

Encyclopaedia
Photographica
1859

Encyklopädie
der
Photographie.

Heft 31.

Die
ENTWICKLUNG

der
photographischen Bromsilber-Gelatineplatte

bei
zweifelhaft richtiger Exposition.

Von
Arthur Freiherrn von Hübl,
k. u. k. Oberst und Vorstand der technischen Gruppe des k. u. k. militär-
geographischen Instituts in Wien.

~~~~~  
Mit einer Tafel.

—  
Dritte, umgearbeitete Auflage.

—  
Halle a. S.  
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.  
1907.

K



Z: 22046 Altbestand

~~8: 2112/1~~

9.4.85

~~F/10~~

F 151-31/1

geänd. 6/19



## Vorwort zur zweiten Auflage.

---

Beim Erscheinen der ersten Auflage dieses Heftes war die Theorie des Entwicklungsprozesses ein noch wenig bearbeitetes Gebiet. Die Kenntnis über die Eigentümlichkeiten der verschiedenen Entwicklersubstanzen, die zweckmässigste Art ihrer Verwendung, ihr Verhalten unter verschiedenen Verhältnissen, ihr Einfluss auf die Beschaffenheit des Negativs u. s. w. beschränkte sich bis dahin fast ausschliesslich auf die in der Praxis erzielten Resultate. Erst seit einigen Jahren trachtet man, diese und ähnliche Fragen vom allgemein gültigen, theoretischen Standpunkt zu lösen, und beginnt sich eingehend mit der „Entwicklungschemie“ zu befassen.

Aus diesem Grunde musste bei Bearbeitung der vorliegenden zweiten Auflage der theoretische Teil gänzlich umgearbeitet werden.

Allerdings vermochten die bisherigen Resultate noch keinen besonderen Einfluss auf die Praxis der Entwicklung auszuüben, denn ein dem Experiment so leicht zugängliches Problem, wie das Hervorrufen des photographischen Bildes, konnte auch empirisch einen hohen Grad von Vollkommenheit erlangen.

Die seiner Zeit empfohlene Praxis der Entwicklung ist daher unverändert geblieben, und obwohl die verschiedenen Entwicklersubstanzen einer erneuerten Prüfung unterworfen wurden, behauptete doch das Glycin den

Vorrang, besonders wenn es sich um die Entwicklung fraglich exponierter Platten handelte.

Nur bei zweifellos richtiger oder voraussichtlich knapper Exposition wird dieser Entwickler durch das erst in neuerer Zeit in die Praxis eingeführte Brenzkatechin übertroffen. Dieser vorzügliche Rapidentwickler musste neben dem langsam wirkenden Glycin empfohlen werden, um in allen möglichen Fällen das Auslangen zu finden.

Wien, im September 1901.

**Der Verfasser.**

---

### **Vorwort zur dritten Auflage.**

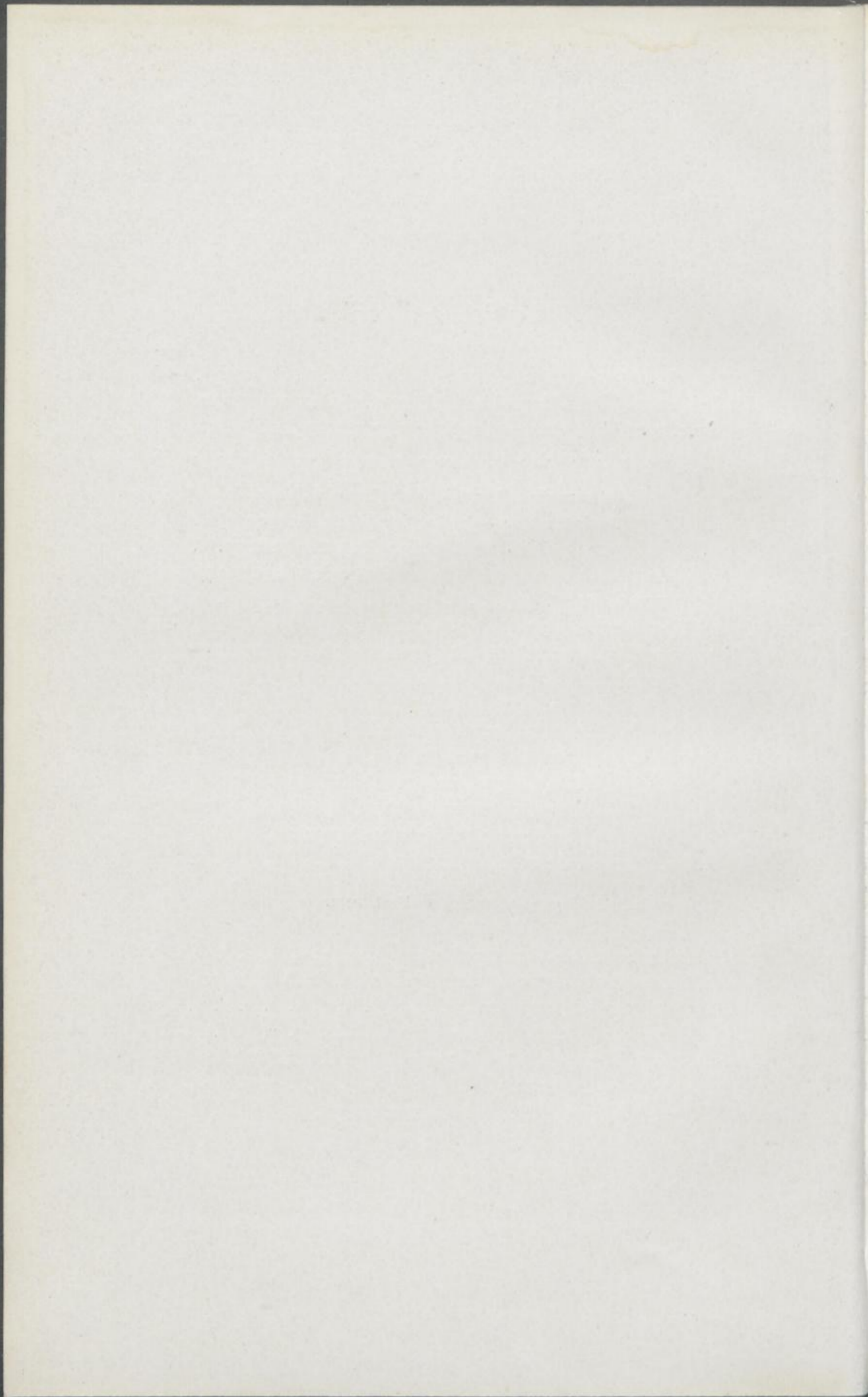
Die in den letzten Jahren zahlreich erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der Entwicklungschemie haben eine erneuerte Umarbeitung des theoretischen Teiles notwendig gemacht. Die Vorschriften für die Entwicklung konnten dagegen unverändert beibehalten werden, da sie sich bei dem vieljährigen ununterbrochenen Gebrauch vollkommen bewährt haben.

Wien, im September 1905.

**Der Verfasser.**

## Inhaltsverzeichnis.

|                                                                                                                                | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Vorwort . . . . .                                                                                                              | V     |
| Einleitung. Über Expositionsfehler und den zulässigen<br>Spielraum bei der Belichtung der photographischen<br>Platte . . . . . | I     |
| <b>I. Allgemeine Theorie der Entwicklung<br/>und Charakteristik der gebräuchlichsten Hervorrüfer.</b>                          |       |
| 1. Das latente Bild und seine Entwicklung . . . . .                                                                            | 6     |
