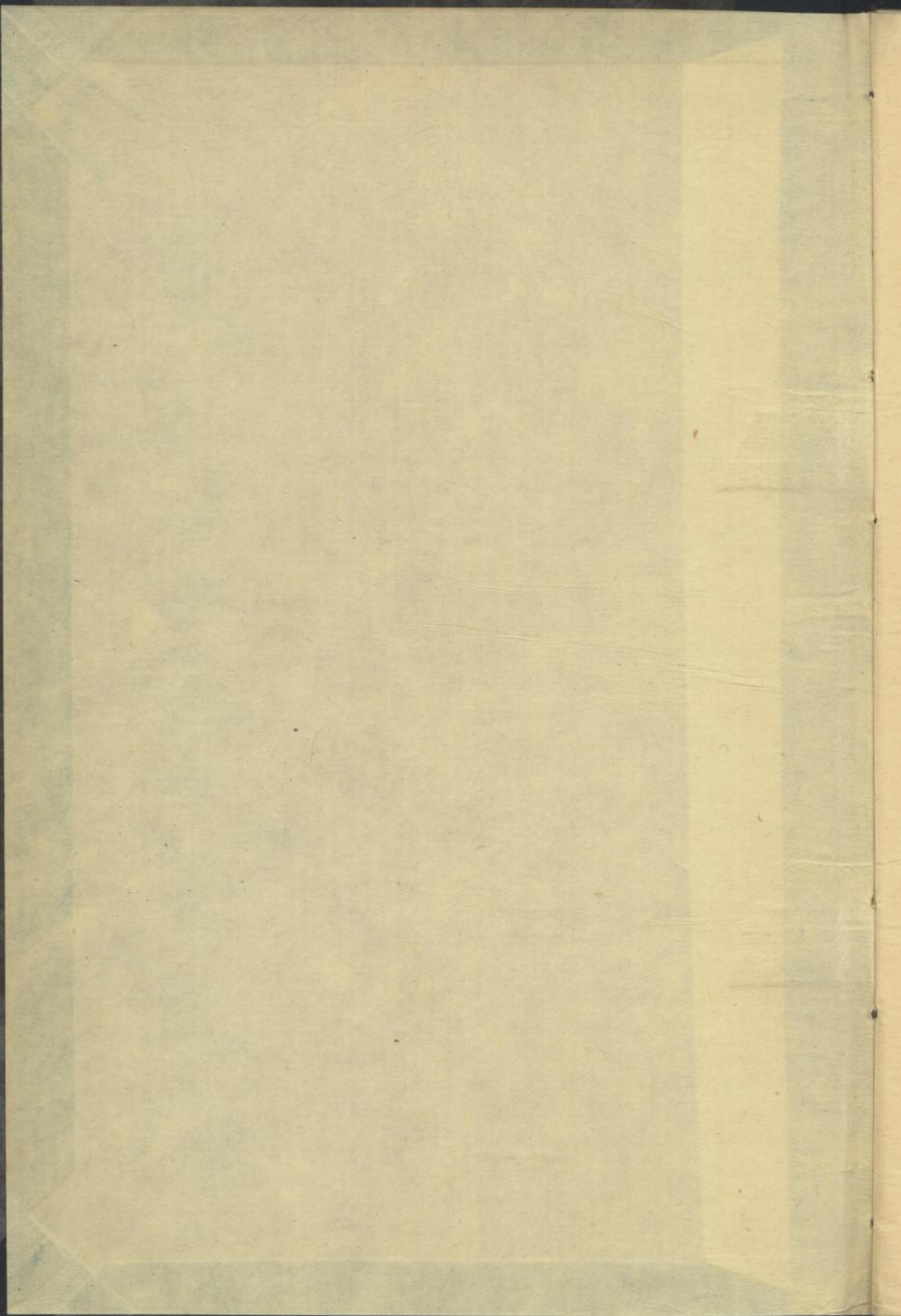


Art. plast.

2591 P



Encyklopädie der Photographie.

Heft 83.

**Das latente Lichtbild,
seine Entstehung und Entwicklung.**

Von

Dr. M. Andresen.

Mit 4 in den Text gedruckten Abbildungen.



Halle (Saale).

Verlag von Wilhelm Knapp.

1913.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale).

Von der **Encyklopädie der Photographie** sind bisher die nachstehenden Hefte erschienen:

1. **Der Schutz des Urheberrechtes an Photographien.** Von L. Sehrank. Mk. 2.
2. **Die Photographie in natürlichen Farben.** Von E. Valenta. 2. Aufl. Mk. 6, gebdn. Mk. 6,60.
3. **Die Kollodium-Emulsion.** Von A. Freiherrn von Hübl. Mk. 5.
4. **Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie.** Von Prof. A. Lainer. Mk. 2.
5. **Die Photographie auf Forschungsreisen und die Wolkenphotographie.** Von Dr. R. Neuhauss. Mk. 1.
6. **Die Photo-Galvanographie.** Von Direktor O. Volkmer. Mk. 6.
7. **Die Misserfolge in der Photographie.** Von H. Müller. I. Teil: **Negativ-Verfahren.** 3. Aufl. Mk. 2.
8. **Anleitung zur Mikrophotographie.** Von Dr. R. Neuhauss. 2. Aufl. Mk. 1.
9. **Die Misserfolge in der Photographie.** Von H. Müller. II. Teil: **Positiv-Verfahren.** 3. Aufl. Mk. 2.
10. **Die Stereoskopie und das Stereoskop in Theorie und Praxis.** Von Prof. Dr. F. Stolze. 2. Aufl. Mk. 5.
11. **Die Photolithographie.** Von Vize-Direktor Gg. Fritz. Mk. 8.
12. **Die photographische Aufnahme von Unsichtbarem.** Von Direktor O. Volkmer. Mk. 2,40.
13. **Der Platindruck.** Von A. Freiherrn von Hübl. 2. Aufl. Mk. 4.
14. **Die gerichtliche Photographie.** Von Alph. Bertillon. Mk. 4.
15. **Anleitung zur Verarbeitung photographischer Rückstände sowie zur Erzeugung und Prüfung photographischer Gold-, Silber- und Platinsalze.** Von Prof. A. Lainer. Mk. 3.
16. **Die Photo-Gravüre zur Herstellung von Tiefdruckplatten in Kupfer, Zink und Stein etc.** Von Direktor O. Volkmer. Mk. 8.
17. **Handbuch des Vergrösserns auf Papieren und Platten.** Von Prof. Dr. F. Stolze. 3. Aufl. Herausgegeben von A. Streissler. Mk. 6, in Ganzleinenband Mk. 6,60.
18. **Der Silberdruck auf Salzpapier.** Von A. Freiherrn von Hübl. Mk. 3.
19. **Die Anwendung der Photographie zu militärischen Zwecken.** Von M. Kieselring. Mk. 3.
20. **Die Behandlung der für den Auskopierprozess bestimmten Emulsionspapiere.** Von Ed. Valenta. Mk. 6.
21. **Die photographische Retusche mit besonderer Berücksichtigung der modernen chemischen, mechanischen und optischen Hilfsmittel.** Von G. Mercator. 2. Aufl. Mk. 2,50.
22. **Die Anwendung der Photographie in der praktischen Messkunst.** Von Prof. Ed. Doležal. Mk. 3.
23. **Der Halbtonprozess.** Von J. Verfasser. Autorisierte Uebersetzung aus dem Englischen von Dr. G. Aarland. Mk. 4.
24. **Leitfaden für die Ausübung der gebräuchlichen Kohledruckverfahren nach älteren und neueren Methoden.** Von G. Mercator. Mk. 3.
25. **Die Photoglyptie oder der Woodbury-Druck.** Von L. Vidal. Mk. 6.
26. **Die Dreifarbenphotographie mit Berücksichtigung des Dreifarbendruckes u. s. w.** Von A. Freiherrn von Hübl. 3. Aufl. Mk. 8, gebdn. Mk. 8,60.
27. **Die Diapositivverfahren. Prakt. Anleit. zur Herstellung von Fenster-, Stereoskop- und Projektionsbildern u. s. w.** Von G. Mercator. 2. Aufl. Mk. 2.
28. **Technik und Verwertung der Röntgenschen Strahlen im Dienste der ärztlichen Praxis und Wissenschaft.** Von Dr. O. Büttner und Dr. K. Müller. 2. Aufl. Mk. 7.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale).

29. Die Moment-Photographie. Von Hauptmann L. David. Mk. 8.
30. Die Verwendung künstlicher Lichtquellen zu Porträtaufnahmen und Kopierzwecken. Von G. Mercator. Mk. 3.
31. Die Entwicklung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition. Von A. Freiherrn von Hübl. 3. Aufl. Mk. 2,40.
32. Der Lichtdruck an der Hand- und Schnellpresse samt allen Nebenarbeiten. Von Prof. A. Albert. 2. Aufl. Mk. 7.
33. Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren. Von Dr. R. Neuhauss. Mk. 3.
34. Anleitung zur Herstellung von negativen und positiven Lichtpausen auf Papier, Leinen, Seide u. s. w. Von G. Mercator. Mk. 3.
35. Sammeln und Verwerten edelmetallhaltiger, photographischer Abfälle. Von R. Rosenlecher. Mk. 1.
36. Die chemischen Vorgänge in der Photographie. Sechs Vorträge von Dr. R. Luther. Mk. 3.
37. Die Photokeramik und ihre Imitationen. Von G. Mercator. Mk. 3.
38. Die verschiedenen Methoden des Lichtdruckes. Von Prof. A. Albert. Mk. 2,40.
39. Die Entwicklung der photographischen Bromsilbertrockenplatte und die Entwickler. Von Dr. R. A. Reiss. Mk. 4.
40. Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie. Von Dr. Lüppo-Cramer. Mk. 4.
41. Das photographische Objektiv. Von H. Scheffler. Mk. 2,40.
42. Die Ferrotypie. Anleitung zur Ausübung der verschiedenen älteren und modernen Ferrotypverfahren auf Kollodion, Kollodionemulsion und Bromsilbergelatine mittels Tages- und Blitzlicht. Von G. Mercator. Mk. 2.
43. Die Wasser-Spiegelbilder. Angaben für Zeichner, Maler und Photographen. Von Prof. Dr. P. Saleher. Mk. 1,50.
44. Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder jeder Art mittels Aquarell-, Lasur-, Oel-, Pastell- und anderen Farben. Von G. Mercator. Mk. 2,40.
45. Der Schutz der Photographien und das Recht am eigenen Bilde. Von H. Schneickert, Rechtsprakt. Mk. 5.
46. Chemie für Photographen. Unter besonderer Berücksichtigung des photographischen Fachunterrichtes. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 4.
47. Die Ozotypie. Ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentkopien ohne Uebertragung. Von A. Freiherrn von Hübl. Mk. 2,—.
48. Das Arbeiten mit Rollfilms. Von H. Müller. Mk. 1,50.
49. Optik für Photographen. Unter besonderer Berücksichtigung des photographischen Fachunterrichtes. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 4.
50. Dreifarbenphotographie nach der Natur nach den am Photochemischen Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin angewandten Methoden. Von Prof. Dr. A. Miethe. 2. Aufl. Mk. 2,50.
51. Der Gummidruck. Von Dr. Wilhelm Kösters. Mk. 3.
52. Ueber radioaktive Energie vom Standpunkte einer universellen Naturanschauung. Von Prof. H. Krone. Mk. 1.
53. Praktische Anleitung zur Ausübung der Hellogravüre. Von Siegmund Gottlieb. Mk. 1,50.
54. Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren. Von Dr. E. Sedlacek. Mk. 4.—.
55. Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten. Von Ernst Kempke. 2. Aufl. Mk. 1,20.

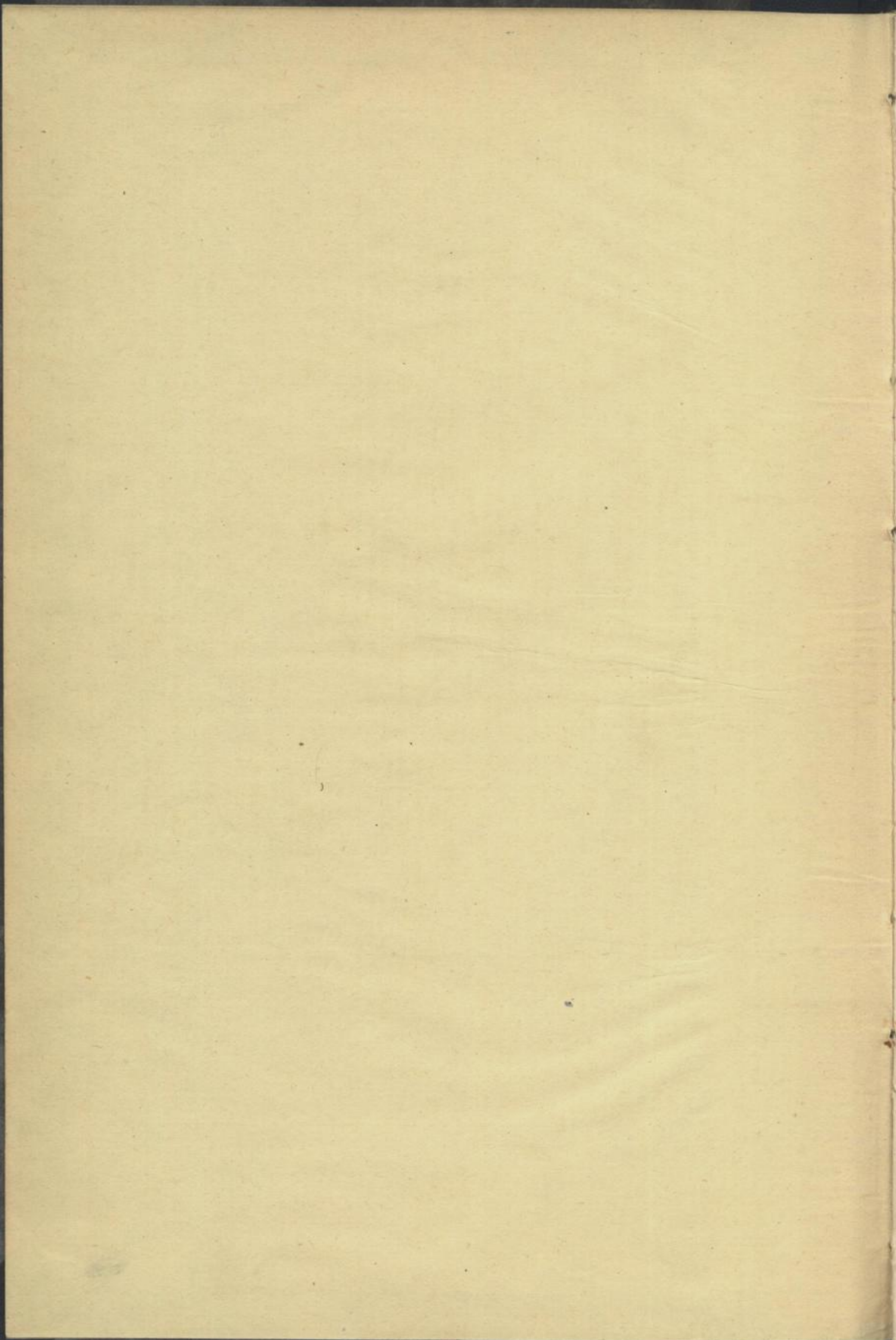
Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale).

56. Das Arbeiten mit modernen Flachfilmpackungen. Von G. Mercator. Mit 8 Abbildungen. Mk. 1,—.
57. Das photographische Urheberrecht nach dem Gesetze vom 9. Januar 1907. Von Fritz Hansen. Mk. 2,40.
58. Photographische Probleme. Von Dr. Lüppo-Cramer. Mit 25 Photogrammen. Mk. 7,50.
59. Das Kopieren bei elektrischem Licht. Von A. Freiherrn von Hübl. Mk. 1,80.
60. Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten. Von A. Freiherrn von Hübl. 3. Aufl. Mk. 2, gebdn. Mk. 2,50.
61. Photographisches Lexikon. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 4,50.
62. Die Photographie in den Tropen mit den Trockenplatten. Von Alfr. Saal. Mk. 3,60.
63. Moderne photographische Kopierverfahren. Ozobromprozess und Bromsilberpigmentpapier; Oeldruck und Bromöldruck; Katatypie; Pigmentgravüre. Von Dr. Erich Stenger. Mk. 2.
64. Die Panoramengeräte in ihren Vorzügen und Mängeln, sowie ihre Verwendung in der Praxis. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 3.
65. Allgemeine Aesthetik der photographischen Kunst auf psychologischer Grundlage. Von Dr. phil. W. Warstat. Mk. 3.
66. Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand. Von Prof. Dr. R. Luther. Mk. 1.
67. Die Röntgenographie in ihrem photographischen Teil. Von Dr. Lüppo-Cramer. Mit einer Tafel in Farbendruck und 13 Abbild. Mk. 4,20.
68. Photographische Aufnahmen vom Ballon aus. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Mieth. Mit einer Dreifarbenaufnahme. Mk. 2,50.
69. Die Stangentwicklung und ihre Abarten für den Amateur- und Fachphotographen. Von Hans Schmidt. Mk. 2,40.
70. Die Praxis der Helmphotographen. Von Artur Ranft. Mk. 1,80.
71. Die Spiegelreflexkamera, ihr Wesen und ihre Konstruktion. Von Anton Mayer. Mk. 2,40.
72. Vorträge, gehalten auf dem Internat. Kongress für angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik, Dresden, 11.—15. Juli 1909. Im Auftrage des Arbeitsausschusses herausgegeben von R. Luther und H. Weisz. Mk. 6.
73. Der Oeldruck. Von Dr. Franz Fuhrmann. Mk. 2,80.
74. Die photographischen Lichtfilter. Von A. Freiherrn von Hübl. Mk. 4,50.
75. Das Photographieren mit Blitzlicht. Von Hans Schmidt. Mk. 3,60.
76. Die Photogrammetrie bei kriminalistischen Tatbestandsaufnahmen. Von Dr. Franz Eichberg. Mk. 3,—.
77. Das Ausbleichverfahren (Farbenanpassungsverfahren). Von Dr. Fritz Limmer. Mk. 6,—.
78. Das latente Bild. Von Dr. Lüppo-Cramer. Mk. 3,60.
79. Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses. Von S. E. Sheppard und C. E. Kenneth Mees. Deutsch von Dr. H. Weisz. Mk. 14,70.
80. Die Grundlagen der Reproduktionstechnik. Von Dr. E. Goldberg. Mit 49 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. Mk. 4,80, gebdn. Mk. 5,40.
81. Das Bromöldruckverfahren. Von Dr. Emil Mayer. 2. Aufl. Mk. 2,40, gebdn. Mk. 2,90.
82. Die Photographie im Dienste der Presse. Von Paul Knoll. Mit 26 Abbildungen auf 13 Tafeln. Mk. 3,60, gebdn. Mk. 4,20.
83. Das latente Lichtbild, seine Entstehung und Entwicklung. Von Dr. M. Andresen. Mit 4 Abbildungen. Mk. 2,40.

