu verwenden, weil nur zu leicht, eben durch diesen erleichterten Transport, auch an Stellen, wo es nicht sein soll, Silberablagerungen und mithin Schleier entstehen können.

Wir können die Möglichkeit, den Entwickler in weiten Grenzen zu verändern, dazu benutzen, um

über- und unterexponierte Platten zu brauchbaren Negativen zu machen. Eine unterexponierte Platte würde mit gewöhnlichem Entwickler zu kontrastreiche Negative geben. Sie würden aber weniger kontrastreich werden, wenn wir die Lichter kürzere Zeit oder schwächer entwickeln könnten als die Schatten. Dieses können wir dadurch erreichen, dass wir nur eine ausserordentlich kleine Menge des Entwicklers zur Wirkung kommen lassen. Wir tauchen dazu die unterexponierte Platte in einen sehr starken Entwickler; dieser entwickelt sofort und reduziert in den Lichtern das Bromsilber, dadurch schwächt er sich an den betreffenden Stellen sofort ab, die ursprüngliche Entwicklersubstanz wird verbraucht, und die entstandene Entwicklersubstanz, sowie Bromkalium schwächen ja den Entwickler noch mehr ab. Nachdem also der Entwickler eine kurze Zeit gewirkt hat, wird er von selbst an den stark belichteten Stellen abgeschwächt und ist nach einiger Zeit hier schwächer, als an den schwächer belichteten Stellen, und dadurch wird der Unterschied zwischen beiden verringert. Da wir starken Entwickler genommen hatten, so dauert der ganze Entwicklungsvorgang nur kurze Zeit, welche nicht ausreicht, um neuen Entwickler in die Platte hineindringen zu lassen. Wir arbeiten also sozusagen mit der ersten Portion des Entwicklers, die hineindringt, und nutzen die Thatsache aus, dass jeder Entwickler um so schwächer wird, je mehr er sich bethätigt hat. Bei einem etwas schwächeren Entwickler würde dieses freiwillige Sichausgleichen der Wirkung eben deshalb nicht eintreten, weil bei einem schwächeren Entwickler genügend Zeit vorhanden ist, um neuen Entwickler nachdringen zu lassen, so dass der Unterschied der Stärke nicht so bedeutend ist, wie im ersten Fall. Um ein Bild zu gebrauchen, möchte ich Sie auf die Ähnlichkeit im Tempo eines derartigen Vorganges mit dem

Schliessen einer Thür, welche mit einem Selbstschliesser versehen ist, aufmerksam machen. Solch eine Thür schliesst im ersten Moment ausserordentlich rasch; durch das Schliessen wird aber im Innern der Vorrichtung Luft zusammengedrückt, welche dem Schliessen entgegenwirkt, und erst in dem Masse, wie diese Luft fort kann, schliesst die Thüre ganz zu.

Interessant ist es, dass man kurz exponierte Platten auch mit ganz verdünnten Entwicklern weniger kontrastreich machen kann. Auch hierbei machen wir von der Thatsache Gebrauch, dass durch den Entwicklungsvorgang selbst der Entwickler abgeschwächt wird, nur wählen wir nicht, wie im ersten Fall, die zur Wirkung gelangende Entwicklermenge sehr klein dadurch, dass wir die Zeit sehr kurz bemessen, sondern wir nehmen einen an und für sich äusserst schwachen Entwickler. Wie ich Ihnen ja schon gelegentlich unserer Erörterungen über das Prinzip des beweglichen Gleichgewichtes auseinandergesetzt habe, wirken Bromkalium, sowie die verbrauchten Entwicklersubstanzen um so stärker verzögernd, je schwächer der Entwickler ist. Arbeiten wir also mit sehr verdünnten Entwicklern oder mit einem nur sehr schwach alkalischen, kurz mit einem schwachen Entwickler, so werden die rückwirkenden Substanzen, die im ersten Stadium der Entwicklung an den stark belichteten Stellen entstehen, den verdünnten Entwickler in weit höherem Masse abschwächen, als einen mittelstarken. Hier arbeiten wir allerdings nicht mit der ersteingedrungenen Entwicklermenge, aber auch beim späteren weiteren Eindringen neuer Entwicklermengen wird stets um die stark belichteten Stellen herum die Konzentration des Bromkaliums und des schon verbrauchten oxydierten Entwicklers grösser sein als an den weniger belichteten Stellen, wo die Entwicklung noch nicht so bedeutend vor sich gegangen ist. Wir werden also auch hier die

stark belichteten Stellen mit einem schwächeren Entwickler behandeln, als die weniger belichteten Stellen, und auch hier werden sich daher die Kontraste abschwächen. Diese letztere Methode des Entwickelns; mit ausserordentlich verdünnten Entwicklern während mehrerer Stunden, nennt man Standentwicklung, und es geht aus diesen Betrachtungen hervor, dass, wenn man Standentwicklung zum Entwickeln von unterexponierten Platten verwenden will, man am besten vollständig frischen, bromkaliumfreien Standentwickler nehmen muss, denn wenn bereits Bromkalium und oxydierter Entwickler vorhanden sind, so wird eine weitere Zunahme der Menge desselben keinen so grossen Einfluss ausüben, wie gerade die erste Portion.

Ähnliche Betrachtungen gelten für die Entwicklung überexponierter Platten. Das Flauwerden von überexponierten Platten hatten wir dem Umstande zuschreiben müssen, dass um die stark belichteten Stellen herum die Gelatine infolge der Verbindung mit dem frei gewordenen Brom schwerer durchdringlich für den Entwickler geworden; dass also die weniger belichteten Stellen rascher mit dem Entwickler in innige Berührung kommen als die mehr belichteten Stellen. Diese Verschiedenheit der Geschwindigkeit beim Hineindringen des Entwicklers kann ja, wie wir sahen, unter Umständen einen so starken Einfluss ausüben, dass sie eine grössere Rolle spielt, als die bei dem normalen Vorgang massgebende Verschiedenheit der Halbbromsilbermengen: An den weniger belichteten Stellen wird das Bromsilber rascher und reichlicher reduziert, als an den mehr belichteten Stellen, und es resultiert ein Diapositiv.

Das Mittel, um die Verschiedenheit der Durchlässigkeit von Gelatine unschädlich zu machen, liegt auf der Hand. Wir müssen die Entwicklung so einrichten, dass

sie erst nach sehr langer Zeit fertig wird. In diesem Falle werden dann natürlich die Unterschiede der Eindringungsgeschwindigkeit des Entwicklers eine um so geringere Rolle spielen, je länger die gesamte Zeitdauer der Entwicklung ist. Nehmen wir an, dass der Entwickler in einer normalen Gelatine etwa 10 Sekunden braucht, um durchzudringen, in der unlöslich gewordenen dagegen etwa 30 Sekunden; dauert die ganze Entwicklung nur 2 bis 3 Minuten, so macht der Unterschied von 20 Sekunden schon einen ganz erheblichen Bruchteil aus. Dieser Unterschied wird praktisch zu vernachlässigen sein, sobald die Entwicklung eine halbe oder eine ganze Stunde dauert. Bei überexponierten Platten gilt also das Rezept: Langsam entwickeln, also mit schwachen Entwicklern. Wie wir den Entwickler abschwächen können, wissen wir ja: Verdünnen, Zusatz von Bromkalium, altem oder gebrauchtem Entwickler, Verringerung des Gehaltes an Alkali u. s. w. Wendet man speziell hoch verdünnte Entwickler an, arbeitet also mit der sogen. Standentwicklung, so muss man in diesem Falle, umgekehrt wie bei den unterexponierten Platten, für einen geringen Bromkaliumgehalt, resp. Gehalt an verbrauchtem Entwickler sorgen, weil sonst, wie wir schon gesehen haben, die stark belichteten Stellen stets mit einem verhältnismässig schwächeren Entwickler in Berührung wären, im Vergleich zu den weniger belichteten Stellen.