| 2. Charakterisierung der Entwicklereigen-<br>schaften . . . . .                                                                | 10    |
| 3. Der Verlauf der Entwicklung . . . . .                                                                                       | 21    |
| 4. Die Eigenschaften der gebräuchlichen Ent-<br>wickler . . . . .                                                              | 25    |
| a) Der Eisenentwickler . . . . .                                                                                               | 25    |
| b) Die organischen Entwickler . . . . .                                                                                        | 30    |
| Die Alkalimenge . . . . .                                                                                                      | 32    |
| Die Menge der organischen Substanz . . . . .                                                                                   | 38    |
| Der Zusatz von schwefligsauren Salzen . . . . .                                                                                | 41    |
| Konzentrierte Vorratslösungen . . . . .                                                                                        | 43    |
| 5. Vergleich der Entwickler . . . . .                                                                                          | 44    |
| <b>II. Der Entwicklungsvorgang bei abnorm exponierten<br/>Platten.</b>                                                         |       |
| 1. Allgemeine Grundsätze . . . . .                                                                                             | 51    |
| 2. Entwicklungsvorgang bei zweifelhaft rich-<br>tiger Exposition . . . . .                                                     | 57    |
| 3. Vorschriften für die Entwicklung . . . . .                                                                                  | 64    |
| A) Rezepte für Glycin- und Brenzkatechin-<br>entwickler . . . . .                                                              | 64    |
| B) Vorgang bei der Entwicklung . . . . .                                                                                       | 66    |





Richtige Exposition ( $\frac{1}{50}$  Sekunde).



500fache Überexposition (10 Sekunden).

Siehe Seite 71.





## Einleitung.

---

Die Belichtungsdauer der photographischen Platte ist von ausschlaggebender Bedeutung für das Gelingen einer Aufnahme. Die meisten Misserfolge sind einer unrichtigen Exposition zuzuschreiben, und die Wahl derselben bereitet nicht nur dem Anfänger, sondern oft auch dem Fachmann grosse Sorgen.

Die passende Auswahl des Standpunktes und der Beleuchtung ist lediglich Sache des Kunstsinnes, die Behandlung des photographischen Apparates und das Einstellen des Bildes auf der Visierscheibe lässt sich in kurzer Zeit erlernen, für die Entwicklung der Platten lassen sich bestimmte Regeln aufstellen, das Exponieren aber bleibt nur eine auf Erfahrung beruhende Gefühlsache. Der Anfänger, welchem diese Erfahrung abgeht, wird bei der Exposition die grössten Fehler begehen, und wer die Photographie nur als Hilfsmittel für Kunst oder Wissenschaft betreibt und sich mit photographischen Einzelheiten nicht beschäftigen kann oder will, dürfte nur in seltensten Fällen eine Sicherheit in der Expositionsbestimmung erlangen.

Für die Wahl der Belichtungsdauer sind nicht nur die Empfindlichkeit der Platte, die Brennweite des Objectives und die Grösse der Blende massgebend — also messbare Grössen —, sondern auch die augenblickliche Intensität der Beleuchtung und die Beschaffenheit, sowie die Entfernung der aufzunehmenden Objekte, deren Ein-