Encyclopädie

Photographie

Heft 83



Encyklopädie
der
Photographie.

Heft 83.

Das latente Lichtbild,

seine Entstehung und Entwicklung.

Von

Dr. M. Andresen

Mit 4 Abbildungen im Text

Halle (Saale)

Verlag von Wilhelm Knapp

1913

Johann Gottfried Schlegel



1925 ID 52

Vorwort.

Ohne ein hochempfindliches, haltbares Negativmaterial wäre eine so bedeutende Ausbreitung der Photographie, wie wir sie erlebt haben, nicht möglich gewesen. Wohl haben die Erfolge unserer photographischen Optik, wie andererseits auch die erfolgreichen Bemühungen der chemischen Industrie in der Herstellung sehr energischer Entwickler dazu beigetragen, daß die Photographie in der kurzen Spanne Zeit von nur zwei bis drei Jahrzehnten zum Gemeingut aller Völker und Länder werden konnte, allein wir müssen daran festhalten, daß dieser gewaltige Erfolg immer in erster Linie der Bromsilbergelatine-Trockenplatte zu verdanken ist und ohne sie nicht möglich gewesen wäre.

Ihrer Bedeutung entsprechend ist die Trockenplatte darum auch von jeher Gegenstand sehr gründlicher, wissenschaftlicher Studien gewesen, und an der Erforschung der chemischen und physikalischen Vorgänge bei ihrer Bereitung und Verarbeitung haben sich die tüchtigsten Chemiker und Physiker aller Länder beteiligt. Wenn wir einige Namen anführen wollen, so haben wir zu nennen Abney, H. W. Vogel, J. M. Eder, Carey Lea und aus neuerer Zeit Valenta, Liesegang, Lüppo-Cramer, die Gebrüder Lumière & Seyewetz, Luther, Schaum, Scheffer, Hurter & Driffield, S. E. Sheppard, Kenneth Mees, Trivelli und viele andere. Allein diese Zusammenstellung wäre besonders nach einer Seite nicht vollständig, wenn wir nicht hervorheben

wollten, daß J. M. Eder es gewesen ist, welcher nun schon seit Jahrzehnten die Führung übernommen hat, sowohl in bezug auf die wissenschaftliche Durchdringung der verschiedensten photographischen Probleme, als auch in bezug auf die Registrierung der Ergebnisse. Wenn wir Rat und Auskunft brauchen in photochemischen und photographischen Dingen, so steht uns Eders „Ausführliches Handbuch der Photographie“, so steht uns Eders „Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik“ in allen Fällen treu zur Seite.

Besondere Erwähnung verdienen ferner die wichtigen Untersuchungen Lüppo-Cramers zur Theorie der photographischen Vorgänge. Ganz hervorragende Verdienste hat Lüppo-Cramer sich speziell um die Erforschung aller jener Probleme erworben, welche die „Trockenplatte“ und die Natur des „latenten Lichtbildes“ betreffen. Mit unermüdlichem Fleiße und mit großem Erfolge hat er an diesen schwierigen Problemen gearbeitet, und ihm verdanken wir es hauptsächlich, daß das geheimnisvolle Dunkel, welches das Gebiet bislang umgab, sich aufzuhellen beginnt.

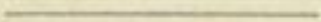
Die nachfolgenden Betrachtungen bewegen sich im wesentlichen auf dem gleichen Gebiete. Unter Benutzung des zurzeit vorliegenden Beobachtungsmaterials, sowie der eigenen, in vieljähriger Praxis erworbenen Erfahrungen wird versucht, jene Probleme von einem einheitlichen Gesichtspunkte darzustellen. Möge dadurch unsere Erkenntnis der schwierigen Materie gefördert werden!

Berlin-Lichterfelde, im August 1913.

Inhalt.

	Seite
A. Besondere Schwierigkeiten für die wissenschaftliche Erforschung der Natur des latenten Bildes	1
B. Sonderstellung des Bromsilbers für die Bereitung hochempfindlicher Schichten	2
C. Kurze Charakteristik der Verfahren zur Herstellung von Bromsilbergelatine	4
D. Zur Theorie des Reifungsprozesses der Bromsilbergelatine .	5
E. Zur Theorie des latenten Lichtbildes	13
F. Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine	16
a) Die Induktionsperiode	19
b) Die Periode der Unterexposition und der Schwellenwert	20
c) Die Periode der Normalexposition	22
d) Die Periode der Überexposition	23
e) Die Periode der Solarisation	23
G. Der hypothetische Komplex $(AgBr)_n$ -Gelatine	24
1. Wirkung von Bromabsorptionsmitteln in der Bromsilbergelatineschicht	24
2. Der Schwellenwert der Bromsilbergelatine bei physikalischer und bei chemischer Entwicklung	24
3. Das „Abklingen“ des latenten Lichtbildes	25
4. Spektrales Verhalten von Jod- und Bromsilbergelatine nebeneinander und von Jodbromsilbergelatine	25
5. Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das latente Lichtbild und auf unbelichtete, gereifte Bromsilbergelatine	26
a) Einwirkung von Salpetersäure auf das latente Lichtbild	27
b) Einwirkung von Brom auf das latente Bild und auf unbelichtete Bromsilbergelatine	32
c) Einwirkung von Jod auf das latente Bild und auf unbelichtete Bromsilbergelatine	33

	Seite
H. Das Solarisationsphänomen	36
1. Die verschiedene physikalische und chemische Natur der Halogene und ihrer Silberverbindungen	37
2. Der Dispersitätsgrad des Halogensilbers (Korngröße)	38
3. Der Einfluß des Reflexionslichthofes auf das Phänomen der Solarisation	38
4. Die Überführung der Silberhaloide in nicht mehr ent- wickelbare Verbindungen durch im Licht freiwerden- des Halogen	44
J. Zur Chemie der chemischen Entwickler	44
K. Folgerungen für die Photographie mit Bromsilbergelatine .	51
a) Aufnahmen im Gebiete der Normalexposition	51
b) Aufnahmen im Gebiete der Unterexposition	54
c) Aufnahmen im Gebiete der Überexposition	55



A. Besondere Schwierigkeiten für die wissenschaftliche Erforschung der Natur des latenten Bildes.

Seit Daguerres Erfindung des nach ihm benannten photographischen Prozesses (1839) hat man nicht geruht, die chemischen und physikalischen Vorgänge, welche die Entstehung und Entwicklung des latenten Bildes beherrschen, in ihrem tieferen Wesen aufzuklären. Allein die Ansichten gehen noch heute vielfach auseinander. Der Grund hierfür ist hauptsächlich darin zu suchen, daß das latente Lichtbild für die wissenschaftliche Erforschung außerordentlich schwer zugänglich ist, indem es sich der direkten Beobachtung entzieht und ihm ebensowenig beizukommen ist mit jenen Methoden der wissenschaftlichen Forschung, deren Beweiskraft in der Ausmessung und Wägung der Materie liegt. Wir sind daher auf indirekte Wege angewiesen, welche oft zu Trugschlüssen führten.

Bei der Bromsilbergelatine kommen dadurch besondere Schwierigkeiten hinzu, daß wir es in der Gelatine mit einer Substanz zu tun haben, welcher ihrerseits der chemischen und physikalischen Definition enorme Hindernisse bereitet. Wohl haben wir heute eine Anzahl Gelatinefabriken, deren Erzeugnisse sich durch große Gleichmäßigkeit auszeichnen. Dennoch ist die Gelatine sowohl für die Bereitung von hochempfindlichen Schichten, als auch für das Studium der Vorgänge in denselben bei

der Verarbeitung ein Faktor, welcher die Verhältnisse außerordentlich kompliziert und ihre Erkennung und Beherrschung erschwert.

B. Sonderstellung des Bromsilbers für die Bereitung hochempfindlicher Schichten.

Von den Halogenen gibt allein das Brom mit dem Silber eine Verbindung, welche der „Reifung“ in dem ausgiebigen Maße fähig ist, wie wir sie in der hochempfindlichen Trockenplatte vor uns haben. Dabei muß indessen gleich betont werden, daß das Bromsilber keineswegs als der „Reifung“ unter allen Umständen zugänglicher anzusehen ist, sondern daß es sich hier um eine Wechselbeziehung handelt, indem bei dem speziellen Reifungsprozesse, welcher zu der so hochempfindlichen Bromsilbergelatine-Trockenplatte führt, die Gelatine eine ebenso wichtige Rolle spielt und ebenso unentbehrlich ist wie das Bromsilber selbst.

Zur Zeit der Daguerrotypie und des nassen Kolloidumverfahrens war es das Jodsilber, welches in der Hauptsache der lichtempfindlichen Schicht zugrunde lag. Für die „Reifung“ in Gegenwart von Gelatine ist das Jodsilber nach den Untersuchungen von Lüppo-Cramer¹ und anderen nicht brauchbar.

Das Chlorsilber „reift“ in beschränktem Maße in Gegenwart von Gelatine und wird vielfach und mit Vorteil für feinkörnige Schichten (Diapositivplatten) verwendet, doch erscheint es ausgeschlossen, vermittelt Chlorsilber und Gelatine zu hochempfindlichen Schichten zu ge-

1) Phot. Korr. 1904, S. 404.

langen. Wenn wir die Frage aufwerfen, warum sich Jod- und Chlorsilber nicht in gleichem Maße zur Bereitung gereifter, hochempfindlicher Schichten eignen, so muß in bezug auf das Jodsilber erwähnt werden, daß diese Silberverbindung selbst nach voraufgegangener Belichtung der Reduktion durch die „Entwickler“ einen viel größeren Widerstand entgegensetzt als Brom- und Chlorsilber und daß schon durch die Anwesenheit verhältnismäßig geringer Gelatinemengen die Widerstandsfähigkeit gegen Reduktionsmittel so erheblich erhöht wird, daß selbst unsere kräftigsten Entwickler versagen. So ist denn in der Tat nicht zu erwarten, daß das Jodsilber jemals einem hochempfindlichen Verfahren mit chemischer Entwicklung wird zugrunde gelegt werden können. Anders liegen die Verhältnisse bei dem Chlorsilber. In dem Chlorsilber ist das Halogen viel loser gebunden als im Brom- und Jodsilber. In Verbindung mit Gelatine der „Reifung“ unterworfen, wird es bereits in einem frühen Stadium durch die Gelatine selbst reduziert, so daß der „Reifungsprozeß“ unterbrochen werden muß, bevor es zur Bildung einer hochempfindlichen Konstellation gekommen ist. Es drängt sich dabei der Gedanke auf, daß die Gelatine nicht das geeignetste Schutzkolloid für Chlorsilber ist und daß es unter Benutzung eines anderen, weniger reduzierend wirkenden Schutzkolloids gelingen möchte, auch mit Chlorsilber zu hochempfindlichen Schichten zu gelangen. Das Chlorsilber verlangt eine wesentlich zartere Behandlung als Brom- und Jodsilber und verträgt eine solche energische Behandlung, wie wir z. B. das Bromsilber in dem sog. Ammoniakverfahren aussetzen können, durchaus nicht. Die Photochemie steht zurzeit noch in einem Anfangsstadium ihrer Entwicklung. Es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß Chemie und Physik sich ihrer bald weit energischer annehmen werden und daß man dann später über ein weit größeres Tatsachenmaterial verfügen wird

als wir jetzt. Ich möchte annehmen, daß man in dieser vielleicht nicht allzu fernen Zukunft auf das Chlorsilber zurückkommen wird und es in Verbindung mit einem anderen Schutzkolloid als Gelatine zur Herstellung höchstempfindlicher Schichten wird verwenden lernen.

C. Die Verfahren zur Herstellung von Bromsilbergelatine.

Die Grundlagen für die Bereitung von Bromsilbergelatine finden wir in Eders Handbuch der Photographie, Band III, Heft 2. Wenn auch angenommen werden muß, daß die Verfahren, nach welchen die großen Trockenplattenfabriken arbeiten, erst nach vieljährigem Sammeln von Erfahrungen dahin gelangt sind, daß sie höchstempfindliche Platten von genügender Gleichmäßigkeit liefern können, so verdient doch hervorgehoben zu werden, daß Eders Angaben vollkommen ausreichen, um Platten von guter Brauchbarkeit herzustellen und somit tatsächlich als die Grundlage der zurzeit ausgeübten Verfahren anzusehen sind.

Wir bedienen uns hauptsächlich dreier Faktoren, um das Bromsilber in die empfindliche Form überzuführen. Diese sind:

1. die Anwesenheit von Ammoniak bei der Reifung,
2. die Anwendung höherer Temperaturen.
3. die Erstreckung milderer Reifungsbedingungen über längere Zeitabschnitte (wenig Ammoniak, nicht erhöhte Temperatur).

Unter 1. fällt insbesondere die vielfach von den Fabriken bevorzugte Methode mit Silberoxydammoniak.

Dieselbe besteht im wesentlichen darin, daß man eine Auflösung von Silbernitrat so lange mit Ammoniak versetzt, bis der anfänglich entstandene braune Niederschlag sich eben wieder auflöst und die klare Lösung in eine auf ca. 40° C. erwärmte, wässrige Auflösung von Gelatine und Bromkalium in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln einträgt, die gebildete Emulsion während 1/2 bis 1 Stunde auf dieser Temperatur erhält und sie sodann in flache Schalen zum Erstarren ausgießt.

Unter 2. fällt die sog. „saure Siedemethode“, bei welcher kein Ammoniak verwendet und die höhere Empfindlichkeit dadurch erreicht wird, daß man die Bereitung der Emulsion bei Temperaturen bis zum Siedepunkte des Wassers vornimmt.

Den Bedingungen von 3. entspricht eine Methode, welche Henderson angegeben hat. Die Bildung der Emulsion wird in Gegenwart von so wenig Gelatine vorgenommen, daß die Emulsion bei Zimmertemperatur flüssig bleibt. Man fügt geringe Mengen Ammoniak und verhältnismäßig bedeutende Mengen Alkohol zur Bromkaliumgelatinelösung und läßt nach der Vereinigung der ammoniakfreien Silbernitratlösung mit der Bromidlösung bei Zimmertemperatur (ca. 20° C.) 5 bis 10 Stunden unter häufigem Schütteln stehen. Dann erst werden größere Mengen Gelatine hinzugefügt.

D. Zur Theorie des Reifungsprozesses der Bromsilbergelatine.

Es möge vorausgeschickt werden, daß eine gereifte Bromsilbergelatine-Emulsion bis zu 30000 Mal empfindlicher angenommen wird als eine völlig ungereifte, sog. Lippmann-Emulsion.

Der Emulsionsbereitung liegt die Ionenreaktion $KBr + AgNO_3 = AgBr + KNO_3$ zugrunde. Für die Gewinnung höchstempfindlicher Schichten bedient man sich vorwiegend des Silberoxydammoniakverfahrens, bei welchem man, wie bereits erwähnt, zu einer wässerigen Lösung von Silbernitrat so lange konzentriertes Ammoniak fügt, bis der anfangs gebildete braune Niederschlag sich wieder auflöst. Es sind hierzu auf 1 Molekül $AgNO_3$ annähernd 2 Mol. NH_3 erforderlich. Diese beträchtliche Ammoniakmenge wird bei der Bildung der Emulsion wieder frei, denn das entstandene Bromsilber vermag Ammoniak schon bei Temperaturen von $35^\circ C$. nicht mehr festzuhalten.¹

Nach beendigtem Einlaufen des Silberoxydammoniaks finden sich Bromsilberkörner sehr verschiedener Größenordnungen in der Emulsion. Dünne Schichten haben in der Durchsicht einen schwach rötlichen Schein. Bei der nun folgenden „Digestion“ findet eine wesentliche Kornvergrößerung statt. K. Schaum und V. Bellach² stellten fest, daß während des Reifungsvorganges eine 7 bis 8fache planare Vergrößerung des Silberbromidkornes stattfindet. Der anfangs rötliche Schein dünner Schichten geht dabei über Blauviolett in Blaugrün über. Die in der Emulsion anwesende, sehr bedeutende Ammoniakmenge spielt nach Wilh. Ostwald eine Rolle bei der Kornvergrößerung des Bromsilbers. Lüppo-Cramer³ bemerkt hierzu: „Da nach Wilh. Ostwald bekanntlich kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit haben als größere, so werden die kleineren von den als Bromsilberlösungsmittel wirkenden Agenzien, wie besonders Ammoniak, zunächst gelöst und in der so gebildeten, gegen größere Teilchen übersättigten Lösung ist den größeren Körnern Gelegenheit zum Wachstum ge-

1) Eders Jahrbuch für Photographie 1899, S. 506.

2) Eders Handbuch der Phot. III, S. 819.

3) Phot. Korr. 1912, S. 210.

gebotten (Ostwald-Reifung).“ Das Ammoniak ist in der Tat ein Lösungsmittel für Bromsilber; frisch gefälltes Bromsilber wird von konzentriertem Ammoniak im Verhältnis 1:1000 gelöst. Demgegenüber ist daran zu erinnern, daß man auch bei völligem Fehlen von Ammoniak hochempfindliche Emulsionen bereiten kann. Wenn wir auch wohl annehmen müssen, daß die größeren Körner auf Kosten der kleineren wachsen, so möchte ich doch aus anderen, gleich zu erörternden Gründen daran festhalten, daß das Kornwachstum bei der Reifung auf Kosten gelöster kleiner Bromsilberteilchen kein unbedingtes Erfordernis zu sein scheint.

Wir haben im vorstehenden den Vorgang der Emulsionsbereitung betrachtet, ohne auf die Anwesenheit der Gelatine Rücksicht zu nehmen. Die Gelatine spielt jedoch eine entscheidende Rolle bei der Reifung, und es ist notwendig, diesen Faktor entsprechend zu bewerten. Eder und Valenta¹ fanden beim Zentrifugieren von geschmolzener Emulsion, daß an dem Bromsilber hartnäckig eine geringe Menge Gelatine haftet. Bellach² fand in Schaums Laboratorium, daß sich die mittlere Korngröße des Bromsilbers beim Trocknen von $0,67 \times 10^{-5}$ bis auf $0,57 \times 10^{-5}$ qmm, also um etwa 15 % verringern kann.