Noch eine für die Praxis wichtige Frage findet ihre Erläuterung in dem, was wir im Laufe der Vorträge besprochen haben. Wie Sie wissen, setzt man zu allen alkalischen Entwicklern Natriumsulfit — schwefligsaures Natron — hinzu, mit der Absicht, den Entwickler haltbarer zu machen. Worauf beruht nun dieser Schutz durch schwefligsaures Natron? Wenn wir uns vergegenwärtigen, dass unsere Luft wegen des Sauerstoffgehaltes

ein Oxydationsmittel ist, so werden wir erkennen, dass ein Entwickler an der Luft sich oxydieren muss, indem er gleichzeitig den Sauerstoff zu Wasser reduziert. Auch schwefligsaures Natron ist ein Reduktionsmittel, welches durch den Sauerstoff der Luft zu schwefelsaurem Natron — dem gewöhnlichen Glaubersalz — oxydiert wird. Das Reduktionsbestreben des schwefligsauren Natrons ist weit geringer, als das der Entwicklersubstanz. Wie Sie wissen, kann man ja mit schwefligsaurem Natron allein Bromsilberplatten nur äusserst unvollkommen entwickeln, wohl aber ist seine Verbindungsgeschwindigkeit mit Sauerstoff weit grösser, als die Verbindungsgeschwindigkeit der Entwicklersubstanz mit dem Sauerstoff. Trotzdem also die Entwicklersubstanz einen grösseren Hunger nach Sauerstoff hat, kommt ihr doch das geschwinde Natriumsulfit zuvor und frisst ihr den Sauerstoff weg. Wir sehen hier also wiederum ein Beispiel für den Fall, dass, wenn es sich um verschiedene Stoffe handelt, nicht der Hunger — der Unterschied der Potentiale — allein für die Geschwindigkeit massgebend ist, sondern dass diese noch von Stoff zu Stoff verschieden ist, so dass also unter Umständen ein chemisch schwächerer Stoff rascher wirken kann, als ein chemisch stärkerer. Da die Entwicklersubstanzen, wie wir sehen, stärkere Reduktionsmittel sind als Natriumsulfit, so müssten sie eigentlich das entstandene schwefelsaure Natron wiederum zu schwefligsaurem Natron reduzieren. Sie thun es auch sicher, aber auch dieser Vorgang verläuft so langsam, dass er für die Praxis nicht in Betracht kommt.

Meine Herren, wir könnten noch sehr vieles bei der Betrachtung der Entwicklungsvorgänge besprechen, wir haben aber noch so viel vor und nur noch so wenig Zeit zur Verfügung, dass ich es Ihnen selbst überlassen muss, in vorkommenden Fällen die Erklärung einer

Erscheinung in den bisher besprochenen Beziehungen zu finden. Wir gehen jetzt noch zur Betrachtung der Vorgänge über, welche sich beim Fixieren abspielen. Wie Sie wissen, wird das nicht angegriffene Bromsilber durch eine Lösung von Fixiernatron aufgelöst, die Platte ausgewaschen und dadurch von allem Silber, welches nicht metallisch vorhanden ist, befreit. Das Negativ besteht jetzt aus metallischem Silber, welches in Gelatine eingebettet ist. Hier sind gleich eine ganze Reihe von wichtigen Thatsachen bemerkenswert. Sie können sich vielleicht erinnern, dass ich in der ersten Vorlesung zeigte, wie Halbbromsilber in Berührung mit Fixiernatronlösung in metallisches Silber und Bromsilber zerfällt, welches letztere sich in Fixiernatron löst. Es bleibt nur die Hälfte des im Halbbromsilber vorhandenen Silbers als metallisches Silber zurück. Beim Entwickeln wird nun sicher das Bromsilber nicht nur zu metallischem Silber reduziert, sondern zum Teil auch zu Halbbromsilber, einer dunkelgraublauen Substanz. Bringen wir die Platte nach dem Entwickeln, wo sie also sowohl unzersetztes Bromsilber, wie Halbbromsilber und metallisches Silber enthält, in das Fixierbad, so löst sich das Bromsilber; aus dem Halbbromsilber aber entsteht die entsprechende Menge des viel helleren metallischen Silbers. Dies ist das, was man Zurückgehen der Platte nennt. Von diesem Gesichtspunkte ist auch die Thatsache verständlich, dass langsam entwickelte Platten mehr zurückgehen als rasch entwickelte. Es würde uns zu weit führen, wenn wir näher darauf eingehen wollten.

Es giebt noch eine andere Ursache des Zurückgehens, welche auch direkt praktisch verwendet wird, um das Negativ zu klären und abzuschwächen. Wie ich Ihnen in der ersten Vorlesung zeigte, lösen sich fast alle Verbindungen, welche das Silber in oxydierter

Gestalt — also als Ion — enthalten, mit Ausnahme des Schwefelsilbers, in Fixiernatron. Metallisches Silber als solches thut es nicht. Bringt man aber das metallische Silber durch ein Oxydationsmittel in den oxydierten Zustand, so löst es sich darin auf. Hier habe ich eine Portion äusserst fein verteilten Silbers; ich vermische sie mit einer Fixiernatronlösung, die ich aber zuvor, um alle darin enthaltene Luft auszutreiben, auskoche. Die Lösung bleibt trübe, wenn ich aber einen Luftstrom hindurchtreibe, so kann das Silber sich auf Kosten des Luftsauerstoffes oxydieren, und Sie sehen, wie die Lösung zusehends klarer wird. Dasselbe findet natürlich nur viel langsamer statt, wenn man ein Negativ längere Zeit in einer offenen Schale mit Fixiernatron stehen lässt. Der Luftsauerstoff löst sich in Fixiernatron, gelangt bis zum Silber, oxydiert dasselbe und macht es in Fixiernatron löslich.

Was speziell die Chemie des Auflösungsprozesses von Bromsilber in Fixiernatronlösung betrifft, so können wir hier wiederum das Prinzip vom beweglichen Gleichgewicht anwenden. Es ist ja schon an und für sich nahe liegend, den Auflösungsprozess von Bromsilber in Fixiernatronlösung nicht als einen einfachen Auflösungsprozess, wie etwa Zucker in Wasser, aufzufassen. Bromsilber ist in allen reinen Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Äther u. s. w., fast unlöslich; wenn es sich daher in einer wässrigen Fixiernatronlösung leicht löst, so müssen wir annehmen, dass gleichzeitig damit tiefgehende chemische Veränderungen Hand in Hand gehen. In der That liegt die Sache so: Bromsilber ist sehr schwer in Wasser löslich, nicht absolut unlöslich, wie es überhaupt keinen absolut unlöslichen Stoff giebt. In der Lösung sind, nach dem, was wir in der vorigen Vorlesung besprochen, Silberionen neben Bromionen vorhanden, und diese stehen im Gleichgewicht mit dem

überschüssigen festen Bromsilber. Wie wir seiner Zeit bei der Besprechung vom Gleichgewicht gesehen haben, können wir dadurch, dass wir die Konzentration der einzelnen Stoffe, die sich im Gleichgewicht befinden, verändern, das Gleichgewicht verschieben. Ich hatte damals als Beispiel die Reduktion von Höllenstein durch Eisenvitriol gewählt. Ich zeigte Ihnen, wie wir dadurch, dass wir die Menge des entstehenden Eisenoxyds zwangsweise verringern, indem wir das Eisenoxyd durch einen Stoff, mit dem es sich fest verbindet, fortnehmen, weitere Eisenvitriolmengen zum Umsatz mit Höllenstein zwingen; genau ebenso liegt die Sache hier. Wenn man festes Bromsilber mit reinem Wasser schüttelt, so wird Bromsilber so lange in Lösung gehen, bis es mit den daraus entstehenden Bromionen und Silberionen ins Gleichgewicht kommt. Die Lösung ist dann, wie man sagt, gesättigt. Vergrößere ich die Konzentration der Brom- oder der Silberionen, dann muss der Vorgang rückwärts gehen, es muss Bromsilber ausfallen; verringere ich aber deren Menge auf irgend eine Weise, so muss ich neues Bromsilber auflösen. In Silbersalzlösungen oder Bromsalzlösungen wird also Bromsilber weniger löslich sein, als in reinem Wasser; mehr dagegen in solchen, welche entweder das Brom- oder das Silberion in irgend welcher Weise binden oder verändern, so dass es nicht mehr als solches vorhanden ist und daher nicht mehr seine rückwirkende Kraft ausüben kann. Eine solche Verbindung ist zum Beispiel gerade das Fixiernatron. Das Silberion verbindet sich mit dem Fixiernatron zu einer neuen Verbindung, welche löslich ist. Die Menge der Silberionen nimmt also in der Lösung ab, das Gleichgewicht ist gestört, und es muss sich neues Bromsilber lösen. Die Menge der Silberionen muss also in einer Auflösung eines Silbersalzes in Fixiernatron ausserordentlich klein sein, jedenfalls

noch weit kleiner als die Menge der Silberionen in einer wässrigen Bromsilberlösung, und in der That zeigen solche Auflösungen eines Silbersalzes in Fixiernatron durchaus nicht die gewöhnlichen Reaktionen der gelösten Silbersalze, in denen reichliche Mengen von Silberionen vorhanden sind.