fluss einer mathematischen Berechnung kaum oder gar nicht zugänglich ist. Man hat zwar Tabellen und graphische Darstellungen, auf Erfahrung gestützt, entworfen, um die Expositionszeit aus diesen Verhältnissen zu ermitteln, doch sind diese Hilfsmittel, abgesehen von dem Umstande, dass Irrtümer oder Fehler leicht möglich sind, unzureichend für den praktischen Gebrauch. Viel zweckmässiger ist es, die Helligkeit des auf der Visierscheibe sichtbaren Bildes zu beurteilen und danach die Expositionszeit abzuschätzen, wozu aber allerdings nur eine lange Erfahrung befähigen kann.

Ein im direkten Sonnenlicht stehendes Objekt ist etwa zehnmal so hell beleuchtet, als wenn es im Schatten stünde, bei trübem Wetter besitzt das Licht nur  $\frac{1}{10}$  der Helligkeit eines sonnigen Tages, die Beleuchtung während der Mittagszeit ist etwa fünfmal kräftiger als jene in den Morgen- oder Abendstunden; die Aufnahme einer Waldpartie oder eines beschatteten Landschaftsabschnittes fordert vielleicht eine zehnmal so lange Exposition als die eines Landschaftspanoramas u. s. w. Berücksichtigt man noch, dass sich die Expositionszeiten mit verschiedenen Blenden wie die Quadrate ihrer Durchmesser verhalten, dass man also mit einer Blende von 4 mm sechsmal länger als mit einer solchen von 10 mm belichten muss, und dass alle angeführten Zahlen stets als Faktoren zur Geltung kommen, so ist leicht einzusehen, dass der Anfänger, der diese Verhältnisse nicht überlegt, und der die Helligkeit des Visierscheibenbildes nicht zu beurteilen versteht, grosse Fehler in der Expositionsbemessung begehen kann. Wäre z. B. in den Frühstunden ein nahegelegenes Gebäude mit Baumschlag mit 5 Sekunden Expositionszeit aufgenommen worden, wobei das Objektiv, um genügende Schärfe im Vordergrund zu erzielen, mit einer 4 mm-Blende versehen war, und wird dann mittags eine sonnenbeleuchtete



Fernsicht bei Anwendung einer 10 mm-Blende durch tunlichst rasches Öffnen und Schliessen des Deckels etwa  $\frac{1}{2}$  Sekunde exponiert, so ist diese Aufnahme, falls die Belichtungszeit der ersten richtig war, mindestens hundertmal überexponiert. Solche scheinbar unglaubliche Überexpositionen sind keineswegs selten; der Amateur, der die Gefahr der zu kurzen Belichtung bald kennen lernt und von dem Streben geleitet wird, lieber etwas länger als zu kurz zu exponieren, gelangt meist zu sehr bedeutenden Überbelichtungen.

Aber auch der erfahrene Fachmann irrt in schwierigen Fällen, z. B. bei Innenaufnahmen, und vollkommen richtig exponierte Negative dürften, wenn man von den Atelieraufnahmen absieht, zu den Seltenheiten gehören.

Die Folgen einer Überexposition lassen sich sehr gut beobachten, wenn man zwei Flächen von verschiedener Helligkeit, z. B. ein hell- und ein dunkelgraues Papier, mit verschiedenen Expositionszeiten photographiert. Bei richtiger Belichtung werden die Helligkeiten richtig wiedergegeben, belichtet man aber die doppelte oder dreifache Zeit, so wird der Kontrast im Negativ geringer werden, und je länger die Belichtung währt, desto weniger unterscheidet sich die Helligkeit der beiden Flächen.

Diese Erscheinung liegt nicht etwa darin, dass man den Entwicklungsprozess bei lang exponierten Platten wegen seines stürmischen Verlaufes zu früh unterbrechen muss, sie ist vielmehr durch das Verhalten der lichtempfindlichen Substanzen bei der Belichtung bedingt.

Wird ein Stück Celloidinpapier unter zwei Papierstreifen von verschiedener Transparenz belichtet, so zeigt sich nach kurzer Zeit ein sehr deutlicher Unterschied in der Schwärzung der von den Papieren gedeckten Stellen; mit zunehmender Exposition verschwindet aber diese