Nach Quincke³ entspricht der Reifungsprozeß der Bromsilbergelatine der Flockung trüber Lösungen; „er besteht in einem längeren Erwärmen einer trüben Lösung von Bromsilberleim, wobei die kleineren schwebenden Teilchen zu größeren Schaumflocken, größeren „Körnern“ vereinigt werden; die „Körner“ der gereiften Bromsilbergelatineplatten bestehen nach dieser Anschauung aus ölartigem Bromsilberleim, nicht aus Bromsilber“.

1) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie 1904, Abt. 3, S. 19.

2) Eders Jahrbuch für Phot. 1906, S. 490.

3) Eders Jahrbuch für Phot. 1905, S. 1.

— Die interessanten Untersuchungen von W. Reinders¹ über kristallisierte Photochloride haben ergeben, daß Chlorsilberkristalle, wenn sie sich in Gegenwart von Kolloiden bilden, gleichmäßig durch den ganzen Kristall hindurch, einen Gehalt an Kolloid aufweisen. Die von Lüppo-Cramer² bestätigten Versuche von Reinders haben ferner ergeben, daß die Anwesenheit von Gelatine einen entschiedenen Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers ausübt, und Lüppo-Cramer zieht die Schlußfolgerung, „daß das Halogensilberkorn der photographischen Schichten kaum jemals reines Halogensilber ist, sondern daß dieses auch in seinem Inneren stets Gelatine birgt“.

Wir wollen daher bei den nachfolgenden Betrachtungen daran festhalten, daß das Halogensilber der Trockenplatten einen Gehalt an Gelatine hat. Wie ich dies des näheren auffasse, soll nun erörtert werden.

Es ist bemerkenswert, daß die angeführten Forscher, welche für einen Gelatinegehalt des Bromsilbers eintreten, nicht einen Schritt weiter getan haben und einmal hypothetisch und experimentell geprüft haben, wie sich ein Gehalt des Bromsilbers an Gelatine ausnimmt, wenn man Begriffe wie „Bromsilberleim“, „Bromsilberkorn“ verläßt und sich auf die allgemein angenommene Grundlage der theoretischen Chemie, die Atomtheorie, stützt. Ich gebe ohne weiteres zu, daß die Materie wegen der problematischen Natur der Gelatine hierzu nicht verlockt, allein es wird notwendig sein und wir werden voraussichtlich leichter Fortschritte in dem Studium der Lichtreaktionen der Silberhaloidgelatine machen, wenn wir unsern Untersuchungen diejenige Phase zugrunde legen, welche auf dem Boden der Atomtheorie steht und wir das Molekül zum Ausgangspunkt unserer Vorstellungen machen.

1) „Chemisch Weekblad“ 1911, Nr. 15.

2) Phot. Korr. 1911, S. 311 und 355.

Die Reaktion $\overset{+}{\text{K}}\overset{-}{\text{Br}} + \overset{+}{\text{Ag}}\overset{-}{\text{NO}_3} = \text{AgBr} + \overset{+}{\text{K}}\overset{-}{\text{NO}_3}$ ist eine reine Ionenreaktion und die Umsetzung ist vollständig. Da ferner die Tatsachen dafür sprechen, daß das Bromsilber einen Gehalt an Gelatine hat, so wollen wir einmal annehmen, daß im unmittelbaren Anschluß an obige Reaktion eine Anzahl Moleküle AgBr unter Adsorption von etwas Gelatine zu einem Komplex $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine zusammentreten: $n \text{AgBr} + \text{Gelatine} = (\text{AgBr})_n$ -Gelatine. Es ist bekannt, daß das Bromsilber Ammoniak adsorbiert und erst bei 35°C abstößt. Die Gelatine ist ebenfalls ein basischer Körper; sie enthält Amine. Es liegt daher in der Annahme einer solchen Adsorptionsverbindung zwischen Bromsilber und Gelatine nichts Gezwungenes.

Bei dem Silberoxydammoniakverfahren setzt nun, nachdem die beiden formulierten Reaktionen sich abgespielt haben, alsbald ein Vorgang der Ausflockung ein, indem sich eine große Anzahl der Molekülkomplexe $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine zu flockenartigen Gebilden, „den Körnern“, vereinigen, und wir wollen mit Quincke annehmen, daß jene flockenartigen Gebilde, die Bromsilberkörner, von einer Hülle aus bromsilberarmer Gelatine umgeben sind.

Es entspricht dies auch dem Vorgange der Ausflockung, der eine Dispersitätsverringerung, eine Scheidung zwischen bromsilberreicheren und bromsilberärmeren Phasen darstellt. Wir dürfen nun nicht vergessen, daß nach Beendigung des Zusammenfließens von Silberoxydammoniak und bromkaliumhaltiger Gelatinelösung „Bromsilberkörner“ aller Größenordnungen vorhanden sein müssen, weil der Vorgang sich tatsächlich stets über eine längere Zeit erstreckt. Dabei erlangen die zuerst gebildeten Körner einen erheblichen Vorsprung vor den später entstandenen und unterscheiden sich in ihrer Größe ganz beträchtlich.

Bei der nun folgenden „Digestion“ (nach Eder bei 35° C) nimmt der Prozeß der Ausflockung seinen Fortgang.

Ich betrachte die Kornvergrößerung jedoch nur als eine Begleiterscheinung des Reifungsprozesses, die nicht wesentlich ist für die Empfindlichkeitszunahme. Wir beobachten ähnliches bei dem Übergange vieler Substanzen aus dem kolloidalen Zustande in eine Phase geringerer Dispersität. Ich erinnere an die Abscheidung vieler Anilinfarbstoffe aus ihren Lösungen. Man kann getrost sagen, daß die Fabrikation vieler Anilinfarbstoffe bzw. ihre Gewinnung in fester Form oft ein sehr schwieriges Problem darstellen würde, wenn wir nicht durch Zuführung von Elektrolyten, von Wärme usw. die Möglichkeit hätten, die kolloidale Phase zu überwinden und die Ausflockung einzuleiten. Ich betrachte die Kornvergrößerung somit nicht als die eigentliche Ursache der Empfindlichkeitszunahme bei der Reifung.

Einige Forscher bringen die Empfindlichkeitszunahme damit in Verbindung, daß sich in den höheren Stadien der Reifung Anzeichen einer beginnenden Reduktion einstellen. Man nimmt an, daß es hierbei zur Bildung von Silberkeimen kommt und daß diese bei der Entstehung des latenten Bildes eine Rolle spielen. Es ergab sich jedoch keine Empfindlichkeitszunahme, als man hochdisperses Silber einer gereiften Emulsion zumischte. Es ist auch zu bedenken, daß nach dem Albert-Versuch die Entwickelbarkeit des latenten Lichtbildes ganz erlischt, wenn eine starke Anhäufung von Silberkeimen vorliegt. Ich halte es daher nicht für wahrscheinlich, daß die Reduktionskeime, welche sich gegen das Ende der Reifung wohl einstellen können, mit der gewaltigen Empfindlichkeitszunahme, um die es sich hier handelt, etwas zu tun haben. Ich bin vielmehr der Meinung, daß wir bei der Beurteilung der Frage folgenden Tatsachen volle Rechnung tragen müssen.

1. Frisch gefälltes, unbelichtetes, gelatinefreies Bromsilber wird durch die Entwicklerlösungen, wie sie in der Photographie mit Bromsilbergelatine in Gebrauch sind, glatt reduziert.¹ Man hat zwar auch auf bindemittelfreien Schichten entwickelbare Bilder erhalten. Wie wir später sehen werden, ändert dies nichts an der soeben erwähnten Tatsache.

2. In Gelatine emulgiertes, unbelichtetes Bromsilber wird zwar unter bestimmten Umständen durch jene Entwicklerlösungen nicht reduziert, allein dieser Widerstand gegen die Reduktion ist nur relativ, denn wir besitzen genug Reduktionsmittel, welche auch das durch Gelatine geschützte Bromsilber jeder Größenordnung und jeden Reifungsgrades zu Metall reduzieren.

3. Bei genügend langer Einwirkung wird auch das in Gelatine emulgierte, unbelichtete Bromsilber durch die üblichen Entwickler reduziert.

4. Das in Gelatine emulgierte, unbelichtete Bromsilber wird auch von den üblichen Entwicklerlösungen reduziert, sobald diese bei etwas höherer Temperatur zur Anwendung gelangen.

Dasjenige Verhalten der Bromsilbergelatine, wonach der Entwickler das unbelichtete Bromsilber intakt lassen, belichtetes jedoch reduzieren soll, liegt somit in dieser strengen Form nicht vor. Es handelt sich immer nur um ganz bestimmte Wechselbeziehungen, um ein sorgfältiges Abstimmen des Oxydationspotentials der Bromsilbergelatine gegen das Reduktionspotential des Entwicklers. Jedes Bromsilber kann in Gegenwart von Gelatine, ohne daß Lichtwirkung hinzutritt, reduziert werden, und für jedes Bromsilber können auch in Abwesenheit von Gelatine die Verhältnisse so gewählt

1) Eders Jahrbuch für Phot. 1899, S. 140.

werden, daß kräftige Belichtungen sich hervorrufen lassen.

5. Die Gelatine ist eine Substanz, welche durch die Einwirkung der Reifungsfaktoren (Ammoniak, Erwärmung) eine Veränderung erleidet, chemisch umgewandelt wird. Jeder Chemiker, welcher sich eingehend mit der Bereitung von Bromsilbergelatine-Emulsionen befaßt hat, weiß dies. Eder bespricht die Spaltung der Gelatine in seinem Handbuche (III. Teil, Seite 36ff.) ausführlich.

Hinsichtlich der Zunahme der Empfindlichkeit bei dem Reifungsprozesse der Bromsilbergelatine stelle ich mir nun vor, daß jene Komplexverbindung, $(\text{Ag Br})_n$ -Gelatine, im Verlaufe des Reifungsprozesses und zwar zunächst unter dem Einflusse des Ammoniaks, und der erhöhten Temperatur, später auch unter der oxydierenden Einwirkung des Bromsilbers selbst eine Umwandlung in dem Sinne erfährt, daß sie ihrem Zerfalle nahe gebracht wird, wodurch ein labiler Gleichgewichtszustand zwischen dem Komplex $(\text{AgBr})_n$ und der adsorbierten Gelatine zustande kommt. In diesem Stadium wird die „Digestion“ unterbrochen und die Emulsion durch Ausschaltung der reifenden Faktoren in Sicherheit gebracht: Man kühlt die Emulsion mit Eis ab und entfernt das Ammoniak nach dem Erstarren durch einen Wässerungsprozeß. Wird die „Digestion“ über dieses Stadium verlängert, so „geht die Emulsion durch“, so beginnt der Zerfall des komplexen Moleküls $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine auch ohne Lichtwirkung und ohne jene anderen Mittel, von welchen in einem späteren Kapitel noch die Rede sein wird.

E. Zur Theorie des latenten Lichtbildes.

Bromsilber verliert bei kräftiger Belichtung einen Teil seines Bromgehaltes. Diese Tatsache bildete häufig die Grundlage von Theorien über die Substanz des latenten Lichtbildes. Man nahm an, daß im Lichte eine Art Silbersubbromid entsteht, Ag_2Br oder mit höherem Bromgehalt, allgemein $\text{Ag}_x\text{Br}_{x-y}$, wobei y als sehr klein angenommen wird. Diese sogenannte „Subhaloidtheorie“ ist von Eder mit großer Energie verteidigt worden.

Eine andere Auffassung nimmt an, daß die Bromabspaltung nicht beim Subbromid stehen bleibt, sondern gleich bis zur Abscheidung von metallischem Silber geht, wobei sich „Silberkeime“ bilden, welche durch Kontaktwirkung die Reduzierbarkeit des Bromsilbers in chemischen Entwicklern erhöhen sollen. Diese sogenannte „Silberkeimtheorie“ stammt in ihren ersten Gedanken von Arago¹ (1839), sie wurde von Abegg neu aufgegriffen und ist in neuerer Zeit von Lüppo-Cramer in wesentlich erweiterter Form mit großer Gründlichkeit vertreten worden. Lüppo-Cramers Auffassung geht bezüglich der im Lichte unter Bromabspaltung entstehenden latenten Verbindung dahin, daß es sich um Adsorptionsverbindungen von Halogensilber und Silber handelt.² Dieser Auffassung haben sich neuerdings viele Forscher angeschlossen, so u. a. Rich. Zsigmondy, R. Luther³, W. Reinders, E. Bauer und andere.

Eine dritte Anschauung bildet die sogenannte „Strukturtheorie“, welche annimmt, daß das latente Bild ausschließlich infolge einer physikalischen Veränderung des Bromsilbers zustande kommt (Bildung anderer Brom-

1) Eders Handbuch der Phot. II, 2. Aufl. S. 111.

2) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme (1907).

3) Eders Jahrbuch f. Phot. 1911, S. 456.

silbermodifikationen, Zerlegung komplexer Moleküle in einfachere). Diese Theorie haben Hurter & Driffield¹ vertreten. Sie machen die bemerkenswerten Äußerungen: „Der Gedanke, daß ein Teil des Bromsilbers durch das Licht in ein Subbromid und freies Brom zerlegt wird, ist für die Erklärung des Entwicklungsvorganges entbehrlich. Es ist vollkommen ausreichend, anzunehmen, daß das Licht irgendeine Veränderung in der Molekularstruktur des Bromsilbers hervorruft, z. B. ein komplexes Molekül $Ag_n Br_n$ in einfache Moleküle zerlegt. Wir können annehmen, daß das Licht einige „Zerstreuung“ zuwege bringt, wie Clausius sich ausdrücken würde, nicht eine vollständige Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie es die Bildung eines Subbromids darstellt“. Und weiter: „Es liegt kein experimenteller Beweis dafür vor, daß die Veränderung, welche Bromsilber erfährt, wenn es einem Licht von so geringer Intensität und während so kleiner Zeiträume ausgesetzt wird, wie sie für die Herstellung photographischer Negative ausreichen, irgendeine sichtbare Wirkung oder eine meßbare chemische Umsetzung hervorruft.“

Auch Bredig² hält eine mechanische Wirkung des Lichtes (Zerstäubung) für wahrscheinlich: „Diese Körper erhalten dadurch eine größere Oberfläche und damit größere Reaktionsfähigkeit für heterogene Reaktionen.“

Es drängt sich für uns die Frage auf, welcher der genannten drei Theorien wir uns anschließen sollen.

Eder spricht sich in dem „Photochemie“ betitelten Teile seines Handbuches, Seite 271 (1906) dahin aus, daß es nicht „ausgeschlossen sei, daß eine physikalische Veränderung des Bromsilbers neben der chemischen Zersetzung erfolgen könne“. R. Luther³ äußerte sich:

1) Eder, Jahrbuch für Phot. 1899, S. 200.

2) Archiv f. wissenschaftl. Phot. Band I, S. 40.

3) Eders Jahrbuch für Phot. 1911, S. 455.

„Es ist anzunehmen, daß Bromsilber durch Lichtwirkung physikalisch verändert, und zwar zerstäubt wird. Nebenher muß jedoch, wie aus einer Anzahl von Tatsachen zu schließen ist, eine chemische Änderung gehen.“

Lüppo-Cramer¹ spricht sich sehr bestimmt aus: „Die Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, daß das latente Bild weder ausschließlich chemisch, noch lediglich physikalisch zu interpretieren ist, sondern daß beide Arten von Veränderungen des Bromsilbers nebeneinander hergehen.“ Lüppo-Cramer macht in seinem hochinteressanten Werke: „Das latente Bild“, ausführliche Mitteilungen über die „Zerstäubungstheorie“ und weist nach, daß eine solche „Zerstäubung“ des Bromsilbers in der Schicht der Trockenplatte, welche durch Röntgenstrahlen so eklatant vor sich geht, durch das Licht aller Wellenlängen erfolgt. Er greift dabei auf ältere Versuche von Schultz-Sellack zurück, der sich bereits im Jahre 1871 mit diesem Problem befaßte und „Über die chemischen und mechanischen Veränderungen der Silberhaloidsalze durch das Licht“ schrieb. Es mutet in der Tat seltsam an, wenn man aus jenen fernen Tagen vernimmt: „Es ist bemerkenswert, daß die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze, die Aufhebung der Kohäsion der Moleküle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molekülen, am geringsten ist“. Es unterliegt keinem Zweifel, daß Schultz-Sellack, der seine Studien doch hauptsächlich an den jodierten Silber spiegeln der Daguerrotypie und an Jodsilberkolloidumschichten ausführte, mit diesem Ausspruch auch für Bromsilbergelatine passende Verhältnisse gekennzeichnet hat.

Die Tatsache, daß über Jahrzehnte sich erstreckende ernste Forschungen nicht imstande gewesen sind, die

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, S. 2 (1911).

Natur des latenten Bildes endgültig aufzuklären und zu einer bestimmten, allgemein angenommenen Anschauung zu führen, läßt uns vermuten, daß die Verhältnisse außerordentlich schwierige sein müssen. Dies ist in der Tat der Fall. Wenn schon das photochemische System, wie es sich am Schlusse des Reifungsprozesses oder als fertige Trockenplatte darstellt, ein höchst verwickeltes genannt werden muß, so komplizieren sich diese Verhältnisse noch mehr nach der Belichtung des Systems. Man möchte fast annehmen, daß es niemals gelingen wird, diese verzwickten Verhältnisse restlos aufzuklären. Wir werden uns in den verschiedenen Stadien unserer Erkenntnis der Natur des latenten Bildes damit begnügen müssen, unsere Vorstellungen jeweilig mit dem vorliegenden Tatsachenmaterial möglichst in Einklang zu bringen.

F. Das Schwärzungsgesetz für Bromsilbergelatine.

Durch den Reduktionsprozeß der „Entwicklung“ werden zwar die dem latenten Lichtbild zugrunde liegenden Verhältnisse verschoben. Ein entwickeltes Bild gestattet indes fast immer Rückschlüsse auf die Verhältnisse, wie sie vor der Entwicklung lagen. Aus diesem Grunde und weil die Anschaulichkeit gewinnt, wollen wir zunächst sehen, wie die Bromsilbergelatineplatte eine möglichst weit ausgedehnte Reihe abgestufter Belichtungen zur Darstellung bringt. Eine solche Reihe abgestufter Belichtungen läßt sich z. B. gewinnen, wenn man eine Bromsilbergelatine-Trockenplatte in einer Kassette üblicher Konstruktion einer möglichst konstant brennenden Lichtquelle

gegenüberstellt und durch sukzessives Öffnen des Kassetten-
schiebers in geometrischer Progression abgestufte Licht-
mengen darauf einwirken läßt. Bequem ausführbar und
auch genauer sind derartige Versuche, wenn man eins
der für diesen Zweck eigens gebauten „Sensitometer“ be-
nutzt. Nach der Entwicklung bestehen alsdann zwischen
der in der Schicht abgeschiedenen Silbermenge und daher
auch der dadurch geschaffenen Opazität einerseits und
der Lichtmenge, welche die Platte getroffen hatte, anderer-
seits ganz bestimmte Beziehungen.