Zu beachten ist ferner beim Fixierprozess der Umstand, dass das Silberion mit den Bestandteilen des Fixiernatrons zwei verschiedene Verbindungen liefert, von denen die eine mit mehr Silber schwer löslich, die andere mit zweimal so wenig Silber dagegen leicht löslich ist. Setze ich hier zu einer Silberlösung — es ist Höllenstein — langsam Fixiernatronlösung hinzu, so entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der sich allerdings sehr rasch infolge von Zersetzung schwärzt. Erst bei einem Überschuss von Fixiernatron löst sich der ursprünglich entstandene Niederschlag wieder auf. Daraus folgt für die Praxis die Regel, beim Fixieren nicht mit Fixiernatron zu sparen, andernfalls in der Platte statt der leicht löslichen und infolgedessen leicht auswaschbaren Silberverbindungen nur die schwer lösliche Verbindung entsteht.

Sowohl diese schwer lösliche wie auch die leicht lösliche Verbindung zerfallen leicht unter dem Einfluss von Säuren. Setze ich hier zu unserer eben hergestellten Lösung von Silber in Fixiernatron eine Säure hinzu, so sehen Sie, wie sich die Lösung momentan trübt, und eine nähere Untersuchung ergibt, dass sich Schwefelsilber ausscheidet. Bevor wir etwas näher auf diesen Vorgang eingehen, müssen wir uns noch fragen, wie es kommt, dass Schwefelsilber nicht in Fixiernatron löslich ist, im Gegensatz zu allen übrigen Silbersalzen, selbst den schwer löslichen. Dieses hängt mit der ausserordentlich geringen Löslichkeit des Schwefelsilbers zusammen. Eine wässrige Lösung von Schwefelsilber

enthält nur ausserordentlich wenig Silberionen, viel weniger noch als eine silberhaltige Lösung von Fixiernatron. Die Verbindung des Silberions mit den Bestandteilen des Fixiernatrons ist, wie ja alle chemischen Vorgänge, nicht vollständig, sondern es bleibt immer noch ein, wenn auch äusserst geringer Teil der Silberionen als solche bestehen. Wie bei jedem chemischen Gleichgewicht wird die Menge der entstehenden Verbindung um so grösser sein, je mehr ich von den ursprünglichen Substanzen anwende. Je mehr überschüssiges Fixiernatron nach dem Umsatz vorhanden ist, also eine je konzentriertere Lösung ich von vornherein nehme, um so weniger Silberionen bleiben übrig. Diese übrigbleibende Konzentration der Silberionen ist weit geringer als die Konzentration der Silberionen in einer gesättigten Bromsilberlösung; deshalb löst sich ja das Bromsilber auf. Sie ist aber immerhin noch viel grösser als die Silberionenkonzentration in einer gesättigten Schwefelsilberlösung; deshalb löst sich Schwefelsilber nicht auf, und umgekehrt kann ich eine Lösung eines Silbersalzes in Fixiernatron dadurch fällen, dass ich Schwefelionen hineinbringe.

Wegen dieser Schwerlöslichkeit des Schwefelsilbers ist dasselbe auch eine äusserst beständige Verbindung, denn überall, wo Silberionen und Schwefelionen zusammentreffen, oder wo sich sonst Schwefelsilber bilden kann, wird es sich bilden, ausfallen und wegen seiner Schwerlöslichkeit nur einen ausserordentlich geringen Gegendruck gegen die Reaktion ausüben. Daher ist auch die Verbindung des Silberions mit dem Fixiernatron, welches Schwefel enthält, nicht beständig. Durch eine Art innere Umsetzung kann aus dieser Verbindung Schwefelsilber entstehen und entsteht auch stets mehr oder weniger rasch. Bei diesem Vorgange wird die Lösung alkalisch, und es entsteht schwefligsaures Natron.

Wir werden also nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts sagen müssen, dass ein höherer Alkaligehalt, welcher die Säure bindet, die Zersetzung der Fixiernatron-Silberverbindung hemmen, ein Säuregehalt ihn dagegen befördern wird; und in der That wissen wir, dass stark saure Lösungen ausserordentlich rasch, praktisch momentan, Schwefelsilber aus einer silberhaltigen Fixiernatronlösung fällen. Da alkalische Lösungen aus praktischen Gründen nicht gut verwendbar sind, muss man wenigstens dafür sorgen, dass sie möglichst schwach sauer sind. Dies erreicht man dadurch, dass man sie mit einer schwachen Säure ansäuert.

Ebenfalls nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts werden wir schliessen müssen, dass schwefligsaures Natron, welches ja bei der Zersetzung des Fixiernatrons entsteht, hemmend auf die Zersetzung wirken wird. Ein Ansäuern mit schwefliger Säure, welche ausserordentlich schwach ist, wird also unserem Zweck am besten entsprechen, und daher datiert auch die Verwendung des sauren, schwefligsauren Natrons als Zusatz zum Fixierbad: Es hält das Bad schwach sauer und schützt durch den Gehalt an schwefligsaurem Salz die Lösung vor Zersetzung. Das schwefligsaure Natron spielt also im Fixierbad eine ganz andere Rolle als im Entwickler.

Auch das Fixiernatron selbst ist durch Säure leicht zersetzlich. Es entsteht, wie ich Ihnen gleich zeigen werde, durch Kochen von schwefligsaurem Natron mit Schwefel. Gleichzeitig hört die ursprünglich alkalische Lösung auf, alkalisch zu sein. Durch das sozusagen Gegenteil von Alkali — durch Säure — muss der Prozess also rückgängig gemacht werden können, und in der That zersetzen Säuren das Fixiernatron wieder in schwefligsaures Natron und Schwefel. Setze ich aber von vornherein dem Fixiernatron viel schwefligsaures Natron hinzu, so hemme ich die Wirkung der Säure auf das Fixiernatron.

Ich möchte Ihnen hier an einem Versuch diesen Schutz durch schwefligsaures Natron vor Augen führen. Ich habe hier eine Fixiernatronlösung und verdünne dieselbe in dem einen Gläschen mit reinem Wasser, in dem anderen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, und setze zu beiden Gemengen hier diese Säure zu. Die Stärke des Fixiernatrons und der Säure wird so abgepasst, dass hier im Gläschen ohne schwefligsaures Natron nach ziemlich genau 30 Sekunden eine Trübung durch sich ausscheidenden Schwefel eintreten wird. In dem anderen Gläschen, wo schwefligsaures Natron der Reaktion entgegenwirkt, wird die Trübung erst viel später, vielleicht nach einer halben Stunde, eintreten, so dass wir sie heute kaum noch abwarten können. Sie sehen jetzt, wie hier in dem ersten Gläschen die blaue Trübung durch Schwefel eingetreten ist, während die andere Lösung noch vollständig klar geblieben ist.