Nach dem Vorgange von Hurter und Driffield¹ und von
Eder² kann man die nach der Entwicklung sich dar-
bietenden Schwärzungen als Funktion der Belichtung
in ein Koordinatensystem eintragen und erhält dann, eine
nach geometrischer Progression verlaufende Belichtung
vorausgesetzt, eine Kurve, die sog. Schwärzungskurve,
welche im allgemeinen das in der Figur 1 wiedergegebene
Bild darbietet. Über die Art, wie derartige Kurven ge-
wonnen werden, möge kurz folgendes bemerkt werden:

Für die entwickelte photographische Platte ist die
Lichtmenge, welche an den verschiedenen Stellen der Bild-
schicht durchgelassen wird, eine maßgebende, charak-
teristische Größe. Man nennt nach Luther den Quotienten

$$\frac{\text{durchgelassenes Licht}}{\text{auffallendes Licht}}$$

die Transparenz. Für sehr dichte Silberniederschläge
ist der Quotient ein kleiner echter Bruch. Für durch-
sichtigere Stellen nähert sich der Bruch dem Werte 1.
Man hat nun weiter einen Ausdruck für die Opazität
(Lichtundurchlässigkeit), indem man den reziproken Wert

1) Eders Jahrbuch für Phot. 1899, S. 193.

2) System der Sensitometrie phot. Platten; Handbuch für Phot.
III. Band, S. 206 ff.

der Transparenz nimmt. Entsprechende Bestimmungen von Hurter und Driffield, wie auch von Eder, haben nun ergeben, daß für das mehr oder weniger gerade Stück der Schwärzungskurve von *c* bis *d*, welches für die Photographie mit Bromsilbergelatine der wichtigste Teil ist, die abgeschiedene Silbermenge nicht der Opazität, sondern vielmehr dem Logarithmus der Opazität proportional ist. Man bezeichnet nun den Logarithmus der Opazität nach Hurter und Driffield mit Dichtigkeit, nach Eder mit Schwärzung, nach Luther mit Extinktion.

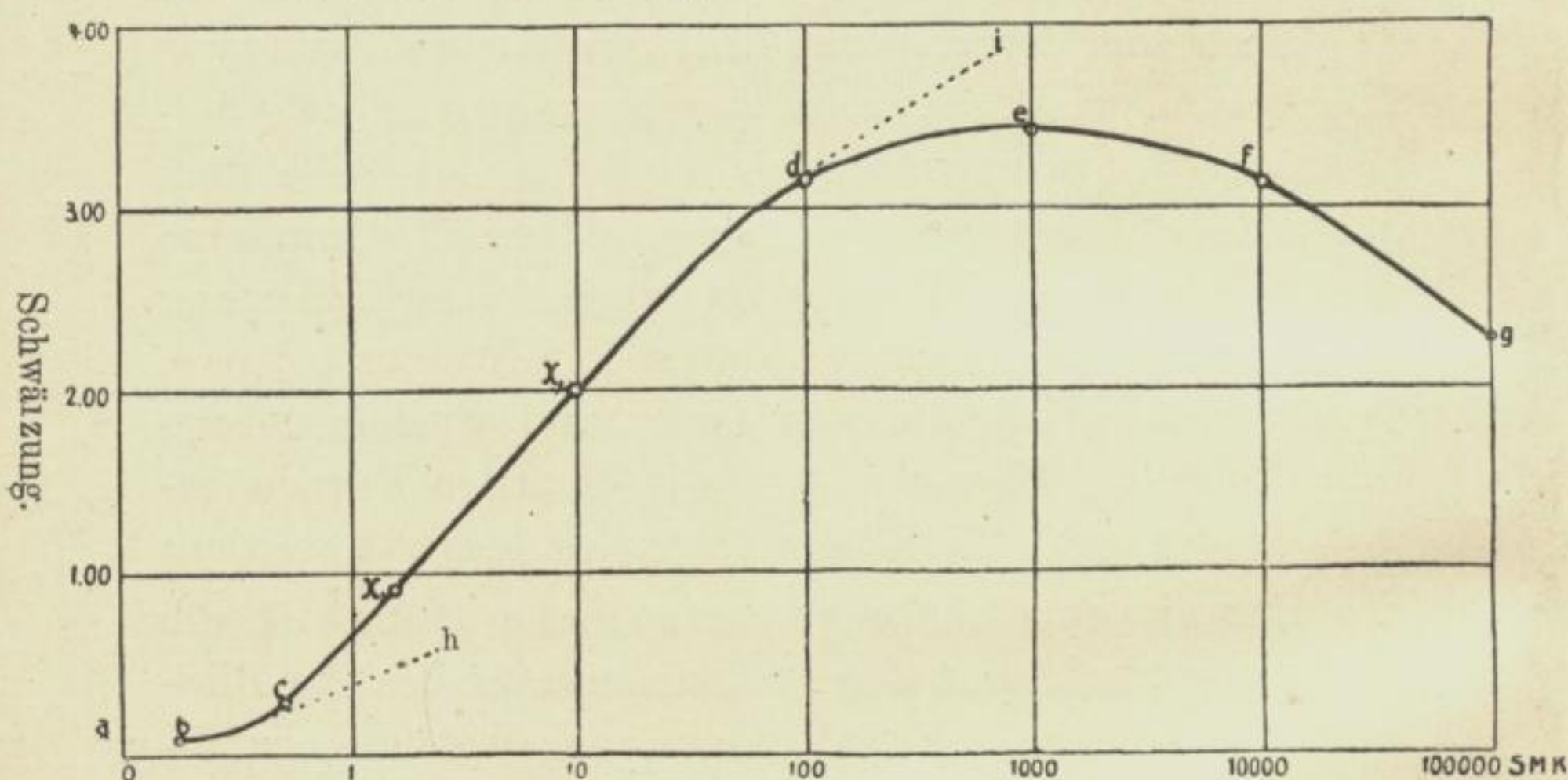


Fig. 1. Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge.

Wir verfügen über mehrere optische Instrumente, welche die Schwärzung sehr genau zu messen gestatten. Zur Konstruktion der Schwärzungskurve trägt man die gemessenen Schwärzungen in ein Koordinatensystem als Ordinaten und die Logarithmen der einwirkenden Lichtmengen als Abszissen ein und verbindet die auf diese Weise bestimmten Punkte miteinander.

Die so gewonnene Kurve zeigt mehrere charakteristische Teile.

Zunächst sehen wir aus der Fig. 1, daß das Licht in der Periode *a* bis *b* = 0 — 0,03 SMK. (Sekunden-Meter-

kerzen) überhaupt keine Wirkung gehabt hat: Das ist die Periode der photochemischen Induktion. Wir kommen darauf zurück. Bei b ist der erste Anfang einer Lichtwirkung: es ist der Schwellenwert der Schicht. Die leicht gekrümmte Strecke $b—c$ entspricht der Periode der Unterexposition. Das gerade Stück $c—d$ ist das Gebiet der Normalexposition, das der Periode der Unterexposition entgegengesetzt gekrümmte Stück $d—e$ entspricht der Periode der Überexposition und der sich daran anschließende, abwärts gerichtete Teil der Kurve $e—f—g$ fällt bereits ganz in das Gebiet der Solarisation. Man erkennt ferner, daß im ersten Teile der Kurve einer kleineren Steigerung der Lichtenergie eine größere Schwärzungszunahme entspricht. In der späteren Periode ist das Verhältnis umgekehrt. So entspricht einer Steigerung der Lichtmenge von 1 auf 10 SMK. eine Schwärzungszunahme von 0,65 auf 2, während der Steigerung von 100 auf 1000 SMK. nur noch ein Schwärzungszuwachs von 3,10 auf 3,40 entspricht. Von e ab erscheint die Schwärzungsänderung mit negativem Vorzeichen.

a) Die Induktionsperiode.

Die Physik betrachtet die chemische Wirkung des Lichtes auf Bromsilber als eine Resonanzerscheinung. Die Bromsilberteilchen beginnen erst physikalisch bzw. chemisch zu zerfallen, wenn die Amplitude der schwingenden Teilchen eine gewisse Größe erreicht hat. Die Periode der photochemischen Induktion widerspricht daher der Reziprozitätsregel von Bunsen und Roscoe¹, wonach der photochemische Effekt einer Lichtreaktion proportional ist dem Produkte aus Lichtintensität und Bestrahlungsdauer, also proportional der einwirkenden Lichtmenge. Abney war es, der zuerst beobachtete, daß die Reziprozitätsregel uns

1) Pogg. Annalen 1862, Bd. 117, S. 529.

für sehr schwache Lichtintensitäten im Stich läßt. Englisch bestätigte dessen Befund und Schwarzschild¹ untersuchte die Abweichung genauer. Er faßte das Ergebnis seiner sehr gründlichen Untersuchung zusammen in dem Satze: „Die Bromsilbergelatine hat die Eigenschaft, von der einstrahlenden Lichtenergie um so weniger für den photographischen Zweck zu verwenden, je langsamer die Energie zuströmt.“

b) Die Periode der Unterexposition und der Schwellenwert.

Aus dem von Schwarzschild abgeleiteten Gesetz folgt, daß für jede Bromsilbergelatineplatte eine niedrigste Lichtmenge existiert, welche gerade noch eine erste Spur von Schwärzung im Entwickler gibt. Man nennt diese geringste Lichtmenge, welche keine ganz konstante Größe ist, sondern außer mit der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes für ein und dieselbe Platte schwankt mit der Art des Entwicklers, seiner Temperatur und der Dauer seiner Einwirkung, den Schwellenwert der Platte.

Nach der Überschreitung des Schwellenwertes bringt jede weitere Lichtzufuhr zunächst erhöhte Schwärzung im Entwickler hervor.

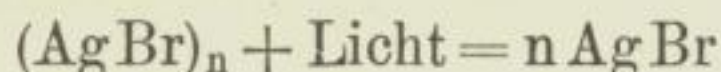
Wir legen nun der weiteren Betrachtung die in dem Kapitel über den Reifungsprozeß gewonnene Anschauung zugrunde. Hiernach war das Endergebnis der Reifung der labile Gleichgewichtszustand eines komplexen Moleküls $(AgBr)_n$ -Gelatine. In der Induktionsperiode ist die Amplitude der mitschwingenden Moleküle nicht ausreichend, um den Komplex $(AgBr)_n$ von der adsorbierten Gelatine loszulösen. Mit dem Schwellenwert setzt dieser Vorgang

1) Phot. Corr. 1899, S. 111.

ein. Der Komplex $(\text{AgBr})_n$ ist entwickelbar. In einem späteren Kapitel soll ausführlich erörtert werden, worauf sich meine Annahme von der Existenz einer solchen Komplexverbindung stützt.

Das weniger steil ansteigende Stück $b-c$ der Schwärzungskurve, welches der Periode der Unterexposition entspricht, ist charakterisiert durch Schwärzungen, welche der einwirkenden Lichtmenge direkt proportional sind. Es verhält sich somit darin anders als das gerade Stück $c-d$ der Kurve, wo die Schwärzung dem Logarithmus der Lichtmenge proportional wächst.

Etwa bei c wendet sich die Kurve steil nach oben. Das zwingt zu der Annahme, daß hier auch ein neues Moment in bezug auf das latente Bild einsetzt. Ich neige der Annahme zu, daß die Resonanzbewegungen der Teilchen von diesem Stadium ab so lebhaft sind, daß der Komplex $(\text{AgBr})_n$ nun im Sinne der Gleichung



zerfällt. Wir kommen hier zusammen mit den sehr gründlichen Betrachtungen, welche Lüppo-Cramer in seinem Werke: „Das latente Bild“ niedergelegt hat. W. Scheffer¹ konnte deutliche Anzeichen einer durch Röntgenstrahlen erfolgten Zersplitterung des Bromsilberkorns mikroskopisch beobachten. H. Siedentopf¹ hat die „Zerstäubung“ des Bromsilbers innerhalb einer Gelatineemulsion im Kardioidmikroskop direkt beobachten können. Wenn die hier berührten Beobachtungen auch vielleicht nicht direkt in Verbindung gebracht werden dürfen mit dem Zerfallen einer labilen Komplexverbindung $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine, wie ich sie in der hochempfindlichen Bromsilbergelatine annehme, so zeigen sie doch, daß der Boden für eine Theorie dieser Art vorbereitet ist.

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild.

c) Die Periode der Normalexposition.

Die unter b besprochenen Vorgänge

1. $[(\text{Ag Br})_n - \text{Gelatine}] + \text{Licht} = (\text{Ag Br})_n + \text{Gelatine}$,
2. $(\text{Ag Br})_n + \text{Licht} = n \text{Ag Br}$

leiten die Entwickelbarkeit des Bromsilbers stets ein und sie sind im Gebiete der Unterexposition und im ersten Teile der Normalexposition deren einzige Ursache. Bei weiterer Steigerung der Lichtmengen läuft neben diesen beiden Vorgängen die chemische Zersetzung des Bromsilbers einher.

3. $\text{Ag Br} = \text{Ag} + \text{Br}$.

Aus dem Verhalten des latenten Bildes bei physikalischer Entwicklung und aus der Einwirkung von Salpetersäure auf das latente Bild scheint mir hervorzugehen, daß die Bromabspaltung erst bei Lichtbeträgen beginnt, welche zwischen 1 SMK. und 10 SMK. liegen, also auf dem Teile $x - x_1$ der Kurve (Fig. 1). Ich nehme mit Lüppo-Cramer an, daß die Zersetzung des Bromsilbers im Lichte nicht bei einem Silbersubbromid stehen bleibt, sondern nach der Formel 3 zum metallischen Silber führt, welches in dem noch unzersetzten Bromsilber adsorbiert bleibt und erst bei sehr bedeutenden Lichtmengen als solches in die Erscheinung tritt.

Ich schlage vor, unter diesen Umständen zu unterscheiden zwischen einem latenten Bilde I. Ordnung und einem latenten Bilde II. Ordnung.

Das latente Bild I. Ordnung ist physikalisch nicht entwickelbar und wird, wie ich ausführlich zeigen werde, durch Salpetersäure in eine nicht mehr entwickelbare Verbindung — vielleicht ein Silberoxybromid — übergeführt. Das latente Bild II. Ordnung läßt sich auf Grund eines Gehaltes an Silberkeimen physikalisch entwickeln und wird durch Salpetersäure nicht zerstört.

d) Die Periode der Überexposition.

Bei *d* ist das gerade, für die Photographie mit Bromsilbergelatine wichtigste Stück der Schwärzungskurve zu Ende. Hier beginnt das Gebiet der Überexposition, welches sich bis *e* und darüber hinaus erstreckt. Bei *e* durchläuft die Schwärzung ein Maximum. In der Periode *d—e* entspricht einer erheblichen Zunahme der Lichtmenge keine wesentliche Zunahme der Schwärzung. Diese Erscheinung erweckt den Eindruck, daß Mangel an Bromsilber vorhanden sei. Wenn dies auch wohl zum Teil zutreffen mag, so muß anderseits geltend gemacht werden, daß sich bereits in diesem Gebiete der rückbildende Einfluß der Solarisation bemerkbar macht. Auf den Ausgleich von Unter- und Überexposition durch geeignete Entwicklung komme ich in einem späteren Kapitel zurück.

e) Die Periode der Solarisation.

Sie hat von jeher das Interesse der Photochemiker beansprucht und verdient es in der Tat. Ich bemerke im voraus, daß ich bezüglich der Ursache der Solarisation in vielen Punkten den Standpunkt teile, den Lüppler-Cramer in einer Reihe von Abhandlungen in der „Photographischen Correspondenz“ dargelegt hat. Insbesondere bin ich überzeugt, daß der Vorgang der Bromabspaltung das Phänomen bedingt und der Schwärzungsrückgang darauf zurückgeführt werden muß, daß das in Freiheit gesetzte Brom sich in den inneren Partien der Schicht in einem solchen Maße anhäufen kann, daß Rückbildungen zustande kommen und nicht entwickelbare Verbindungen gebildet werden.

G. Der hypothetische Komplex $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine.

Bei bestmöglicher Wertung des zurzeit vorliegenden Beobachtungsmaterials und bei sorgfältiger Abwägung alles dessen, was für und gegen die verschiedenen Theorien des latenten Lichtbildes im Laufe der Zeit gesagt worden ist, und bei Benutzung der eigenen in vieljähriger Praxis gesammelten Erfahrungen komme ich zu der Annahme, daß das latente Bild in der Periode der Normalexposition in der Hauptsache auf die Lichtempfindlichkeit einer Komplexverbindung $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine zurückzuführen ist.

Für die physikalische Natur des latenten Lichtbildes I. Ordnung und weiterhin für die Existenz eines solchen komplexen Moleküls sprechen insbesondere folgende Tatsachen:

1. Werden gewisse Verbindungen, welche Brom zu binden vermögen, wie Natriumnitrit, Natriumsulfit, Silbernitrat usw. der Bromsilbergelatineschicht einverleibt, so kann dadurch in der Periode der Überexposition ein intensiveres Ansteigen der Schwärzungen herbeigeführt werden, sowie ferner, daß das Phänomen der „Umkehrung“ in der Periode der Solarisation ausbleibt. Es ist nun bemerkenswert, daß die angeführten Körper eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit weder im Gebiete der Unterexposition noch in der Periode der Normalexposition bewirken, was dafür spricht, daß hier noch keine nennenswerte Bromabspaltung vorliegt und ein latentes Bild I. Ordnung diese Gebiete noch größtenteils beherrscht.

2. Für die physikalische Entwicklung nach primärem Fixieren lag der Schwellenwert bei Versuchen, die ich mit Agfa-Trockenplatten von $16 - 17^\circ$ Sch. anstellte, etwa bei 1,4 SMK. In unserer Schwärzungskurve würde der Punkt x demnach den Ort bezeichnen, wo die Silberabscheidung bzw. die Abspaltung von Brom beginnt. Der Schwellenwert der verwendeten Platte lag bei chemi-

scher Entwicklung bei 0,03, also um das 30 bis 40fache niedriger.

3. Es muß als feststehend angesehen werden, daß das latente Bild auf gereiften Bromsilberschichten nicht „abklingt“, d. h., daß das latente Bild in seiner Entwickelbarkeit bei längerem Aufbewahren der exponierten Schichten nicht merklich zurückgeht. Wenn in einzelnen Fällen das Gegenteil beobachtet worden ist, so muß man annehmen, daß hier Unreinheiten der Schicht eine Rolle gespielt haben. Ganz anders verhalten sich ungeriefte Schichten, insbesondere Jodsilbergelatine. Hier gelangt das latente Bild I. Ordnung nicht zur Geltung. Hier müssen vielmehr die einwirkenden Lichtmengen so

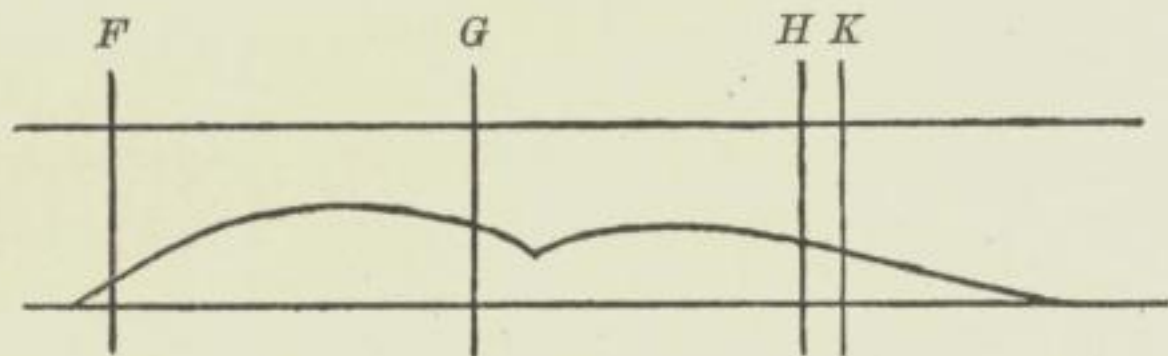


Fig. 2.

bedeutend genommen werden, daß es gleich von vornherein zur Halogenabspaltung kommt. Wo aber Halogenabspaltung vorliegt, ist auch die Möglichkeit der Regenerierung, also des „Abklingens“ vorhanden. Andererseits ist ein durch Licht gesprengter Komplex $(AgBr)_n$ -Gelatine der Regenerierung nicht fähig.

4. Werden Jodsilbergelatine und Bromsilbergelatine miteinander gemischt und Platten gegossen, so ist die Wirkung des Sonnenspektrums die in der Fig. 2 dargestellte. Das Spektrum zeigt einen Knick, es besteht aus zwei Spektren, die einander zum Teil überdecken.¹ Die beiden Emulsionen kommen somit jede für sich zur Darstellung; wir haben hier komplexe Moleküle von der

1) Eders Handbuch der Phot., I. Band, 3. Teil, S. 257

Zusammensetzung $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine und $(\text{AgJ})_n$ -Gelatine nebeneinander.

Wird dagegen bei der Bildung der Emulsion ein Gemenge von KBr und KJ verwendet, so ist das Spektrumbild das in der Fig. 3 dargestellte.

Es hat einen kontinuierlichen Verlauf: es liegt in der Emulsion ein Komplex $\left[\begin{matrix} (\text{AgBr})_n \\ (\text{AgJ})_m \end{matrix} \right]$ -Gelatine vor. Die moderne Trockenplatte hat fast immer einen geringen Jodgehalt. Man ist hierzu gezwungen, weil der Komplex $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine ohne Jodsilbergehalt die Herstellung eines hochlabilen Gleichgewichtszustandes nicht gestattet und das AgBr , ähnlich wie AgCl , bereits bevor dieser

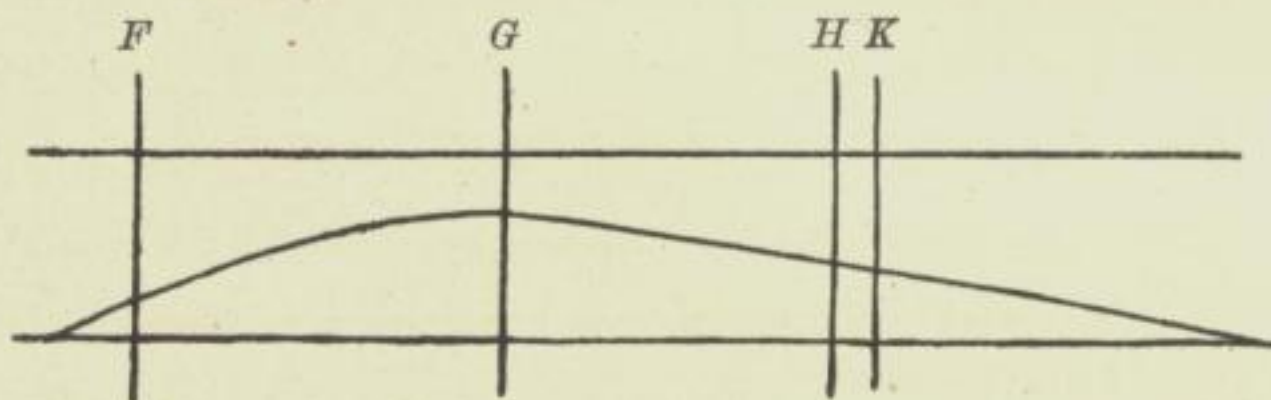


Fig. 3.

labile Zustand erreicht wird, eine partielle Reduktion erfährt. Dagegen kann der Reifungsprozeß bei dem Komplex $\left[\begin{matrix} (\text{Ag Br})_n \\ (\text{AgJ})_m \end{matrix} \right]$ -Gelatine, wobei n viel $>$ m , genügend weit durchgeführt werden. Das Jodsilber ist Bestandteil eines größeren Moleküls geworden, dessen Hauptbestandteile AgBr und adsorbierte Gelatine sind.

5. Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das latente Lichtbild und auf unbelichtete, gereifte Bromsilbergelatine.

Hierüber gibt die Literatur kein klares Bild. Man weiß, daß Oxydationsmittel, wie z. B. mäßig starke Salpetersäure, eine Wirkung auf Bromsilbergelatine in dem Sinne äußern, daß bei nachheriger Entwicklung „Schleier“

auftritt. Dafür gab es bislang keine Erklärung. Eder äußert sich in seiner „Photochemie“ (Handbuch der Photographie, Band I, 2. Teil, S. 282): „Ich kann somit die von Lüppo-Cramer¹ für Bromsilbergelatine zuerst gemachte Angabe, daß Salpetersäure auch beim Lichtauschluß eine Art entwicklungsfähigen Eindruck hervorbringen kann, auch für Kollodiumplatten bestätigen, wenn auch keine unserer Theorien über die Natur entwicklungsfähiger Bildsubstanz auf Bromsilber diese Erscheinung zu erklären vermag.“

Ich glaubte ein besonderes Interesse für diese Erscheinung haben zu sollen und stellte folgende Versuche an:

a) Einwirkung von Salpetersäure auf das latente Lichtbild.

Streifen einer gewöhnlichen Agfa-Trockenplatte von 16 bis 17° Scheiner wurden im kleinen Scheiner-Sensitometer mit 1 Minute Belichtungsdauer in 31,6 cm Abstand von der Lampe belichtet. Das Feld 1 des Sensitometers erhält dabei eine Lichtmenge von 12,6 SMK. Diese Streifen wurden verschieden lange in Normalsalpetersäure (63 g HNO₃ in 1000 ccm Wasser) gebadet und zwar je ein Streifen 0, 5, 15, 30, 45, 60 und 75 Minuten lang; sodann 1½ Stunden in fließendem Wasser gewässert und nun 10 Minuten in Rodinal 1:20 entwickelt. Das Ergebnis enthält die nachstehende Tabelle Nr. 1.

Von Interesse für uns sind folgende Ergebnisse: Bei Nr. 7 ist das latente Lichtbild nach 75 Minuten langer Einwirkung der Salpetersäure verschwunden. Bei Nr. 2 ist der „Schleier“ nach 5 Minuten langer Einwirkung der Salpetersäure von 0,41 auf 1,45 gestiegen, die Differenz $S - S_1$ von 1,50 auf 1,02 gesunken. Es ist

1) Phot. Corr. 1901, S. 159; 1903, S. 671.

Tabelle 1

Nr.	Dauer der Einwirkung der Salpetersäure	Ablesbare Felder	Schwärzung von Feld 1 = S	Schleier = S_1	$S - S_1$
1	0 Minuten	1—20	1,91	0,41	1,50
2	5 "	1—20	2,47	1,45	1,02
3	15 "	1—18	1,64	1,03	0,61
4	30 "	1—15	1,03	0,65	0,38
5	45 "	1—9	1,41	0,23	0,18
6	60 "	1—3	0,23	0,18	0,05
7	75 "	0	—	0,18	—

somit eine Sensibilisierung für die unbelichtete Bromsilbergelatine, dagegen ein Auslöschungsprozeß für das latente Lichtbild eingetreten.

Bei Nr. 4 erzielt der Schleier nur noch eine Schwärzung von 0,65, das latente Bild eine solche von 0,38 und man sieht, daß die Auslöschung des latenten Lichtbildes der Umwandlung des durch die Salpetersäure in der unbelichteten Bromsilbergelatine im ersten Stadium gebildeten Produktes in eine nicht mehr entwickelbare Verbindung vorangeht.

Ich kann diese Erscheinungen nur dahin deuten, daß durch die Einwirkung der Salpetersäure ein Komplex $(AgBr)_n$ -Gelatine gesprengt und das von der adsorbierten Gelatine befreite Produkt $(AgBr)_n$ nun entwickelbar geworden ist, ganz so, als hätte Licht eingewirkt. Die Salpetersäure bleibt indes bei dieser Wirkung nicht stehen. Sie führt das Produkt $(AgBr)_n$ in eine Substanz über, welche im Entwickler nicht mehr reduziert wird — vermutlich ein Silberoxybromid —, und man erkennt, daß die Substanz des latenten Bildes $(AgBr)_n$ bei dieser Überführung einen Vorsprung hat, offenbar, weil das Licht vorgearbeitet hat.

Bemerkenswert ist noch, daß bei 75 Minuten langer Einwirkung der Salpetersäure das latente Bild von 12,6 SMK. noch vollständig umgewandelt wird.

Es möge hier eingeschaltet werden, daß die Annahme eines Komplexes $(AgBr)_n$ -Gelatine in der gereiften Bromsilbergelatine sich auch der Ostwaldschen Stufenregel anpaßt, wonach sich bei allen chemischen Vorgängen zunächst jene Reaktionsprodukte bilden, die unter den jeweiligen Umständen die labilsten sind und wonach erst diese die Tendenz haben, in stabilere überzugehen.

Der bei der Bildung der Bromsilbergelatine-Emulsion entstandene labile Komplex $(AgBr)_n$ -Gelatine strebt während des Reifungsprozesses der stabileren Phase $(AgBr)_n$ zu.

Nach dem oben beschriebenen Versuche mußte ich annehmen, das das latente Bild I. Ordnung durch Normal-Salpetersäure vollständig umgewandelt wird. Um zu prüfen, wie das Verhalten der Bromsilbergelatine sich darstellt

bei Benutzung weitgestufter Belichtungsreihen, wurde noch folgender Versuch ausgeführt: Eine gewöhnliche Agfa-Trockenplatte 9×12 wurde in 7 Streifen

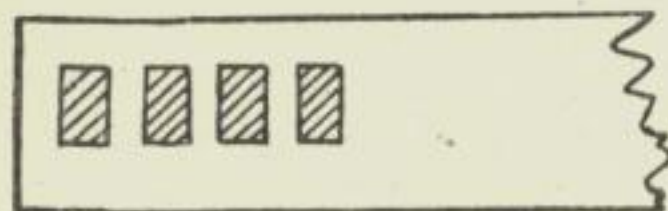


Fig. 4.

$9 \times 1,8$ cm zerschnitten und die Streifen einzeln in der Kassette des kleinen Scheiner-Sensitometers, welche bekanntlich eine Metalleinlage mit fensterartigen Ausschnitten in der in der Fig. 4 angedeuteten Anordnung besitzt, durch eine 16kerzige Kohlenfadenlampe nach Potenzen von 10 derart belichtet, daß Lichtmengen von $1,6 \times 10^0$ bis $1,6 \times 10^6$ zur Einwirkung kamen.

Nach der Belichtung wurden die Streifen zusammen während 40 Minuten in Normal-Salpetersäure gebadet, sodann $1\frac{1}{2}$ Stunden in fließendem Wasser gewässert und nun in Rodinal 1:20 während 5 Minuten entwickelt.

Die Tabelle Nr. 2 enthält das Resultat und zwar, um einen Vergleich zu ermöglichen, vereinigt mit einem korrespondierenden Versuche mit einer nichtgebadeten Agfa-Platte, welche jedoch aus Gründen, die weiter unten

Tabelle 2.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge in SMK	Schwärzung der Felder = S		Schleier = S ₁		Reflexions-Lichthof = S ₂		S — (S ₁ + S ₂)	
		mit HNO ₃ behandelt	nicht behandelt	mit HNO ₃ behandelt	nicht behandelt	mit HNO ₃ behandelt	nicht behandelt	mit HNO ₃ behandelt	nicht behandelt
1	1,6	Das latente Bild I. Ord- nung ist zerstört	0,78	0,18	—	—	Das latente Bild I. Ord- nung ist zerstört	+ 0,78	
2	16	„	1,07	„	—	0,47	„	+ 0,60	
3	160	0,32	1,07	„	—	0,95	+ 0,14	+ 0,12	
4	1600	0,73	1,07	„	—	1,07	+ 0,50	± 0	
5	16000	1,06	1,04	„	—	1,18	+ 0,65	— 0,14	
6	160000	1,48	0,95	„	—	1,18	+ 0,57	— 0,23	
7	1600000	1,99	0,95	„	—	1,07	+ 0,14	— 0,12	

auseinandergesetzt werden, nur 1 Minute in Rodinal 1:20 entwickelt wurde.

Die Tabelle 2 erfordert einige Worte der Erläuterung:

1. Ich entschloß mich, in den meisten Fällen nur 1 Minute mit Rodinal 1:20 zu entwickeln, weil die erhaltenen Schwärzungen dann mit großer Genauigkeit gemessen werden können und vor allen Dingen auch deshalb, weil man das Solarisationsphänomen am besten an dünnen Schichten, wie sie vorliegen bei nur 1 Minuten langer Entwicklung, verfolgen kann.

2. Unter „Schwärzung der Felder, mit HNO_3 behandelt“ erkennt man, daß das latente Bild I. Ordnung bis 16 SMK vernichtet ist und daß sich das latente Bild II. Ordnung ohne Solarisationserscheinungen entwickelt hat.

3. Unter „Schwärzung der Felder, nicht behandelt“ erkennt man, daß die Solarisation bei Nr. 5 (= 1600 SMK.) in die Erscheinung tritt.

4. Unter „Reflexionslichthof, nicht behandelt“ erkennt man, daß sich bereits bei der Belichtung mit 16 SMK. ein Reflexionslichthof an den Stellen der Platte einstellt, welche bei der Belichtung zugedeckt waren.

Es entspricht diese Lichtmenge etwa dem 500fachen Schwellenwert der Platte. Auch W. Scheffer hatte gefunden, daß diese Lichtmenge den Reflexionslichthof in die Erscheinung treten läßt.

Der Reflexionslichthof erreicht bei Nr. 5 und Nr. 6 Schwärzungen, welche diejenigen der korrespondierenden „Felder“ übertreffen, so daß das Phänomen der „Umkehrung“ sich einstellt.

Bei Nr. 7 (= 1600 000 SMK.) beginnt auch der Reflexionslichthof zu solarisieren. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die „Felder“ trotz der enorm großen Lichtmengen, welche zur Einwirkung kamen, immer noch

eine ganz respektable Schwärzung besitzen und daß es in erster Linie das Auftreten eines Lichthofes mit kräftigen Schwärzungen ist, daß die Erscheinung der „Umkehrung“ zustande kommt. Einige allgemeine Betrachtungen über die mutmaßliche Ursache des Schwärzungsrückganges sollen in einem späteren Kapitel folgen.

b) Einwirkung von Brom auf das latente Bild und auf unbelichtete Bromsilbergelatine.

Es gilt als Tatsache, daß das latente Bild durch Brom glatt zerstört wird.

Ich stellte folgende Versuche an:

Streifen einer Agfa-Trockenplatte von 16—17° Sch. wurden im kleinen Scheiner-Sensitometer in 31,6 cm Lampenabstand eine Minute belichtet. Das Feld 1 erhielt somit wieder eine Belichtung von 12,6 SMK. Die Streifen wurden in Bromwasser (1 g Brom auf 1000 ccm Wasser) gebadet, und zwar 0, 5, 15, 30 und 45 Minuten, dann eine Stunde in fließendem Wasser gewässert und nun während 10 Minuten mit Rodinal 1 : 20 behandelt. Die nachstehende Tabelle 3 verzeichnet das Ergebnis.

Tabelle 3.

Nr.	Dauer der Einwirkung des Broms 1 : 1000	Ablesbare Felder	Schwärzung von Feld 1 = S	Schleier = S ₁	S — S ₁
1	0 Minuten	1—20	1,91	0,36	1,55
2	5 „	1—20	2,00	0,55	1,45
3	15 „	1—19	1,05	0,36	0,69
4	30 „	0	0	0	0
5	45 „	0	0	0	0

Die Einwirkung des Broms hat Ähnlichkeit mit der Einwirkung der Salpetersäure. Nach 30 Minuten ist das latente Bild I. Ordnung von 12,6 SMK. beseitigt. Ein zweiter Versuch, bei welchem 7 Streifen einer Agfa-

Trockenplatte nach Potenzen von 10 mit Lichtmengen von $1,6 \times 10^0$ bis $1,6 \times 10^6$ belichtet wurden, ergab, daß auch das latente Bild II. Ordnung bei 30 Minuten langer Einwirkung einer wässerigen Bromlösung 1:1000 ganz in eine nicht mehr entwickelbare Verbindung übergeführt wird.

Die Tabelle zeigt ferner, daß auch hier zunächst eine nicht unwesentliche Zunahme des „Schleiers“ von 0,36 auf 0,55 eintritt, daß aber gleichzeitig das latente Bild I. Ordnung von 1,55 auf 1,45 zurückgeht.