Nur noch ganz kurz möchte ich hier die nach dem Vorangegangenen wohl eigentlich selbstverständliche Erklärung dafür geben, weshalb im allgemeinen ein angesäuertes Fixierbad einem alkalischen vorzuziehen ist. Abgesehen von anderen Umständen liegt der Vorzug darin, dass bei allen alkalischen Entwicklern die Entwicklung sofort durch Säurezusatz unterbrochen wird, weil ja, wiederum nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgewichts, alle alkalischen Entwickler in sauren Lösungen ganz unverhältnismässig viel weniger wirksam sind als in alkalischen. Man kann also die Platten unmittelbar aus dem Entwickler in das Fixierbad bringen, ohne eine Reduktion des sich lösenden Bromsilbers durch den Entwickler und damit verbundenes Schleiern befürchten zu müssen.

Auch dieses Kapitel müssen wir schon jetzt verlassen, so viel es auch noch darüber zu sprechen gäbe, und uns der nächsten Operation — dem Auswaschen

der fixierten Platten — zuwenden. Wir wollen hierbei zuerst einen viel einfacheren Fall betrachten, der aber eine vollständige Analogie beim Auswaschen der Gelatine findet. Ich habe hier in diesem Gefäss eine Lösung von Brom in Äther. Nehmen wir an, es wäre die Aufgabe gestellt, diesen Äther durch Waschen mit Wasser vom Brom zu befreien. Ich giesse eine Portion Wasser auf, und Sie sehen an der gelben Färbung, welche das Wasser annimmt, dass ein Teil des Broms aus dem Äther in das Wasser gegangen ist. Ich lasse jetzt das bromhaltige Wasser abfließen und füge eine neue Portion hinzu; wiederum geht ein Teil des Broms in das Wasser, und der Äther wird bromärmer. Sie sehen übrigens gleich aus diesem Beispiel, dass es nie gelingen kann, durch fortgesetztes Waschen mit neuen Portionen reinen Wassers den Äther vollständig bromfrei zu bekommen. Sie haben ferner vielleicht bemerkt, dass stets die wässerige Schicht angenähert gleich vielmal heller als die obere Ätherschicht gewesen ist. In der That ist das Verhältnis der Konzentration des Broms in Äther und Wasser ziemlich angenähert 1 zu 4. Schüttelt man Wasser, Äther und Brom, so wird in jedem Kubikcentimeter Äther, ganz unabhängig, wie viel Wasser, Äther und Brom man nimmt, immer viermal so viel Brom sein, als in 1 ccm Wasser.

Wir können mit Hilfe dieser Thatsache auch die Güte der Auswaschung bestimmen. Nehmen wir an, wir würden bei jedem einzelnen Auswaschen viermal so viel Wasser verwenden als wir Äther haben, dann wird insgesamt im Wasser die gleiche Menge Brom vorhanden sein wie im Äther. Nach dem ersten Auswaschen wird noch die Hälfte des ursprünglichen Broms im Äther vorhanden sein, nach dem zweiten Auswaschen die Hälfte von der Hälfte, also ein Viertel, nach dem dritten Auswaschen die Hälfte von dem Viertel, also ein Achtel u. s. w.

Wir können auch mit Hilfe dieser Überlegungen die Frage entscheiden, was günstiger ist, mit vielen kleinen Portionen oder mit einer grossen Portion Wasser auf einmal auszuwaschen. Nehmen wir an, um ein direktes Zahlenbeispiel zu haben, wir hätten 25 ccm Äther und insgesamt 1 Liter Wasser. Wenden wir zuerst das ganze Liter auf einmal an, also 40mal mehr, als Äther vorhanden ist. Da pro Kubikcentimeter im Wasser viermal weniger Brom enthalten ist als im Äther, so wird insgesamt im Wasser zehnmal mehr Brom enthalten sein als im Äther. Von der ursprünglichen Brommenge wird $\frac{1}{11}$ darin übriggeblieben sein, während $\frac{10}{11}$ ins Wasser gegangen sind. Teilen wir jetzt andererseits unser Liter Wasser in zehn Portionen, à 100 ccm, und waschen successive mit diesen Portionen aus. Bei der ersten Auswaschung bleibt die Hälfte des Broms im Äther übrig, bei der zweiten ein Viertel, bei der dritten ein Achtel u. s. w., bei der zehnten nur etwa ein Tausendstel. Die Auswaschung ist also im letzteren Falle bei weitem vollkommener; sie würde noch vollkommener werden, wenn wir unser Liter nicht in zehn, sondern in noch mehr Portionen geteilt hätten. Ganz allgemein lässt sich der Satz aussprechen, dass, wenn eine begrenzte Wassermenge zur Verfügung steht, die Auswaschung um so vollkommener ist, mit je mehr einzelnen Portionen sie vorgenommen wird. Beim Auswaschen der Gelatine, wo die Herstellung des Verteilungsgleichgewichts nicht wie hier, wo wir die beiden Flüssigkeiten schütteln konnten, sondern viel langsamer vor sich geht, treten noch weitere Komplikationen ein, die wir dann das nächste Mal betrachten wollen.



VI. Vortrag.

Meine Damen und Herren! Wir hatten das vorige Mal zum Schluss die Vorgänge beim Fixieren und Auswaschen besprochen, und ich hatte Ihnen an der Hand eines speziellen Beispiels — des Auswaschens von Brom aus einer Ätherlösung durch Wasser — gezeigt, dass man weit ökonomischer mit Wasser umgeht, wenn man möglichst häufig mit kleinen Portionen auswäscht. Am ökonomischsten würde man auswaschen, wenn man unter fortwährendem Schütteln ständig Wasser zu- und abfließen liesse.

Bei dem Auswaschen der Bromsilbergelatine-Platten tritt nun eine wesentliche Verzögerung dadurch ein, dass wir nicht die auszuwaschende Substanz mit dem Waschwasser beliebig durchschütteln, d. h. ihre Berührungsfläche beliebig gross machen können. Das Auswaschen der Gelatineplatten findet nur an der Berührungsstelle der äussersten Oberfläche mit dem Wasser statt, und in dem Masse, wie die Oberfläche an Salz verarmt, dringen neue Mengen aus dem Inneren nach. Dadurch wird der Vorgang natürlich ganz bedeutend verlangsamt, da das Hindurchwandern des Salzes durch die feuchte Gelatine nur mit sehr geringer Geschwindigkeit erfolgt. Das Gleichgewicht zwischen der Silberlösung in der Gelatine einerseits und dem Waschwasser anderseits stellt sich mithin nicht wie beim Äther-Wasser-

gemenge in ein paar Sekunden her, sondern je nach der Dicke der Gelatineschicht in ca. 5 bis 15 Minuten.

Ich möchte Ihnen hier an ein paar Beispielen zeigen, wie viel langsamer Vorgänge verlaufen, wenn die Bestandteile durch Gelatine hindurch zu einander gelangen müssen. Hier in diesem Glas habe ich eine gelbe Farbstofflösung. Setze ich etwas Säure hinzu und schüttle um, so ändert sich die Farbe sofort in Rot; der Vorgang ist also an und für sich momentan. Hier in diesem Rohr habe ich denselben gelben Farbstoff in einer Gelatinegallerte. Ich giesse die Säurelösung darüber, die oberste Schicht der Gelatine wird sofort rot gefärbt, aber ins Innere dringt die rote Färbung nur ganz allmählich hinein, in dem Masse, wie sich die Säure in der Gelatine verbreitet. Auch färbt sich die darüberstehende Säure nur ganz langsam rot, weil auch der rote Farbstoff nur äusserst langsam aus der Gelatine in die Säure hinausgelangt. Ich reiche Ihnen das Gläschen herum; und Sie werden sich überzeugen, wie am Schlusse der Vorlesung, also nach etwa einer Stunde, die rot gefärbte Schicht kaum $1,2$ cm betragen wird; soweit ist dann die Säure erst hineingedrungen.