Wir müssen annehmen, daß auch das Brom, ganz wie Licht und Salpetersäure, in einem ersten Stadium der Einwirkung eine Sprengung des labilen Komplexes $(Ag Br)_n$ -Gel. bewirkt.

Was dann im zweiten Stadium der Einwirkung des Broms, wobei latentes Bild wie Bromsilber ihre Entwickelbarkeit einbüßen, erfolgt, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Ich fand an bindemittelfreiem Bromsilber, daß dieses auch im Entstehungsmomente ein zweites Äquivalent, oder auch nur einen Teil davon, nicht aufnimmt. Es ist sicher ein dankbares photochemisches Problem, die Einwirkung von Brom auf Bromsilbergelatine klarzulegen und namentlich das Endprodukt dieser Reaktion zu ermitteln.

c) Einwirkung von Jod auf das latente Bild und auf unbelichtete Bromsilbergelatine.

1 g Jod wurde in 25 ccm Alkohol 96% gelöst. Zu der Lösung ließ ich unter Umrühren 150 ccm Wasser einfließen. Das abgeschiedene Jod wurde nun abfiltriert und in dem jodhaltigen Filtrate wurden Streifen einer Agfa-Trockenplatte, welche wie bei den Versuchen unter a und b im Scheiner-Sensitometer in 31,6 cm Lampenabstand 1 Minute belichtet waren, gebadet. Der Versuch ergab folgendes (Tabelle 4):

Andresen, Das latente Lichtbild.

3

Tabelle 4.

Nr.	Dauer der Einwirkung	Ablesbare Felder	Schwärzung von Feld 1 = S	Schleier = S ₁	S—S ₁	Bemerkung.
1	0 Minut.	1—20	1,91	0,36	+ 1,55	Nr. 1 wurde 10 Minuten, 2, 3 und 4 dagegen 12 Stunden in Rodinal 1 : 20 entwickelt.
2	5 „	1—16 negativ, 16—18 positiv	1,33	0,93	+ 0,40	
3	15 „	1—12 negativ, 13—17 positiv	1,13 Feld 14 = 0,65	0,69	+ 0,44 — 0,04 (Feld 14)	
4	30 „	0	0	0,36		

An dem Ergebnis interessiert zunächst, daß auch Jod die Bromsilbergelatine in einem ersten Stadium der Einwirkung leichter reduzierbar macht, indem Nr. 2 eine Schleierschwärzung von 0,93 ergab. Von Interesse ist ferner, daß in dem nun folgenden Stadium der Einwirkung das latente Bild einen Vorsprung besitzt, der dahin führt, daß es sich bei der nachfolgenden Entwicklung in den höheren Nummern positiv darstellt. Auch diese Vorgänge deuten wiederum darauf hin, daß wir in der Bromsilbergelatine eine Komplexverbindung (Ag Br)_n-Gelatine anzunehmen haben.

Die enorm lange Entwicklungsdauer der mit Jod behandelten Streifen hängt natürlich damit zusammen, daß die Bromsilbergelatine größtenteils in Jodsilbergelatine verwandelt worden ist.

Über das Verhalten frischgefällten Jodsilbers zu Entwicklerlösungen scheinen die Meinungen noch etwas auseinander zu gehen. Ich stellte daher nochmals auch hierüber einige Versuche an. Während in Wasser sus-

pendiertes Bromsilber (und erst recht Chlorsilber) durch die in der Photographie mit Bromsilbergelatine üblichen Entwickler sofort weitgehend reduziert werden, ist beim Übergießen von frischgefälltem und gründlich gewaschenem Jodsilber mit Entwicklern wie z. B.:

90 ccm Wasser,
1,5 g Metol,
10,0 „ Natriumsulfit krist.,
5,0 „ Pottasche

zunächst keine Reduktionswirkung zu erkennen. Erst nach und nach stellt sich eine schwache Graufärbung ein. Erwärmt man das Gemisch, so wird die Reduktion kräftig beschleunigt, desgleichen durch Hinzufügen von Alkalihydraten. Ich stellte ferner fest, daß die Reduktion des Jodsilbers in Gegenwart von Natriumhyposulfit, welches Jodsilber löst, nicht nur nicht erleichtert, sondern sogar erschwert wird. Beim Übergießen von frischgefälltem und gründlich gewaschenem Jodsilber mit einer Lösung aus

90 ccm Wasser,
1,5 g Metol,
10,0 „ Natriumsulfit krist.,
10,0 „ Natriumhyposulfit krist.,
5,0 „ Pottasche

war nach mehreren Stunden noch keine Reduktion nachzuweisen. Die Anwesenheit des Natriumhyposulfits scheint somit das Jodsilber sogar gegen die Reduktionswirkung des Entwicklers zu schützen. Wie Licht, Salpetersäure, Brom und Jod scheint auch Wasserstoffsperoxyd in einem ersten Stadium zu wirken. Ich plazierte einen im Scheiner-Sensitometer während 1 Minute in 1 m Abstand belichteten Streifen einer Agfa-Trockenplatte während $\frac{1}{2}$ Stunde in 5 mm Entfernung über 3 % Wasserstoffsperoxyd und erhielt eine deutliche Zunahme des „Schleiers“ bei nachfolgender Entwicklung mit Rodinal 1:20.

H. Das Solarisationsphänomen.

Die Vorgänge, welche beobachtet werden, wenn man die Silberhaloide über das Gebiet der Normalexposition erheblich hinaus belichtet, haben von jeher lebhaftes Interesse gefunden. Sie sind in der Tat für die Erkenntnis der Vorgänge in der Schicht sehr wichtig. Auch im verflossenen Jahrzehnt ist an diesem Problem eifrig gearbeitet worden. Die Meinungen gehen indessen auch heute noch erheblich auseinander. Es ist sogar zu sehr lebhaften Kontroversen gekommen, wobei die Wogen der Erregung eine bedenkliche Höhe erreichten und harte Worte fielen. Ich äußere mich daher nur mit einer gewissen Scheu über dieses Problem, welches wie ein böses Wespennest anmutet.

Für die Beurteilung des Phänomens der Solarisation scheinen mir insbesondere folgende Momente wichtig zu sein:

1. Die verschiedene physikalische und chemische Natur der Halogene und ihrer Silberverbindungen.
2. Der Dispersitätsgrad des Halogensilbers (Korngröße).
3. Der Einfluß des Reflexionslichthofes auf das Phänomen.
4. Die Überführung der Silberhaloide in nicht mehr entwickelbare Verbindungen durch im Lichte freigewordenes Halogen.

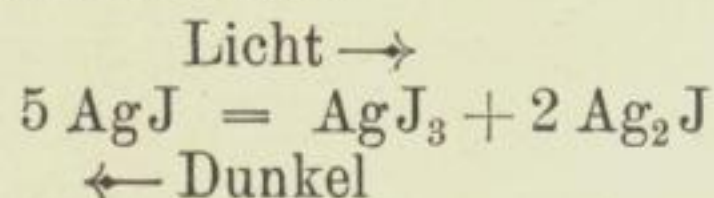
Das unter 4. genannte Moment ist für das Phänomen des Schwärzungsrückganges das wichtigste und wesentlichste. Die gleiche Auffassung hat auch Lüppo-Cramer¹; er äußerte sich: „Der Kernpunkt der Frage scheint mir darin zu liegen, daß sowohl eine kontinuierliche Halogenabspaltung als auch eine Regenerierung bei der Solarisation stattfindet.“

1) Phot. Corr. 1912, S. 15.

Mit Bezug auf den Punkt 1 müssen wir uns gegenwärtigen, daß innerhalb des Temperaturintervalls, welches für die Photographie zunächst in Betracht kommt, das Chlor gasförmig, Brom flüssig und das Jod ein fester Körper ist, sowie daß Brom und Jod auch innerhalb dieses Temperaturintervalls eine hohe Dampftension besitzen.

Wir haben uns ferner darauf zu besinnen, daß die Affinität der Halogene zum Silber in der Reihenfolge Chlor, Brom, Jod zunimmt. In Bezug auf Punkt 2 verdient hervorgehoben zu werden, daß das Korn von Chlorsilbergelatineschichten sehr fein und einer solchen Vergrößerung, wie wir sie in der gereiften Bromsilbergelatine beobachten, nicht fähig ist. Das Chlorsilbergelatinekorn ist somit dadurch charakterisiert, daß sein Silberhaloid leicht Halogen abspaltet, daß dieses Halogen gasförmig ist und daß sein sehr feines Korn möglichst günstige Diffusionsverhältnisse schafft, so daß ein größerer Halogendruck nicht aufkommen kann. Damit steht in Zusammenhang, daß das Phänomen der Solarisation bei Chlorsilberschichten nicht bekannt ist.

Bei der Jodsilbergelatine liegen die Verhältnisse zum Teil gerade entgegengesetzt. Es bedarf erheblich größerer Lichtmengen, um das Jodsilber zu spalten. Abgeschieden würde das Jod viel schwerer diffundieren als Chlor und Brom. So sehen wir denn, daß die Jodsilbergelatine sehr leicht solarisiert und daß andererseits aber auch die Lichtreaktionen des Jodsilbers umkehrbar sind. Nach Eder¹ können wir das Verhalten des Jodsilbers durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Das nur schwierig im Licht zerlegte Jodsilber läßt kein freies Jod entstehen, sondern ordnet sich zu neuen

1) Jahrbuch für Phot. 1905, S. 88.

Konstellationen, die sich beim Aufhören der Lichtwirkung in normales Jodsilber zurückverwandeln. Die Bromsilbergelatine nimmt eine mittlere Stellung ein. Begünstigt wird das Zustandekommen des Phänomens zweifellos durch das verhältnismäßig große Korn der gereiften Bromsilbergelatine, welches die Bromdiffusion hindert und dadurch die Regression befördert.

Der Einfluß des Reflexionslichthofes auf das Phänomen der Solarisation.

Bei dünnen Schichten treten die charakteristischen Merkmale des Phänomens der Solarisation eindeutiger hervor als bei dickeren. Ich verschaffte mir diesen Vorteil, wie schon angedeutet, dadurch, daß ich die Entwicklungsdauer der belichteten Schicht so kurz wählte, daß nur der obere Teil der Schicht davon betroffen wurde.

Was die Gewinnung abgestufter Belichtungsreihen betrifft, so ist es wohl einleuchtend, daß die feine Abstufung wie sie die bekannten Sensitometer zur Ausführung von Bestimmungen im Gebiete der Unterexposition oder auch noch im Gebiete der Normalexposition besitzen, sich für das Studium des Solarisationsphänomens weniger bewähren werden.

Hierbei kann der Abstufungsexponent erheblich höher genommen werden. Ich exponierte unter Benutzung einer 16kerzigen Kohlenfadenlampe nach Potenzen von 10 in der auf Seite 29 beschriebenen Weise. Nachstehend gebe ich nochmals das Resultat einer solchen Belichtung unter Verwendung einer Agfa-Trockenplatte und bei einer Entwicklungsdauer von 1 Minute (Tabelle 5).

Die Solarisation der „Felder“ setzt ein bei der Einwirkung von Lichtmengen zwischen 1600 und 16 000 SMK. Der Reflexionslichthof, welcher bereits bei 16 SMK. von den unteren Teilen der Schicht heraufzusteigen beginnt, zeigt erst Solarisation in diesem oberen Teile der Schicht

bei der Einwirkung von 1 600 000 SMK. Die Erscheinung der Umkehrung tritt daher vom 5. Streifen ab auf. „Direkte Schwärzung“ war bei 6 eben erkennbar, bei 7 deutlich.

Tabelle 5.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₁	S - S ₁
1	1,6	0,78	0	—	—
2	16	1,07	"	0,47	+ 0,60
3	160	1,07	"	0,95	+ 0,12
4	1600	1,07	"	1,07	+ 0
5	16000	1,04	"	1,18	- 0,14
6	160000	0,95	"	1,18	- 0,23
7	1600000	0,95	"	1,07	- 0,12

Die Tabelle 6 zeigt das Versuchsergebnis bei einer Platte, welche in dem Rufe steht, daß das gerade Stück der Schwärzungskurve besonders lang ist und Überexpositionen weniger leicht auftreten. Die „Umkehrung“ zeigt sich hier statt vom 5. erst vom 6. Streifen ab und der Reflexionslichthof zeigt auch beim 7. Streifen noch keine Regression. „Direkte Schwärzung“ ist vom 5. Streifen ab erkennbar.

Tabelle 6.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₁	S - S ₁
1	1,6	0,47	0	—	—
2	16	0,92	"	—	—
3	160	1,22	"	0,61	+ 0,61
4	1600	1,38	"	0,92	+ 0,46
5	16000	1,38	"	1,33	+ 0,05
6	160000	1,30	"	1,44	- 0,14
7	1600000	1,27	"	1,49	- 0,22

Man erkennt unschwer, daß der Reflexionslichthof der eigentliche Störenfried bei diesen extremen Belichtungen ist. Es war daher von Interesse, das Verhalten

von sog. lighthoffreien Platten zu prüfen. Ich wählte hierfür die bekannten Fabrikate der „Agfa“, die Isolarplatte und die Isorapidplatte. Die Tabelle Nr. 7 betrifft die Isolarplatte, Tabelle 8 die Isorapidplatte.

Tabelle 7.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₁	S — S ₁
1	1,6	0,41	0	—	—
2	16	0,86	„	—	—
3	160	0,95	„	—	—
4	1 600	0,98	„	—	—
5	16 000	0,95	„	—	—
6	160 000	0,81	„	— ¹	—
7	1 600 000	0,88	„	0,98	— 0,10

Tabelle 8.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₁	S — S ₁
1	1,6	0,47	0	—	—
2	16	0,97	„	—	—
3	160	1,06	„	—	—
4	1 600	1,07	„	—	—
5	16 000	1,00	„	—	—
6	160 000	0,82	„	0,98	— 0,16
7	1 600 000	0,91	„	1,06	— 0,15

Die Tabellen 7 und 8 illustrieren die große Überlegenheit der Isolar- und Isorapidplatte über die gewöhnliche Platte mit Bezug auf den Spielraum in der Expositionszeit. Ich komme darauf zurück.

Die Isolarplatte zeigt den Diffusionslichthof infolge der ihr eigenen geringen Anfärbung der Schicht weniger als die Isorapidplatte, was in der Tabelle nicht zum Ausdruck gebracht werden konnte.

1) Nr. 6 zeigt stellenweise Reflexionslichthof; man sieht, er ist im Kommen.

Schon Abney hat mitgeteilt, daß die Solarisation durch die Anwesenheit gewisser Körper aufgehoben wird. Derartige Körper sind Silbernitrat, Natriumnitrit, Natriumsulfit. Neuerdings werden von der Paget Prize Plate Co Salze des Hydrazins für den gleichen Zweck verwendet. Man weiß heute, daß die Wirksamkeit dieser Körper in dem angedeuteten Sinne auf ihre Fähigkeit, Halogen zu binden, zurückzuführen ist.

Die Tabelle 9 veranschaulicht die Wirkung an einer Agfa-Trockenplatte. Dieselbe wurde 5 Minuten in einer Nitritlösung 1:50 gebadet und dann getrocknet.

Tabelle 9.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung des Reflexionslichthofes = S	S—S ₁
1	1,6	0,47	0	—	—
2	16	1,01	"	—	—
3	160	1,12	"	0,75	+ 0,37
4	1600	1,22	"	1,05	+ 0,17
5	16000	1,29	"	1,17	+ 0,12
6	160000	1,33	"	1,26	+ 0,07
7	1600000	1,38	"	1,33	+ 0,05

Bemerkung: Direkte Schwärzung bei 5—7.

Es kommt zwar nicht zur „Umkehrung“, allein die Schwärzung der „Felder“ überwiegt so wenig über die Schwärzung des Reflexionslichthofes, daß das Mittel nicht brauchbar erscheint für die Herstellung von Schichten mit erhöhtem Spielraum in der Expositionszeit. Lüppo-Cramer¹ trifft daher das Richtige, wenn er einwendet, daß durch „Imprägnierung der Platte mit Halogenabsorptionsmitteln zwar die Bildumkehrung bei der Solarisation verhindert werde, nicht aber das, was man in der Praxis als Überexposition bezeichne und fürchte“.

1) Jahrbuch für Photographie, 1912, S. 481.

Auch die physikalische Entwicklung wurde für das Studium des Solarisationsphänomens herangezogen. Man fand, daß Belichtungen im Solarisationsgebiet sich bei physikalischer Entwicklung normal hervorrufen lassen. Die Tabelle 10 bestätigt dies; es kommt nicht zur Umkehrung, was allem Anschein nach jedoch nur darauf zurückzuführen ist, daß der Reflexionslichthof infolge Fehlens des Bildes I. Ordnung weniger kräftig zur Ausbildung gekommen ist. Im übrigen ist die Wirkung der physikalischen Entwicklung hier nicht prinzipiell verschieden von derjenigen der chemischen Entwicklung.

Tabelle 10.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier = S ₁	Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₂	S - S ₁
1	1,6	{ Eben sichtbar, jedoch nicht meßbar }	0,41	—	—
2	16	0,64	"	—	+ 0,23
3	160	0,78	"	—	+ 0,37
4	1600	0,93	"	0,23	+ 0,52
5	16000	0,98	"	0,36	+ 0,57
6	160000	1,00	"	0,56	+ 0,59
7	1600000	1,02	"	0,48	+ 0,61

Recht instruktiv ist ein Befund der Tabellen 7 und 8. Von dem Streifen 4 ab (Tabelle 7) geht die „Schwärzung der Felder“ von 0,98 kontinuierlich auf 0,81 bei 6 zurück, um bei dem Streifen 7 wieder auf 0,88 anzuwachsen. Ein ähnliches Bild gibt die Tabelle 8. Diese Zunahme der „Schwärzung der Felder“ des Streifens 7 ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Bromsilberkörner, welche bei Belichtung bis zu 160 000 SMK. nur durch direkt einstrahlendes Licht getroffen wurden, bei 7 durch den Reflexionslichthof nun auch von unten belichtet werden und an der nach unten gekehrten Seite entwickelt werden.

Die vorstehenden Tabellen lassen die Bedeutung, welche der Reflexionslichthof für das Zustandekommen des Solarisationsphänomens hat, sehr deutlich erkennen. Reflexionslichthöfe treten nun bei der praktischen Ausübung der Photographie allgemein ein, sobald es sich um die Wiedergabe großer Lichtkontraste handelt. Insbesondere zeigen sie sich in solchem Umfange, daß das Solarisationsphänomen dabei eine Rolle spielt, bei der Aufnahme von Objekten, bei welchen ein ungünstig belichteter Vordergrund zugleich mit einem Stück des Himmelsgewölbes abgebildet werden muß (Waldinneres mit etwas Himmel, desgleichen tiefe Schluchten; Innenaufnahmen gegen Fenster, durch welche der Himmel sichtbar ist usw.). Ich kann daher nur wiederholen, was ich schon bei früherer Gelegenheit hervorgehoben habe, daß man nicht nur bei Innenaufnahmen, sondern insbesondere auch bei allen Aufnahmen in der Landschaft nur Platten vom Typus der Isolar- und Isorapidplatten benutzen sollte.

Vom theoretischen Standpunkte ist noch von Interesse, was E. Senior¹ bei mikroskopischer Beobachtung von Schnitten durch eine solarisierend belichtete Schicht feststellte: „Es ergab sich, daß der Silberniederschlag am dichtesten an der äußeren Fläche (wo das Licht auffällt) ist, jedoch eine zweite Anhäufung des Niederschlags an der entgegengesetzten Seite sich befindet, während die mittlere Partie eine geringere Anhäufung des Silberkorns zeigt. Senior sucht diese Erscheinung mit der Annahme zu erklären, daß das durch die Lichtwirkung abgespaltene Brom aus dem Innern nicht entweichen könne, sich anhäufe und verzögernd wirke.“

1) Eder, Jahrbuch für Phot., 1904, S. 446.

Die Überführung der Silberhaloide in nicht mehr entwickelbare Verbindungen durch im Lichte freiwerdendes Halogen.

Wenn wir nun auch den Reflexionslichthof als ein wichtiges Moment für das Zustandekommen des Solarisationsphänomens anerkennen müssen, so bleibt daneben die Tatsache bestehen, daß ein Rückgang der Schwärzung eintritt, sobald die zugeführte Lichtmenge einen gewissen, nicht für alle Platten gleichen Betrag überschreitet. Daß diese Erscheinung eine Wirkung des freiwerdenden Broms ist, darüber kann nach meiner Meinung kaum mehr ein Zweifel bestehen: Wir können das Freiwerden des Halogens direkt nachweisen; wir beobachten an dem Auftreten von metallischem Silber, daß eine Spaltung des Bromsilbermoleküls im Lichte stattgefunden hat; wir vermeiden die Solarisation dadurch, daß wir der Schicht bromabsorbierende Agentien einverleiben; wir wissen, daß Brom nicht nur das latente Bild I. und II. Ordnung, sondern die gesamte Bromsilberschicht in eine nicht mehr entwickelbare Verbindung überführen kann. Damit ist doch wohl für das erste Solarisationsgebiet als erwiesen anzusehen, daß das im Lichte freiwerdende Brom es ist, welches die Regression veranlaßt.

J. Zur Chemie der chemischen Entwickler.

Nach den Anschauungen, welche ich in den vorausgegangenen Kapiteln mitteilte, haben wir zu unterscheiden zwischen einem latenten Bilde I. Ordnung und einem latenten Bilde II. Ordnung. Das latente Bild I. Ordnung war insofern physikalischen Ursprungs, als es sich in einem ersten Stadium der Lichtwirkung darum handelte, das bei der „Reifung“ entstandene komplexe Molekül $(\text{AgBr})_n$ -Gelatine zu sprengen, woran sich dann in einem

zweiten Stadium die weitere Aufteilung des Komplexes $(\text{AgBr})_n$ durch einen Akt der „Zerstäubung“ in n AgBr anschoß. Das latente Bild II. Ordnung war, wie wir sahen, charakterisiert durch den chemischen Vorgang einer kontinuierlichen Abscheidung von Brom und Bildung von Adsorptionsverbindungen zwischen Bromsilber und Silber, und das Phänomen der Solarisation hatten auch wir als eine Folgeerscheinung des bei der Bildung des latenten Bildes II. Ordnung freiwerdenden Broms gekennzeichnet.

Bromsilber wie auch seine Adsorptionsprodukte sind entwickelbar; beide werden in den als „chemische“ Entwickler bekannten wäßrigen Lösungen zu metallischem Silber, welches im wesentlichen die Substanz des photographischen Bildes in Bromsilbergelatine bildet, reduziert.

Die „Chemie der organischen Entwicklersubstanzen“ habe ich für den III. Band von Eders Ausführlichem Handbuch der Photographie bearbeitet. Das dort Gesagte gilt auch heute noch, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß das Tatsachenmaterial inzwischen weiter angewachsen ist.

Die Zeit der Auffindung neuer, wertvoller Entwickler ist vorbei. Eine stattliche Anzahl von Entwicklersubstanzen hat mehr oder weniger Eingang in die photographische Praxis gefunden. Da ist es denn wohl angebracht, wenn wir einen Rückblick auf die vergangene Epoche tun und vor allen Dingen einmal die Frage stellen: Sind die vielen Entwicklersubstanzen, welche der heutige Markt feilhält, wirklich für die praktische Ausübung der Photographie erforderlich oder auch nur angenehm? Ich bin überzeugt, daß jeder Eingeweihte mir beipflichten wird, wenn ich diese Frage mit einem glatten „Nein“ beantworte. Ich habe im zweiten Abschnitt zur „Chemie der organischen Entwicklersubstanzen“ in Eders Handbuch der Photographie ausführlich die „Bedingungen für die Wirksamkeit und die praktische Brauchbarkeit organischer Ent-

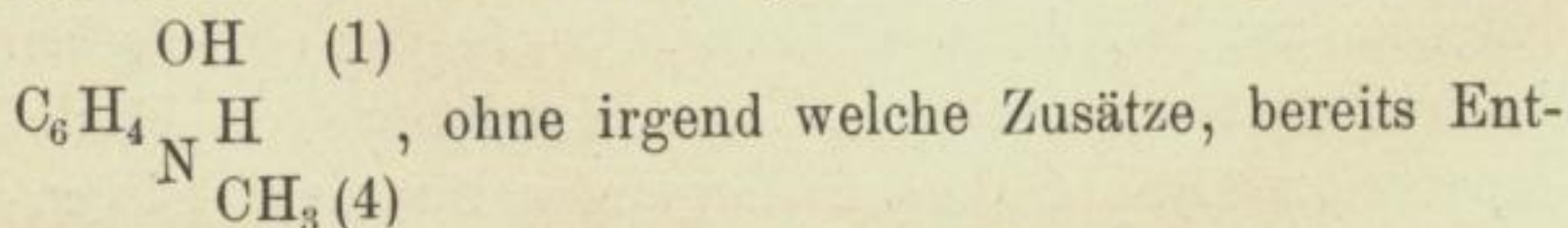
wicklersubstanzen“ aufgezählt und besprochen. Wenn wir diesen Maßstab einmal anlegen und die vielen Entwickler-substanzen Revue passieren lassen, so gelingt es, eine engere und engste Auswahl zu treffen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das Metol bei einem solchen Ausscheidungskampfe den Sieg davontragen würde. Man wird vielleicht einwenden:

1. das Metol gibt nicht die kräftigen Deckungen der Lichter, wie sie für bestimmte Fälle erforderlich sind und
2. das Metol ist nicht abstimmbare genug bei Fehl-expositionen.

Zu 1. bemerke ich schon an dieser Stelle, daß das Metol genau so gut intensive Schwärzungen liefert, wie jede andere Entwicklersubstanz (Hydrochinon inbegriffen). Das Mittel ist ein sehr einfaches: Man braucht die Entwicklerlösung nur entsprechend konzentriert in Bezug auf das Metol anzusetzen und durch entsprechenden Bromid-zusatz dafür zu sorgen, daß die Lösung ihre volle Tiefen-wirkung entfalten kann. Zu der Frage der Abstimmbar-keit des Metols werde ich mich im nächsten Kapitel äußern und dort zeigen, daß sich die Verhältnisse so wählen lassen, daß das Metol eine ganz hervorragende Abstimmbarekeit an den Tag legt.

Es ist schon heute ganz unverkennbar, daß auch die photographische Praxis sich immer mehr für das Metol entscheidet, und es steht zu erwarten, daß das Metol in einer nicht so sehr fernen Zeit, wenn auch nicht aus-schließlich, so doch ganz vorwiegend benutzt werden wird.

Das Metol hat dadurch ein besonderes Interesse, daß die seinen Entwicklerlösungen zugrunde liegende Base



wicklungsvermögen entfaltet. Das Metol hat diese Eigen-

schaft übernommen von der Muttersubstanz aller jener Entwickler, die neben einer Hydroxylgruppe OH eine Amidogruppe NH₂ in der Parastellung (1:4) als wirksame Gruppe enthalten, nämlich dem Paramidophenol $C_6H_4 \begin{matrix} OH (1) \\ NH_2 (4) \end{matrix}$. Das Paramidophenol ist bekanntlich das

Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Rodinals. Und mit Bezug auf das Rodinal wollen wir hier einschalten, daß es sich einer enormen Beliebtheit erfreut und sicher zu denjenigen Entwicklern gehört, welche sich dauernd neben Metol behaupten werden. Das Rodinal ist in der Tat für die Hervorrufung von Expositionen im Gebiete der Unterexposition und der Normalexposition nicht leicht durch etwas Besseres zu übertreffen.

Indem wir fortfahren in unserer Betrachtung, so ist zu erwähnen, daß das Hydrochinon $C_6H_4 \begin{matrix} OH (1) \\ OH (4) \end{matrix}$ nicht die Eigenschaft hat, für sich allein, also in Abwesenheit von alkalischen Salzen, belichtetes Bromsilber zu reduzieren.

Es ist zweifellos von erheblichem Interesse, diese Erscheinung etwas weiter zu verfolgen, um so mehr, als wir dadurch etwas Licht auf die Rolle werfen können, welche den „Alkalien“ in einer Entwicklerlösung zufällt.

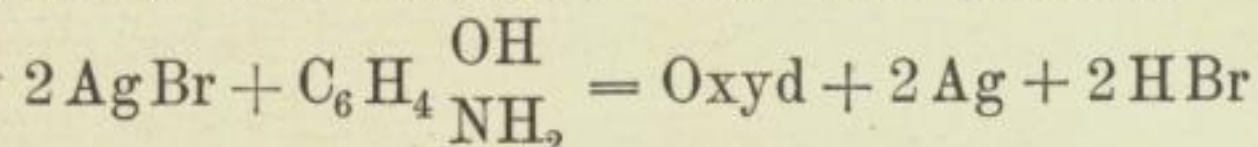
Wir haben also daran festzuhalten, daß eine wäßrige Hydrochinonlösung belichtete Bromsilbergelatine oder Chlorsilbergelatine nicht reduziert. Es tritt auch keine Reaktion ein in Abwesenheit von Gelatine, denn frischgefälltes Brom- oder Chlorsilber wird selbst beim Erwärmen bis zum Kochen durch eine wäßrige Hydrochinonlösung nicht reduziert. Dagegen besitzen die Par-

amidophenolbase $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$ und die Metolbase $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ N \\ CH_3 \end{matrix}$

für belichtete Brom- und Chlorsilbergelatineschichten ein, wenn auch nicht sehr kräftiges, so doch nicht zu ver-

kennendes Entwicklungsvermögen. Wie hat man sich dieses verschiedene Verhalten zu erklären?

Es liegt nahe, anzunehmen, daß die genannten Basen deshalb Entwicklungsvermögen besitzen, weil sie eben Basen sind und deshalb die bei dem Prozesse

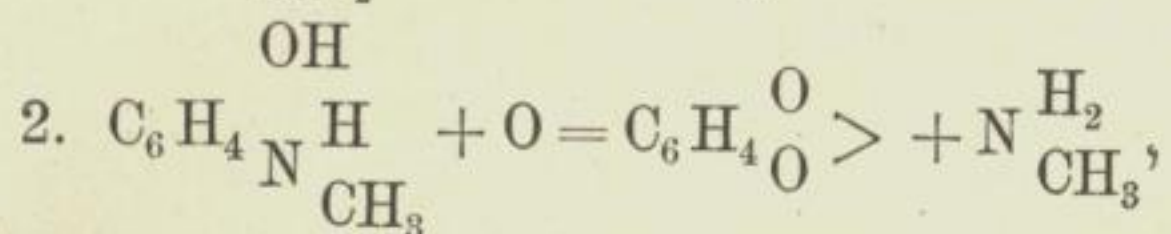
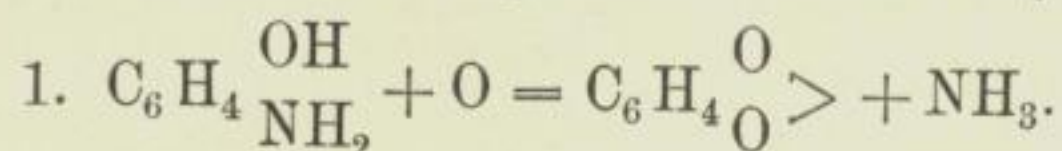


entstehende Bromwasserstoffsäure durch den Überschuß der Base im Entwickler gebunden wird. Die Erklärung ist nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, denn verwendet man das Hydrochinon in Gegenwart von neutralen Alkalisulfiten, so tritt eine schwache Entwicklung ein, ähnlich derjenigen, welche das Paramidophenol ohne alle Zusätze gibt (siehe untenstehende Zusammenstellung). Der Satz wird Geltung haben, daß chemische Entwicklung nicht eintreten kann, wenn die Versuchsbedingungen die Bildung freier Bromwasserstoffsäure zulassen.

Wenn man nun aber die Vergleiche zwischen dem Hydrochinon und dem Paramidophenol weiter ausdehnt, so erkennt man bald, daß hier noch eine tiefer liegende Verschiedenheit der beiden Substanzen in Bezug auf ihr Verhalten beim Entwickeln vorhanden sein muß. Während z. B. Hydrochinon-Sulfit in 1 Stunde auf einem Streifen einer Agfa-Trockenplatte, welche in 31,6 cm Lampenabstand 1 Minute im Scheiner-Sensitometer be-lichtet worden war, das Feld Nr. 1 nur mit einer Schwärzung von **0,41** hervorrief, entwickelte das Paramidophenol unter den gleichen Bedingungen in **10** Minuten das Feld Nr. 1 mit einer Schwärzung von **1,20**.

	Entwickler- substanz g	Natri- umsulfit krist g	Wasser ccm	Dauer d. Entwick- lung Minuten	Schwär- zung nach 12,6 SMK.	Schleier
Hydrochinon	1,0	10	100	60	0,41	0,14
Paramidophenol	0,5	0	100	60	0,60	0,23
„	0,5	5	100	10	1,20	0,36

Paramidophenol und Metol werden durch Oxydationsmittel außerordentlich glatt zu Chinon oxydiert:



so daß es zunächst nahe lag, das Entwicklungsvermögen des Körpers damit in Zusammenhang zu bringen. Das sehr verschiedene Verhalten im Vergleich zum Hydrochinon spricht indes nicht dafür, daß sich etwas Derartiges abspielt. In der Tat beobachtet man nicht, daß Ammoniak NH_3 (Salmiakgeist) auftritt, z. B. beim Entwickeln mit Rodinal oder Methylamin $\text{N} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (Geruch nach gekochten Krebsen) beim Entwickeln mit Metol. Man wird daher annehmen müssen, daß im Paramidophenol- bzw. Metolentwickler keine Chinonionen wirksam sind.

Somit tritt die Frage an uns heran: Welche Zusammensetzung und welche Eigenschaften haben die korrespondierenden Produkte des Paramidophenols und des Metols?

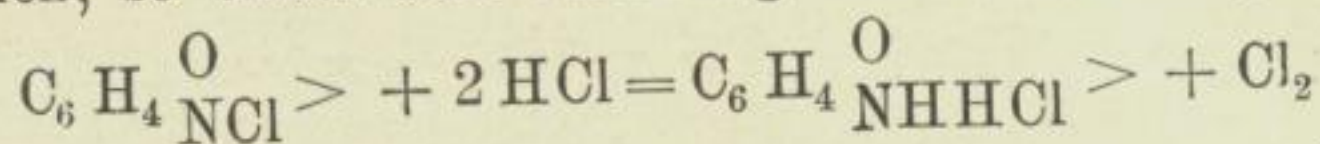
Ich habe als ganz junger Chemiker im Jahre 1879/80 in meiner Inaugural-Dissertation „Über Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen“ die hohe Befriedigung gehabt, die Konstitution einer interessanten Körperklasse aufklären zu können.¹

Ich ermittelte nämlich, daß die bei der Einwirkung von Chlor auf Paramidophenol entstehende Verbindung die Konstitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{N} \text{Cl} \end{array} >$ besitzt und legte die Reaktionen der neuen Körper in mehreren Experimentaluntersuchungen fest.

1) Journal für praktische Chemie (2) 23.

Andresen, Das latente Lichtbild.

Uns interessiert daran folgendes: Läßt man auf die Lösung des Chinonchlorimids $C_6H_4\overset{O}{N}Cl >$ in trockenem Benzol einen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas einwirken, so bildet sich nach folgender Umsetzung



glatt das salzsaure Salz des Chinonimids $C_6H_4\overset{O}{N}H >$, also desjenigen Körpers, dessen Ionen wir im Paramidophenolentwickler annehmen müssen.

Während nun das Benzochinon $C_6H_4\overset{O}{O} >$ ein Körper ist, welcher in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur und darüber als ziemlich beständig gelten kann, ist das Chinonimid $C_6H_4\overset{O}{N}H >$ sogar in der Form des salzsauren Salzes ein Körper, welcher in Gegenwart von Wasser höchst unbeständig ist. Schon kurzes Liegen an feuchter Luft führt die schön gelbgefärbte Verbindung in unansehnliche schwarze Massen über. Und hier kommen wir nun dahin, zu erkennen, aus welchem Grunde Paramidophenol als solches hervorrufft, und aus welchem Grunde ferner Paramidophenol mit neutralen Alkalisulfiten so sehr viel energischer entwickelt als Hydrochinon unter den gleichen Bedingungen. Es ist die so sehr verschiedene Beständigkeit ihrer ersten Oxydationsprodukte, welche eine entscheidende Rolle spielt. Das Hydrochinon wird selbst durch große Mengen kohlensaurer Alkalien nicht zu einem Rapidentwickler; es reagiert stark auf Bromidzusatz und Temperaturerniedrigung hebt das Entwicklungsvermögen nahezu auf, offenbar, weil die Beständigkeit des Chinons in wässriger Lösung bei niedrigerer Temperatur zunimmt.