Es giebt indes ein Mittel, den Vorgang zu beschleunigen. Ich will Ihnen gleich hier einen Versuch zusammenstellen, und während die Gläschen cirkulieren, in kurzen Worten die Beschreibung und Erklärung zu geben versuchen. Nimmt man als Waschwasser nicht reines Wasser, sondern eine möglichst konzentrierte Lösung irgend eines Salzes, welches natürlich auf die Gelatine und das Fixiernatron-Silbersalz nicht wirken darf, so erfolgt die Auswaschung bedeutend rascher. Hier in diesen beiden Gläschen habe ich wiederum gelbgefärbte Gelatine. Auf die eine giesse ich reines Wasser, auf die andere eine starke Lösung von Kochsalz. Sie werden sich bald überzeugen können, dass die Koch-

salzlösung sich viel schneller gelb färbt als das reine Wasser. Gleichzeitig werden Sie aber bemerken, dass die Gelatine unter der Kochsalzlösung zusammenschrumpft. Um dieses Schrumpfen deutlich sichtbar zu machen, klebe ich eine Papiermarke an die Stelle, wo der obere Rand der Gelatine sich im Anfang befand. Am Schlusse der Vorlesung wird die Gelatine zurückgewichen sein, sie wird einen kleineren Raum als früher einnehmen.

Was die Erklärung dieser Erscheinung betrifft, so läuft sie darauf hinaus, dass manche Stoffe eine grosse Anziehungskraft auf Wasser ausüben. Sie wissen z. B., dass starker Alkohol allmählich wässerig wird, ferner, dass verschiedene Salze — z. B. ungereinigtes Kochsalz — beim Stehen in der Luft zerfliessen: Sie ziehen die Feuchtigkeit der Luft an. Bringt man ein solches Salz auf wasserhaltige Gelatine, so zieht es das Wasser aus derselben und presst sie zusammen. Die Gelatine wird also mehr oder weniger wie ein Schwamm zusammengepresst und giebt die in ihr enthaltene Flüssigkeit mit-samt dem darin gelösten Stoffe ab. Natürlich könnte man Alkohol zum Wasserentziehen der fixierten Bromsilbergelatine nicht verwenden, weil das Silber-Fixiernatronsalz in Alkohol nicht löslich ist. Wir wenden deshalb am besten eine recht starke Salzlösung an, welche ebenfalls wasserentziehend wirkt, und das Resultat ist dann ein beschleunigtes Auswaschen. Soviel über diese Erscheinung.

Bevor wir zur Besprechung der eigentlichen Verstärkungsvorgänge übergehen, müssen wir uns darüber klar werden, was wir mit diesen Operationen erreichen, worauf es uns dabei ankommt, d. h. welche Eigenschaften des Negativs wir durch Verstärken und Abschwächen ändern.

Bei der Besprechung der Wirkungsweise des Lichtes hatte ich Ihnen das Gesetz mitgeteilt, wonach gleiche

Schwärzungen durch gleiche Lichtmengen verursacht werden. Es muss also bei der Untersuchung eines brauchbaren Positivs jede Stelle desselben von einer ganz bestimmten Lichtmenge getroffen werden, einerlei, ob starkes Licht kurze Zeit, oder schwaches Licht entsprechend längere Zeit wirkt. Nehmen wir z. B. an, das Licht wäre an dem einen Tage zweimal so stark als an dem andern, dann muss das ganze Negativ, d. h. jede Stelle desselben, zweimal länger kopiert werden: Die auf das Positivpapier wirkenden Lichtstärken sind alle zweimal schwächer geworden, das Verhältnis der Lichtstärken, welche in jedem Moment an den einzelnen Stellen das Papier treffen, hat sich also nicht geändert, und da in beiden Fällen das gleiche Positiv resultiert, so kann man daraus schliessen, dass für den Charakter des Positivs das Verhältnis der an den verschiedenen Stellen des Negativs durchgelassenen Lichtstärken massgebend ist.

Von welchen Umständen nun dieses Verhältnis der Stärke des durchgelassenen Lichtes abhängt, wird sich am besten an einem möglichst einfachen Falle feststellen lassen. Wir nehmen als lichtverschluckenden Stoff Seidenpapier. Durch Versuche ist gefunden worden, dass eine Lage Seidenpapier immer circa $\frac{2}{3}$ des darauffallenden Lichtes durchlässt. Nehmen wir zwei Lagen, so wird die zweite Lage wiederum bloss $\frac{2}{3}$ von dem auf sie fallenden Lichte durchlassen, also $\frac{2}{3}$ von den $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Lichtes, welches von der ersten Lage durchgelassen wurde, im ganzen wird das Licht also durch zwei Lagen Seidenpapier auf $\frac{4}{9}$ seiner ursprünglichen Stärke abgeschwächt. So wird von jeder neuen Lage immer wieder bloss $\frac{2}{3}$ des Lichtes durchgelassen, welches von allen vorangegangenen Schichten nicht verschluckt worden ist. Nehmen wir statt Seidenpapier etwa eben so dickes Schreibpapier, so wird eine Lage

bloss noch circa $\frac{1}{4}$ des darauf fallenden Lichtes durchlassen, eine zweite Lage würde nur $\frac{1}{4}$ von diesem Viertel durchlassen, also nur $\frac{1}{16}$ des ursprünglichen Lichtes, eine dritte Lage würde das Licht schon auf $\frac{1}{64}$ der ursprünglichen Stärke herunterbringen u. s. w. Wir können uns also folgende Tabelle zusammenstellen:

Bruchteil des ursprünglichen Lichtes, welches noch durchgelassen wird von

1 Lage Seidenpapier	$\frac{2}{3}$,	1 Lage Schreibpapier	$\frac{1}{4}$,
2 Lagen	" $\frac{4}{9}$,	2 Lagen	" $\frac{1}{16}$,
3 "	" $\frac{8}{27}$,	3 "	" $\frac{1}{64}$,
4 "	" $\frac{16}{81}$	4 "	" $\frac{1}{256}$
u. s. w.		u. s. w.	

Sie ersehen aus dieser Tabelle, dass gleiche Mengen verschiedener Stoffe das Licht in sehr verschiedenem Masse abschwächen. Sie ersehen ferner, dass die doppelte oder dreifache Menge eines lichtverschluckenden Stoffes keineswegs doppelt oder dreimal so viel Licht verschluckt, wie man eventuell annehmen könnte. Endlich sehen Sie, dass gleiche Unterschiede der lichtverschluckenden Mengen gleichen Verhältnissen der Stärke des durchgelassenen Lichtes entsprechen. Zu diesem letzteren Resultat waren wir schon bei der Besprechung der Entwicklungsvorgänge gelangt.

Ich lege Ihnen hier zwei künstliche Negative und die damit hergestellten Kopieen vor. Das eine Negativ hat an der dünnsten Stelle zwei, an der dichtesten Stelle drei Lagen Seidenpapier, das andere entsprechend fünf und sechs gehabt. Bei beiden Negativen ist das Verhältnis der Lichtstärken an der dünnsten und dichtesten Stelle dasselbe, nämlich $\frac{2}{3}$ zu 1, da bei beiden die Lichter und Schatten sich um eine Lage Seidenpapier unterscheiden. Es resultieren in der That identische Positive, wie Sie sich an den Proben, die ich Ihnen

vorgelegt habe, überzeugen können. Natürlich musste das eine Bild bedeutend ($\frac{27}{8}$) länger kopiert werden als das andere.

Hätte ich in dem ersten Negativ das Seidenpapier durch Schreibpapier ersetzt, also zwei und drei Lagen Schreibpapier genommen, so wäre das Verhältnis der Lichtstärke — wie Sie sich aus der Tabelle überzeugen können — von $\frac{2}{3}$ zu 1 auf $\frac{1}{4}$ zu 1, also rund um das Dreifache gewachsen. Das Schreibpapiernegativ giebt ein bedeutend kontrastreicheres Positiv, wie Sie sich hier an dieser Probe überzeugen können. Die Platte ist also infolge des Ersatzes von Seidenpapier durch die entsprechende Dicke Schreibpapier verstärkt worden. Es laufen in der That alle Verstärkungsmethoden darauf hinaus, dass durch chemische Umsetzungen an Stelle des ursprünglichen Silbers andere, stark lichtverschluckende Stoffe gesetzt werden, oder aber, dass man an das Silber noch fernere Silbermengen anlagert. In beiden Fällen bleibt das Verhältnis, in welchem die Menge des lichtverschluckenden Stoffes an den einzelnen Stellen steht, unverändert. Es ändert sich aber, nach dem vorhin Gesagten, das Stärkeverhältnis des durchgegangenen Lichtes.