Ganz anders das Metol, als dessen erstes Oxydationsprodukt wir ein höchst reaktionsfähiges Methylchinoni-

mit $C_6H_4\overset{O}{N}CH_3 >$ annehmen müssen. Das Metol ist schon mit verhältnismäßig geringen Mengen kohlenaurer Alkalien ein Rapidentwickler, und es reagiert dann auf Temperaturunterschiede und auf Bromidzusatz äußerst wenig.

Wir treffen daher wohl das Richtige, wenn wir den Satz aussprechen:

Maßgebend für die „Rapidität“ einer Entwicklerlösung ist die Schnelligkeit, mit welcher das primäre Oxydationsprodukt der betreffenden Entwicklersubstanz unter den jeweiligen Umständen beim Entwickeln beseitigt und in Formen überführt wird, welche dem Prozeß die „Umkehrbarkeit“ nehmen. Die vorstehend entwickelte Anschauung scheint mir völlig in Einklang zu stehen mit der von Luther¹ gegebenen und von Lüppo-Cramer² bestätigten Theorie der Entwicklung, nach welcher das Oxalat beim Eisenentwickler, sowie das Alkali oder auch schon das Sulfit bei den organischen Entwicklern den Zweck haben, das Potential des Oxydationsproduktes zu verringern.

K. Folgerungen für die Photographie mit Bromsilbergelatine.

a) Aufnahmen im Gebiete der Normalexposition.

Wir haben schon hervorgehoben, daß das nahezu gerade Stück der „Schwärzungskurve“ (siehe Fig. 1) *c—d* von besonderer Bedeutung ist; es umfaßt das Gebiet der Normalexpositionen und ist bei guten Trockenplatten von solcher Ausdehnung, daß ein Gegenstand mit mittleren Kontrasten sich mehrfach mit aufeinanderfolgenden

1) Chemische Vorgänge in der Photographie 1899.

2) Jahrbuch für Phot. 1902, S. 52.

Expositionszeiten abbilden läßt. Um dies etwas weiter auszuführen, wolle man bemerken, daß das gerade Stück unserer Schwärzungskurve etwa durch Lichtmengen von 0,7 SMK. bis 100 SMK. entstanden ist. Da man mit Hurter und Driffield¹ annehmen kann, daß sich die Unterschiede der Lichtintensitäten selbst bei Objekten mit erheblichen Kontrasten meist nicht über das Verhältnis 1:30 erstrecken, so ist es klar, daß man etwa fünf total verschiedene Expositionen machen kann, welche sämtlich auf dem geraden Stück der Schwärzungskurve liegen. Derartige Expositionen können in einem und demselben Entwickler gleich lange entwickelt werden. Man erhält dann Negative, welche ein sehr verschiedenes Aussehen haben, indem die Dichtigkeiten in allen Tonabstufungen beträchtlich verschieden sein können, und nichtsdestoweniger identische Kopien liefern.

Gute Trockenplatten haben somit einen gewissen Spielraum in der Expositionszeit. Da das Treffen der richtigen Expositionszeit keineswegs immer leicht, auf der andern Seite aber für das einwandfreie Gelingen einer Aufnahme sehr wichtig ist, so soll der Spielraum in der Expositionszeit möglichst groß, das gerade Stück der Schwärzungskurve daher möglichst lang sein.

Es hat sich ferner ergeben, daß auch der Neigungswinkel, den das gerade Stück der Schwärzungskurve mit der Abzissenachse bildet, von Wichtigkeit für die Naturtreue der photographischen Abbildung ist. Es sind nämlich die Kopiermaterialien des Handels meist so beschaffen, daß sie die Kontrastunterschiede des photographierten Gegenstandes am richtigsten wiedergeben, wenn dieser Neigungswinkel ungefähr 45 Grad beträgt. Für „hart“

1) Eders Jahrbuch für Photographie 1894, S. 165.

arbeitende Kopierpapiere soll der Neigungswinkel der Schwärzungskurve im Gebiet der Normalexposition unter 45 Grad, für „weich“ arbeitende über 45 Grad liegen. Wir sind in der Lage, durch die Entwicklung auf den Neigungswinkel der Kurve in erheblichem Grade einzuwirken und zwar sowohl durch geeignete Zusammensetzung der Lösung, als auch durch die Entwicklungsdauer.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß auch die gewöhnliche Trockenplatte noch keineswegs ausreichend charakterisiert ist, wenn man ihre „Empfindlichkeit“ (Schwellenwert) kennt und allenfalls nachweist, wie es um den „Entwicklungsschleier“ bestellt ist. Beinahe noch wichtiger ist es, zu wissen, wie weit sich das „Gebiet der Normalexposition“ erstreckt (Spielraum in der Expositionszeit) und welchen „Neigungswinkel“ das gerade Stück mit der Abszissenachse bei üblicher Entwicklung bildet (Gradation der Platte).

Ich sehe die Zeit kommen, daß die großen Plattenfabriken dazu übergehen können, ihre Emulsionen nach einheitlichem System durch Beigabe einer Abbildung der Schwärzungskurve für den Handel zu charakterisieren. Der Konsument erfährt dann mit einem Schlage nicht nur die Empfindlichkeit der Platte, sondern auch, ob und in welchem Grade mit Entwicklungsschleier zu rechnen ist, wie groß der Spielraum in der Expositionszeit ist und welche Maßnahmen er bei der Entwicklung zu treffen hat, um für das jeweils benutzte Kopiermaterial die bestmögliche Abstufung in den Dichtigkeiten zu erhalten.

Ich bin davon überzeugt, daß die Durchführung dieser Einrichtung die Plattenqualität allgemein heben und auf diese Weise unsere gesamte Trockenplattenindustrie günstig beeinflussen würde.

b) Aufnahmen im Gebiete der Unterexposition.

Unterexpositionen fallen in das Gebiet $b-c$ der Schwärzungskurve. Meist erstrecken sich die Lichter und die gedeckteren Mitteltöne dann bereits in den Anfang des geraden Stückes $c-d$, und so kommt es, daß im Negativ die Schatten und die lichten Mitteltöne zu flach und zu zart, die gedeckten Mitteltöne und Lichter zu gedeckt und zu hart wiedergegeben werden. Man soll Unterexpositionen daher tunlichst zu vermeiden suchen, weil wir in der Auswahl der Mittel zur Abhilfe ziemlich beschränkt sind.

Derjenige Weg ist der beste, welcher bereits bei der Entwicklung darauf ausgeht, den Neigungswinkel des geraden Stückes $c-x$ zu verringern, so daß dieses Stück sich gewissermaßen als die gerade Fortsetzung des Stückes $b-c$ darstellt und gegen h (siehe Fig. 1) statt auf x zustrebt. Das geschieht in der Weise, daß man von Entwicklersubstanzen mit hohem Reduktionspotential (Rodinal, Metol-Pottasche) ausgeht und die Verdünnung so wählt, daß die anfangs beim Übergießen des Entwicklers von der Schicht aufgesaugte Entwicklermenge nicht entfernt ausreicht, die tiefer in die Schicht hinabreichenden hohen Mitteltöne und die Lichter mit voller Deckung auszuentwickeln. Die Entwicklung dieser inneren Partien ist dann auf einen nur langsam verlaufenden Diffusionsvorgang angewiesen, wodurch für das Hervortreten der Schatten Zeit gewonnen wird. Nehmen diese an Deckung nicht mehr zu, so tut man gut, die Entwicklung zu unterbrechen und das Negativ, sofern die Gesamtdeckung zu wünschen übrig läßt, in geeigneter Weise zu verstärken.

Ein anderer Weg besteht darin, daß man sich bei der Entwicklung um die Lichter nicht kümmert, sondern auf die Schatten entwickelt, und die Lichter und gedeckten Mitteltöne nachträglich durch Mittel wie z. B. Ammonium-

persulfat abschwächt. Dieser Weg ist jedoch aus Gründen, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, weniger zu empfehlen.

c) Aufnahmen im Gebiete der Überexposition.

Fallen die für eine Aufnahme gewählten Lichtbeträge in das Gebiet der Überexposition, welches auf unserer Schwärzungskurve insbesondere durch die Strecke $d-e$ dargestellt ist, so gilt es, bei der Entwicklung den Neigungswinkel dieser Strecke gegen die Abszissenachse tunlichst gegen i zu vergrößern. Dies erreicht man am besten dadurch, daß man gewisse Entwickler-substanzen (Glyzin, Pyrogallol, Hydrochinon) in normaler Konzentration, jedoch alkalischwach, ansetzt, ev. abkühlt und Bromkaliumlösung in dem Grade der Überexposition angemessenen Mengen hinzufügt. Das Metol steht in dem Rufe, daß es zum Entwickeln von überexponierten Aufnahmen nicht tauglich ist. Das ist jedoch ein Irrtum. Ich möchte auf diesen Punkt näher eingehen und ein Vorurteil zerstreuen helfen, welches sich bereits stark eingebürgert hat.

Ich pflege das Metol in der Weise anzusetzen, daß ich bei der Zusammensetzung der Lösung auf die Temperatur Rücksicht nehme. Diese Methode hat ein besonderes Interesse für die wärmere Jahreszeit und für tropische Gegenden. Es werden zwei Lösungen angesetzt:

- A. 10 g Metol,
100 „ Natriumsulfit, krist.,
1000 „ Wasser, dest.
- B. 40 „ Pottasche,
0,5 „ Bromkalium,
400 „ Wasser, dest.

Die Lösungen werden mit den für die Entwicklung bestimmten Schalen an dem Platze aufbewahrt, wo die

Entwicklung vorgenommen werden soll. Man hat dann nur nötig, die Lufttemperatur des Raumes abzulesen, um ohne weiteres die Zusammensetzung des für die abgelesene Temperatur geeigneten Entwicklers folgender Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11.

Temperatur ° C	ccm von A	ccm von B
15	50	39
16	"	30
17	"	23
18	"	18
19	"	14
20	"	11
21	"	9
22	"	7
23	"	5
24	"	4
25	"	3
26	"	2
27	"	2
28	"	1
29	"	1
30	"	0

Es gilt nun allgemein die Regel: Bei Überbelichtungen nehme man weniger von B, als in der Tabelle angegeben ist, und füge Bromkaliumlösung 1:10 hinzu; bei Unterexposition nehme man mehr von B, als vorgeschrieben, und verdünne mit Wasser.

Um die Verwendbarkeit des Metols speziell auch für die Entwicklung von überexponierten Aufnahmen zu begründen, teile ich weiter folgende Versuche mit:

Gewöhnliche Agfa-Trockenplatten desselben Pakets wurden wie früher in Streifen geschnitten und einzeln in

der Kassette des kleinen Scheiner-Sensitometers mit Lichtmengen von $1,6 \times 10^0$ bis $1,6 \times 10^6$ belichtet. Die belichteten drei Serien a, b und c wurden nun in folgender Weise entwickelt:

- a) 50 ccm von A (Tabelle 11)
- 18 „ „ B
- b) 50 „ „ A
- 0 „ „ B
- c) 50 „ „ A
- 5 „ Bromkali 1 : 10

Die Temperatur der Lösungen betrug in allen drei Fällen 18°C . Die Streifen der Serie a wurden 1 Minute, die der Serie b 4 Minuten hervorgerufen. Bei den Streifen der Serie c war nach Ablauf von 20 Minuten erst auf den Streifen 4 und 5 ein schwaches Bild sichtbar. Die Entwicklerlösung wurde nun abgegossen und die Streifen der Serie c nun noch 40 Minuten weiter behandelt in einer Lösung aus

- 50 ccm von A,
- 1 „ Bromkaliumlösung 1 : 10.

Das Ergebnis des Versuchs ist in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

Nr.	Schwärzung der Felder = S			Schleier			Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₁			S - S ₁
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	
1	0,95	0,76	0,95	0			—	—	—	+ 0,95
2	1,47	0,98	1,55	"			0,41	0,48	0,47	+ 1,08
3	1,64	1,06	2,11	"			0,97	0,85	1,38	+ 0,73
4	1,58	1,12	2,18	"			1,38	1,04	1,68	+ 0,50
5	1,45	1,04	1,91	"			1,73	1,16	2,21	- 0,30
6	1,27	0,92	1,65	"			1,51	1,07	2,24	- 0,59
7	1,36	0,88	1,51	"			1,51	0,98	1,85	- 0,34

Die Schwärzungen der Felder verhalten sich jetzt bei der Serie a wie 1 : 1,5 : 1,7 : 1,7 usw.,

„ „ „ b „ 1 : 1,3 : 1,4 : 1,5 „

„ „ „ c „ 1 : 1,6 : 2,2 : 2,3 „

Bromkalium verzögert somit bei Metol-Sulfit sehr bedeutend.

Ich muß nun an dieser Stelle nochmals auf den Einfluß hinweisen, welchen der Reflexionslichthof auf die Qualität einer erheblich überexponierten Aufnahme auf gewöhnlicher Platte ausübt.

Man vergleiche hierzu die Resultate der Tabelle 12 mit denjenigen der Tabelle 13, für welche Isolarplatten verwendet wurden.

Aus der Tabelle 12 ersehen wir, daß der Reflexionslichthof sich bereits bei dem Streifen 2 bemerkbar zu machen beginnt. Bei den Feldern des Streifens 2 haben 16 SMK. gewirkt. Das ist eine Lichtmenge, welche in dem mittleren Teile des geraden Stückes unserer Schwärzungskurve liegt. Wir haben mit dem Auftreten von Reflexionslichthöfen daher bereits im Gebiete der Normalexposition zu rechnen, was ja übrigens bekannt ist.

Die Differenz $S - S_1$ beträgt bei dem Streifen 2c jedoch noch 1,08.

Der Streifen 3 greift jedoch mit seinen 160 SMK. bereits in das Gebiet der Überexposition über. Die Differenz $S - S_1$ ist bei 3c, also unter günstigen Umständen, nur noch 0,73 und bei dem Streifen 4c haben Felder und Reflexionslichthof sich in ihrer Schwärzung noch mehr genähert.

Das führt, auf die praktische Photographie übertragen, im Negativ zu einer starken Verflachung der Töne, zu einem bedenklichen Mangel an Differenzierung. Gegen diese Entwertung des Negativs durch den Reflexionslichthof, wie sie bei stark überexponierten Aufnahmen auf gewöhnlicher Platte eintreten muß, sind

wir, was die Entwicklung betrifft, nahezu völlig machtlos. Wir besitzen jedoch ein vorzügliches Mittel, uns vor solchen Mißerfolgen zu schützen; dieses Mittel ist die sog. lighthoffreie Trockenplatte.

Wie unendlich viel verheißungsvoller mutet das Bild an, welches die unter Benutzung von Isolarplatten gewonnene Tabelle 13 gewährt!

Ein Reflexionslichthof tritt hier im Gebiete der Überexposition überhaupt nicht auf, sondern erst tief im Gebiete der Solarisation.

Auch der oben angegebene Metol-Sulfitentwickler bewährte sich bei Isolar- und Isorapidplatten vortrefflich.

Die drei Serien a, b und c der Tabelle 13 wurden entwickelt:

- a) 50 ccm von A } bei 18° C 1 Minute;
- 18 „ „ B }
- b) 50 ccm von A } bei 18° C 6 Minuten;
- 0 „ „ B }
- c) 50 ccm von A } bei 18° C
- 1 „ Bromkaliumlös. 1:10 } 80 Minuten.

Tabelle 13.

Nr.	Schwärzung der Felder = S			Schleier			Schwärzung des Reflexionslichthofes = S ₁		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	0,70	0,74	0,94	0			—	—	—
2	1,08	1,05	1,53	"			—	—	—
3	1,34	1,28	1,88	"			—	—	—
4	1,38	1,32	2,10	"			—	—	—
5	1,29	1,32	2,78	"			—	—	—
6	1,08	1,14	1,98	"			1,29	1,19	1,38
7	1,08	1,08	1,98	"			1,29	1,22	1,64

Es verhalten sich die Schwärzungen der Felder

bei der Serie a wie 1 : 1,5 : 1,9 : 2,0 : 1,8;

„ „ „ b „ 1 : 1,4 : 1,7 : 1,8 : 1,8;

„ „ „ c „ 1 : 1,6 : 2,0 : 2,2 : 3,0.

Diese Zahlen sprechen für sich selber. Die Ergebnisse in der Praxis stehen damit in Einklang. Bei Benutzung eines entsprechend zusammengesetzten Metol-Sulfit-Bromidentwicklers und unter Verwendung von Isolar- oder Isorapidplatten ist man in der Lage, mehr als 100fache Überexpositionen befriedigend auszugleichen. Will man noch einen Schritt weitergehen, so kann dies geschehen aus folgender Überlegung heraus. Wir haben gesehen, daß das Phänomen der Solarisation ausbleibt, wenn man der Schicht bromabsorbierende Substanzen einverleibt. Wir mußten indes auf der andern Seite anerkennen, daß hierdurch bei gewöhnlichen Platten für die Bekämpfung der Überexposition nichts Wesentliches gewonnen wird, weil der Reflexionslichthof die günstige Wirkung des Mittels wieder auslöscht. Geht man jedoch von lighthoffreien Platten aus, so können durch Ausschaltung des Solarisationsphänomens noch weitere Vorteile für den Spielraum in der Expositionszeit hinzugewonnen werden, was die Tabellen 14 und 15 veranschaulichen.

Isolar- und Isorapidplatten wurden 5 Minuten lang in Nitritlösung 1:50 gebadet, getrocknet und in der früher beschriebenen Weise nach Potenzen von 10 belichtet und mit Rodinal 1:20 1 Minute entwickelt.

Tabelle 14. Isolarplatte.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung d Reflexionslichthofes	Bemerkungen
1	1,6	0,58	0	—	Direkte Schwärzung zeigten die Streifen 5—7, und zwar 5 schwach, 7 sehr stark.
2	16	1,04	"	—	
3	160	1,18	"	—	
4	1600	1,36	"	—	
5	16000	1,44	"	—	
6	160000	1,48	"	—	
7	1600000	1,56	"	1,01	

Tabelle 15. Isorapidplatte.

Nr.	Einwirkende Lichtmenge SMK.	Schwärzung der Felder = S	Schleier	Schwärzung d. Reflexions- lichthofes	Bemer- kungen
1	1,6	0,58	0	—	Wie oben.
2	16	0,99	"	—	
3	160	1,08	"	—	
4	1600	1,22	"	—	
5	16000	1,26	"	—	
6	160000	1,30	"	1,03	
7	1600000	1,32	"	1,14	

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. d. Saale.

LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF
DRESDEN

X
2. 1985

Datum der Entlehnung bitte hier eintragen!

7. Juli 2000



SLUB Dresden



3 0495141