Anders verhält sich die Sache beim Abschwächen. Von unserem Seidenpapiernegativ mit zwei und drei Lagen können wir ruhig eine oder zwei Lagen wegnehmen, ohne dass sich das Positiv ändern würde, denn immer bleibt der ursprüngliche Unterschied von einer Lage bestehen. Durch ein solch gleichförmiges Fortnehmen des Silbers an allen Stellen des Negativs kann das Abschwächen erreicht werden. Der Charakter des Positivs wird in diesem Falle nicht wesentlich verändert, wohl aber die Kopierdauer, denn diese hängt in erster Linie von der Durchsichtigkeit der dünnsten Stellen des Negativs (der Schatten) ab.

Häufig wird es auch erwünscht sein, zu starke Kontraste zu mildern. In diesem Falle werden wir am besten unser Silber in einen anderen, lichtdurchlässigeren Stoff verwandeln oder in gleichem Verhältnis an allen Stellen die Silbermenge verringern.

Alle diese Überlegungen über das Ändern des Charakters des Negativs durch Verstärken und Abschwächen haben natürlich nur angenähert Gültigkeit, immerhin werden sie aber dazu dienen können, die notwendigen Fingerzeige zu geben.

Was die chemischen Vorgänge beim Verstärken und Abschwächen betrifft, so muss man gestehen, dass hier — trotzdem es alltäglich ausgeführte Operationen sind — noch manches Dunkel obwaltet. Der am häufigsten verwendete Verstärkungsprozess mit Sublimat beruht wahrscheinlich auf folgendem Vorgang: Sublimat ist Doppelchlorquecksilber. Beim Zusammentreffen mit metallischem Silber giebt es demselben die Hälfte seines Chlors ab und verwandelt sich in Halbchlorquecksilber, Kalomel genannt, welches ein fast unlösliches weisses Pulver ist. Das Silber wird dabei zunächst in Halbchlorsilber, dann in Chlorsilber verwandelt, welches letztere sich mit Kalomel zu einem weissen Körper verbindet. Nach dem „Bleichen“ enthält also das Negativ an Stelle des Silbers überall die entsprechende Menge dieser Verbindung.

Um nun das weisse Negativ wieder in ein dunkles zu verwandeln, kann man auf verschiedene Weise vorgehen. Durch Behandeln mit Ätzammoniaklösung wird die weisse Verbindung von Chlorsilber und Kalomel in einen schwarzen Körper (von noch nicht genau festgestellter Zusammensetzung) verwandelt. Wahrscheinlich wird bei längerer Einwirkung von Ammoniak aus diesem Körper das Chlorsilber wieder herausgelöst. Jedenfalls ist der schwarze Körper recht unbeständig,

weshalb auch die derartig verstärkten Negative leicht fleckig werden.

Wir können ferner die Verbindung von Chlorsilber und Kalomel reduzieren, wodurch daraus eine Verbindung von metallischem Quecksilber mit metallischem Silber entsteht. Solche Verbindungen von Metallen mit Quecksilber werden Amalgame genannt; es entsteht also in unserem Falle Silberamalgam. Zur Reduktion kann jeder beliebige Entwickler benutzt werden, aber auch schwefligsaures Natron allein (welches ja ebenfalls ein Reduktionsmittel ist).

Interessant ist, dass Chlorsilber für sich nur langsam und wahrscheinlich unvollständig durch schwefligsaures Natron zu Silber reduziert wird; viel leichter aber in Gegenwart von metallischem Quecksilber. Es ist dieses aus dem Satz vom beweglichen Gleichgewicht erklärlich: Wir haben ja das metallische Silber sozusagen durch Quecksilber verdünnt, sein Potential vermindert, mithin seine rückwirkende Kraft abgeschwächt.

Am leichtesten verständlich ist wohl die Verstärkungsmethode mit einer übersättigten Lösung von metallischem Silber. Ein Gemenge von Silbersalzlösung und Reduktionsmittel kann metallisches Silber ausscheiden. Wie wir ja schon besprochen haben, wird die Ausscheidung begünstigt durch schon vorhandenes metallisches Silber. Wählt man die Lösungen so schwach, dass sich freiwillig kein Silber, oder wenigstens nur äusserst langsam, ausscheidet, so wird eine solche an Silber übersättigte Lösung nur an den Stellen Silber ausscheiden, wo schon welches vorhanden ist, und zwar nach Massgabe der schon vorhandenen Menge genau so, wie wir es beim Entwickeln gesehen haben. Es ist dies in der That eine richtige Entwicklung. Bringen wir etwa eine belichtete Platte vor dem Entwickeln direkt in das Fixierbad, so wird aus dem Halbbromsilber metallisches Silber

gebildet, und es resultiert eine für das Auge absolut glasklare Platte, die trotzdem in Gestalt der minimalen Silbermengen das ganze Bild in sich trägt. Eine derartige Platte giebt im oben erwähnten Gemenge von Silbersalz und Reduktionsmittel ganz allmählich ein brauchbares Negativ.

Die Abschwächungsvorgänge laufen alle darauf hinaus, dass man das metallische Silber des Negativs in den Ionenzustand überführt, etwa in Chlor-Bromsilber u. s. w. verwandelt, also oxydiert, und dann dieses Silbersalz in einem geeigneten Lösungsmittel — meist Fixiernatron, manchmal auch Cyankalium — auflöst. Häufig werden auch beide Prozesse gleichzeitig angewendet, so dass man das Lösungsmittel mit dem Oxydationsmittel gleichzeitig auf Silber wirken lässt. In diesem Fall findet ein gleichmässiges Abnehmen des Silbers an allen Stellen zugleich statt. Man kann aber auch das Negativ in Sublimatlösung (oder noch besser Bromkupferlösung) bleichen und dann mit einem beliebigen Entwickler bis zum gewünschten Grade entwickeln. Bei dieser Behandlung kann man natürlich den Kontrastreichtum des Negativs beliebig ändern (verstärken, aber auch abschwächen), da man die Entwicklung in jedem Moment unterbrechen kann.

In nahem Zusammenhang mit den Verstärkungsvorgängen stehen die chemischen Umsetzungen beim Tönen. Sie bezwecken, das Silber, aus dem das Positivbild zum Teil besteht, durch andere, angenehmer gefärbte und luftbeständigere Stoffe zu ersetzen. Am häufigsten wird das Silber durch Gold ersetzt. Bringt man metallisches Silber in eine Chlorgoldlösung, so reduziert das Silber die Goldsalzlösung zu metallischem Gold, während es sich selbst in Chlorsilber verwandelt, ganz ähnlich wie metallisches Kupfer eine Silbersalzlösung reduziert. Das Gold scheidet sich dabei sehr

fein verteilt mit violetter bis blauer Farbe aus. Man kann übrigens auch auf anderem Wege ein ganz ebenso gefärbtes, fein verteiltes Gold herstellen, wie Sie hier an diesen Proben sehen können.

Wenn die Kopieen den gewünschten Farbenton erreicht haben, werden sie in eine Fixiernatronlösung gebracht. Sie werden hierbei zuerst braun und nehmen dann allmählich wieder die beim Vergolden erreichte Farbennüance an. Dieser Vorgang beruht wahrscheinlich darauf, dass beim Behandeln mit Chlorgoldlösung das Silber nicht bloss in Chlorsilber, sondern zum Teil jedenfalls auch in Halbchlorsilber verwandelt wird. Auch vom Kopieren selbst her befindet sich im Fixiernatron eine gewisse Menge Halbchlorsilber. Andererseits verbindet sich Chlorgold mit Silbersalzen zu einer schwer löslichen Verbindung. Diese Verbindung entsteht an allen den Stellen, wo das metallische Silber vom Chlorgold in Chlorsilber und Halbchlorsilber verwandelt wird. Beim Hineinbringen in die Fixiernatronlösung zerfällt das Halbchlorsilber ja in Chlorsilber, welches sich in Fixiernatronlösung löst, und gelbbraunes metallisches Silber. Dieses ist das Zurückgehen.

Gleichzeitig ist aber auch die Verbindung von Chlorgold und Chlorsilber in ihre Bestandteile zerfallen, welche sich im Fixiernatron lösen. Das metallische Silber wirkt auf die Lösung ein und scheidet wieder Gold aus; dieses ist die Wiederherstellung der Farbe. Vereinigt man das Tönen und das Fixieren, verwendet also sogen. Tonfixierbäder, so verlaufen beide Vorgänge gleichzeitig. Es muss übrigens hier das Gleiche wie bei den Verstärkungsvorgängen gesagt werden: Eine vollständige Aufklärung der chemischen Umsetzungen steht noch aus.

Ebenfalls noch wenig aufgeklärt ist der chemische Vorgang, welcher beim „Reifen“ der Tonbäder statt-

findet. Es wird Ihnen bekannt sein, dass ein frisch hergestelltes Goldbad schlechter tont als eines, das längere Zeit gestanden hat. Wahrscheinlich handelt es sich um eine beginnende Reduktion des Chlorgolds. Das gewöhnlich verwendete Goldsalz ist dreifach Chlorgold; seine Lösung wird beim Stehen durch Staub, die kleinen Lebewesen, die in jedem Wasser vorhanden sind u. s. w., wahrscheinlich zu zweifach Chlorgold reduziert. Zweifach Chlorgold ist nun eine sehr unbeständige Verbindung, welche sich leicht zu metallischem Gold reduzieren lässt.

Zu erwähnen ist beim Tonprozess noch die Tatsache, dass auskopierte Bilder sich viel leichter tonen lassen als entwickelte. Die ersteren enthalten das Silber in viel feiner verteilter Form. Es ist nun eine ganz allgemeine Erscheinung, dass ein Stoff ein um so grösseres Bestreben zu verschwinden, chemisch zu wirken, besitzt, je feiner er verteilt ist. Das fein verteilte violette Silber der auskopierten Bilder ist demnach ein stärkeres Reduktionsmittel, als das viel grobkörnigere schwarze und graue der entwickelten.

Hier habe ich einen Versuch vorbereitet, der Ihnen eine Vorstellung davon geben soll, wie unter sonst gleichen Umständen ein kleiner Körper das grössere Bestreben zu verschwinden hat, im Vergleich zum grösseren. Ich blase an den Enden dieses Rohres (Fig. 4) zwei Seifenblasen auf und verbinde sie miteinander. Sie sehen alsbald, wie die kleinere Blase immer kleiner und kleiner wird, immer mehr verschwindet und wie sie dabei die grössere aufbläst. Dieses Beispiel mag auf den ersten Blick nur wenig Zusammenhang mit dem Falle: Violettes schwarzes Silber, haben, eine nähere Untersuchung, die für uns indes zu abseits vom Wege liegt, würde aber ergeben, dass sowohl bei dem Silber, wie bei den Seifenblasen dieselbe Kraft — die

Oberflächenspannung — die Ursache des Unterschiedes ist.

Wir wenden uns nun zum Schluss noch rasch der Besprechung der Bestrebungen und Versuche zu, die jetzigen photographischen Verfahren zu verbessern. Ein Hauptnachteil der jetzigen Photographie mit Bromsilbergelatine besteht bekanntlich darin, dass sie sözusagen eine Photographie mit blauen Strahlen ist. Wie ich bereits er-

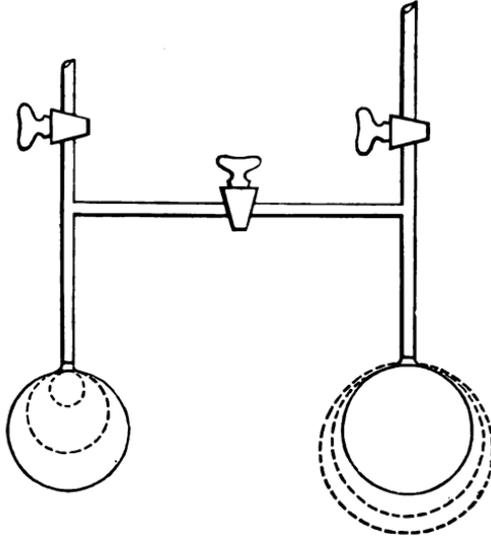


Fig. 4.

wähnt habe, ist eine Bromsilbergelatine-Platte wesentlich nur für blaue Strahlen empfindlich und giebt in ihren Abstufungen von Hell und Dunkel auch nur die verschiedene Helligkeit dieser blauen Strahlen wieder. Die anderen Farben wirken weniger oder fast gar nicht. Sie wissen ja alle, dass ein dunkles Blau in der Photographie heller erscheint, als ein helles Rot. Schon lange war man bestrebt, diesem Übelstand zu begegnen, und wir verdanken Vogel die ersten gelungenen Versuche in dieser Richtung. Das Prinzip, eine unserem

Auge entsprechende Abstufung von Hell und Dunkel auch auf der Platte zu erhalten, beruht in letzter Instanz auf der Verwendung des Prinzips, dass Licht nur von der Farbe chemisch wirksam sein kann, welche auch von dem lichtempfindlichen Stoffe absorbiert wird. Wir müssten also das gewöhnliche Bromsilber, welches nur Blau absorbiert, durch andere lichtempfindliche Stoffe ersetzen, welche für Rot, Gelb und Grün empfindlich sind. Nun giebt es eine ganze Reihe von künstlichen und natürlichen Farbstoffen, welche verschieden gefärbte Silberverbindungen geben, die zum Teil lichtempfindlich sind. Nehmen wir an, wir hätten einen solchen lichtempfindlichen roten, silberhaltigen Stoff hergestellt; da er rot aussieht, also rotes Licht durchlässt, so wird er alle anderen Farben, ausser Rot, absorbieren; und in der That giebt es eine ganze Reihe roter Silberverbindungen, welche, ausser für Blau, auch für Gelb und Grün empfindlich sind. Ich möchte hier noch einmal betonen, worauf ich schon hingewiesen habe, dass eine derartige rote Silberverbindung nicht unbedingt lichtempfindlich zu sein braucht, wenn sie es aber ist, so wird sie speziell für Grün und Gelb lichtempfindlich sein.

Damit sie lichtempfindlich ist, scheint das erste Erfordernis zu sein, wenigstens für alle Stoffe, die bisher angewendet worden sind, dass der betreffende Zusatzstoff ein Reduktionsmittel ist, d. h. im stande ist, Silberionen zu metallischem Silber zu reduzieren.

Ausser von der Verwendung derartiger direkter Silberverbindungen, macht man auch von der Thatsache Gebrauch, dass Bromsilber, wie so viele andere feste Stoffe, Farbstoffe löst, so dass, wenn man eine Farbstofflösung mit Bromsilber schüttelt, das Bromsilber sich stärker färbt, als die darüber stehende Lösung. Ich brauche nur an das Verhalten von fein verteilter Kohle, etwa Tierkohle, zu erinnern, welche ebenfalls im stande

ist, aus gefärbten Lösungen den Farbstoff auf sich zusammenzuziehen. Ist der betreffende Farbstoff gleichzeitig ein Reduktionsmittel, so wird er die Zersetzung des Bromsilbers in Halbbromsilber und Brom befördern, da er ja als Reduktionsmittel sich mit dem Brom verbinden kann. Es ist nun eine ganz allgemeine Erscheinung, dass freiwillige Vorgänge, bei denen gefärbte Stoffe beteiligt sind, im Lichte rascher vor sich gehen, als im Dunkeln. Auch die Reduktion des Bromsilbers durch das gefärbte Reduktionsmittel wird natürlich durch Licht beschleunigt, und zwar sowohl durch das Licht, welches vom Bromsilber verschluckt wird, als auch von dem, welches vom gefärbten Reduktionsmittel verschluckt wird.

Selbstverständlich erhält man mit allen diesen Verfahren nur Positive, welche die Abstufungen von Hell und Dunkel in derselben Art wiedergeben, wie sie unserem Auge erscheinen, noch nicht aber die Farben selbst. Zur Lösung dieser letzteren Aufgabe — der Photographie in natürlichen Farben — liegen indes zur Zeit schon drei sehr beachtenswerte Anläufe vor: Das sogen. Dreifarbenverfahren, das Lippmannsche und endlich als jüngstes das Wienersche. Nur letzteres wollen wir kurz besprechen, da die anderen beiden zu wenig Interesse vom chemischen Standpunkt bieten. Das Dreifarbenverfahren kommt für uns nur insofern in Betracht, als es gewöhnlich von den Veränderungen Gebrauch macht, welche Chromatgelatine, d. h. Gelatine, welche in Lösungen chromsaurer Salze gebadet und dann getrocknet worden ist, im Lichte erleidet. Durch Belichten gewinnt sie nämlich eine Reihe von neuen Eigenschaften, die in mannigfacher Weise verwendet werden können: Sie wird unlöslich, hält Farbstoffe fest, nimmt Druckerschwärze an, wird weniger quellbar u. a. Es handelt sich hier um einen Vorgang, der durch Licht

nur beschleunigt wird, denn auch im Dunkeln wird Chromatgelatine ziemlich rasch unlöslich u. s. w. Diese Änderungen beruhen darauf, dass Gelatine von den chromsauren Salzen — welche starke Oxydationsmittel sind — oxydiert wird. Ob die oxydierte Gelatine für sich schwer löslich ist, wie wir es bei der Erklärung der Solarisation annahmen, oder ob sie sich mit dem „chromsauren Chromoxyd“ verbindet und dadurch ihre neuen Eigenschaften gewinnt, ist mit Sicherheit nicht entschieden. Wahrscheinlich findet beides statt.

Kehren wir jetzt zur Wienerschen Farbenphotographie zurück. Es wird Ihnen bekannt sein, dass man sich jede Farbe aus den Farben Rot, Blau und Gelb zusammengestellt denken kann. Stellen Sie sich vor, wir hätten drei unechte, d. h. im Licht verbleichende Farbstoffe, einen blauen, einen roten und einen gelben. Der rote Farbstoff, der ja rotes Licht durchlässt und nicht verschluckt, wird infolgedessen natürlich vom roten Licht nicht verändert werden, wohl aber vom blauen und gelben; ebenso wird der gelbe Farbstoff vom blauen und roten Licht, nicht aber vom gelben ausgebleicht werden. Streichen wir ein Gemenge von drei Farben, welches natürlich nahezu schwarz aussehen wird, da es alle Farben verschluckt, auf eine weisse Unterlage und setzen dann dieses Papier unter einem blauen, roten und gelben Glase dem Licht aus: Das rote Glas lässt nur rote Strahlen durch; diese werden den blauen und gelben Farbstoff bleichen, nicht aber den roten. Die schwarze Farbe wird also unter rotem Glas in Rot übergehen, unter dem blauen Glase dagegen werden der rote und gelbe Farbstoff gebleicht und nur der blaue übrig bleiben, und unter dem gelben Glase wird das Gemisch gelb. Sie sehen also, dass wir in der That in einem solchen Gemenge alle Erfordernisse haben, um von einem farbigen Diapositiv eine Farbenkopie zu

erhalten. Vorbedingung ist natürlich, dass die drei Farbstoffe angenähert gleich rasch bleichen; und es ist in der That bereits gelungen, drei solche Farbstoffe ausfindig zu machen, und die damit erhaltenen Resultate laden zu weiteren Versuchen ein. Dieses Verfahren ist allerdings erst drei Jahre alt, aber es lässt sich voraussehen, dass, wenn es gelingen sollte, durch Einführung von Auslösungserscheinungen diesen Vorgang ebenso vielmal empfindlich zu machen, wie der Bromsilberprozess mit Entwicklung empfindlicher ist als die direkten Kopierprozesse, dass damit ein ganz bedeutender Fortschritt auf dem Gebiete der Farbenphotographie zu verzeichnen wäre.

Noch manches liesse sich über die Aufgaben und Ziele der Photographie sprechen, wir müssen uns aber auf das Gesagte beschränken und wollen jetzt kurz — viel kürzer als es in meiner ursprünglichen Absicht lag — die Aufgaben der Photochemie im allgemeinen besprechen. Ich habe Sie schon in der ersten Vorlesung darauf aufmerksam gemacht, wie verschwindend klein der Teil der möglichen photochemischen Prozesse ist, die bis jetzt wirklich in Verwendung kommen, und wie unglaublich speziell die Anwendung dieser Prozesse ist. Sie wissen ja, dass die gesamte Kohle auf unserem Erdboden einem photochemischen Vorgang: dem Pflanzenwachstum unter dem Einflusse des Lichtes, ihren Ursprung verdankt, und was die Technik ohne Kohle wäre, das können Sie sich ja leicht vorstellen. Und dennoch kommt auch hier nur ein einziger, ganz bestimmter photochemischer Vorgang, der sich in dem grünen Farbstoff der Pflanzen abspielt, auf dem das Pflanzenwachstum begründet ist, in Frage. Nur ganz bestimmte rote und gelbe Strahlen sind wirksam. Sollte es uns nicht gelingen, auch andere Strahlengattungen und andere chemische Vorgänge nutzbar zu machen? Sicherlich ja, und schon jetzt lässt sich voraussagen, dass nur die

sogenannten umkehrbaren lichtchemischen Vorgänge heranzuziehen sein werden. Bei den Vorgängen, wo Licht nur sozusagen schmierend wirkt, nur einen an und für sich schon freiwillig verlaufenden Vorgang beschleunigt, bei diesen Vorgängen gewinnen wir im besten Falle nur Zeit, nie aber direkt Kraft. Bei den umkehrbaren photochemischen Vorgängen dagegen, wo das Licht eine Spannung erzeugt, das Uhrwerk sozusagen aufzieht, nur bei diesen haben wir eine direkte Verwandlung der Kraft des Lichtes in andere Formen der Kraft — etwa chemische — die wir dann wiederum nach Belieben uns nutzbar machen können. Dass die nutzbare Kraft des Sonnenlichtes nicht klein ist, geht daraus hervor, dass, wenn es uns gelänge, sämtliche von der Sonne zu uns gelangende Kraft in für uns nutzbare Arbeit zu verwandeln, wir von jedem Quadratmeter dauernd rund eine Pferdekraft erhalten könnten. Eine Andeutung, wie auf künstlichem Wege die Kraft der Sonnenstrahlung ausgiebig nutzbar gemacht werden könnte, liegt in den sogenannten photoelektrischen Vorgängen vor.

Bedeckt man zwei Platinplatten mit Bromsilber, taucht sie beide in eine Bromkaliumlösung, und belichtet die eine, während man die andere im Dunkeln lässt, so zeigen die beiden Platten einen elektrischen Spannungsunterschied. Würde man sie durch einen Draht verbinden, so würde man in demselben so lange einen Strom erhalten, als das Licht noch wirkt und solange noch unverbrauchtes Bromsilber auf den Platten vorhanden ist. Belichtet man, nachdem das Bromsilber der einen Platte verbraucht ist, die andere Platte, so wird hier das Bromsilber zersetzt, der Strom geht in der umgekehrten Richtung, während an der anderen wieder die ursprüngliche Menge Bromsilber entsteht. Durch abwechselndes Belichten der einen und der anderen