Differenz immer mehr, und endlich wird das ganze Papier gleichmässig schwarz.

Ganz ähnlich verhält sich die Bromsilberplatte bei zunehmender Exposition in der Kamera; die dem Objekte eigentümlichen Kontraste gehen verloren, und da bei langer Belichtung überdies Solarisation eintritt, so erhält man flaue, dünne Negative.

Glücklicherweise ist aber bei der Exposition ein gewisser Spielraum zulässig, d. h. die Belichtungszeit kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen geändert werden, ohne dass dadurch die Brauchbarkeit des Negatives leiden würde.

Je kontrastreicher die Beleuchtung des Originales ist, desto unschädlicher ist eine Überbelichtung und desto grösser daher der zulässige Spielraum in der Expositionszeit, denn ein selbst bedeutender Verlust an Kontrasten schädigt in diesem Falle noch nicht die Plastik des Bildes.

Auch die Beschaffenheit der photographischen Platte spielt in dieser Beziehung eine wichtige Rolle. Gewisse Sorten, z. B. Lumière-Platten, vertragen bedeutende Überexpositionen, während andere nur bei richtiger Belichtung Negative mit genügender Brillanz liefern.

Von grossem Einfluss auf die Beschaffenheit des Negatives ist aber auch der Vorgang bei der Entwicklung. Durch passende Abänderungen des Prozesses kann die Ausbildung der Gegensätze gefördert und somit der Expositionsspielraum erweitert werden. Die seiner Zeit von Hurter und Driffield<sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht, dass die Gradation des entwickelten Bildes nur von der Belichtungsskala und Plattenbeschaffenheit, nicht aber von der Natur und Verwendungsweise des Entwicklers abhängig sei, wurde von Dr. J. M. Eder<sup>2)</sup> durch eingehende Versuche widerlegt.

1) „Jahrbuch für Photographie“ 1894, S. 157.

2) „Photographische Korrespondenz“ 1900, S. 577.

Allerdings wird es bei sehr verschiedenen Expositionszeiten auch mit passend gewählter Entwicklung nicht gelingen, Negative mit gleichartigen Gegensätzen und gleichen Abstufungen zu erzielen. Doch muss berücksichtigt werden, dass unser Auge unfähig ist, die quantitative Richtigkeit der Licht- und Schattenverhältnisse im Bilde zu beurteilen, und zwei Negative, die in dieser Beziehung sehr bedeutende Unterschiede aufweisen, uns in ihren Kopieen doch vollkommen befriedigen können. Dazu kommt noch der Umstand, dass wir durch Abänderungen des Kopierprozesses der Unvollkommenheit des Negatives Rechnung tragen können, indem wir für weniger kräftige Negative härter arbeitende Papiere benutzen, sie bei schwachem Licht kopieren u. s. w.

Die vom Verfasser durchgeführten Versuche lehren, dass man unter günstigen Verhältnissen bei entsprechender Entwicklungsmethode mit Expositionszeiten, die sich wie 1 : 500 verhalten, noch Platten erzielen kann, deren Kopieen für die meisten Zwecke ausreichend sind. Und um solche handelt es sich in der photographischen Praxis; nicht nur der Amateur, auch der Berufsphotograph ist in vielen Fällen — bei Arbeiten ausser dem Atelier, besonders auf Reisen — vollkommen zufriedengestellt, wenn alle Negative druckfähig sind, wenn auch die Kopieen nicht jene Vollkommenheit aufweisen, die bei richtiger Exposition zu erreichen gewesen wäre.

Ein Entwicklungsverfahren, das einen tunlichst weiten Spielraum in der Exposition gestattet, ist daher von grösster Wichtigkeit für die photographische Praxis. Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, das Verhalten der verschiedenen Entwickler in dieser Beziehung zu studieren, um ein Verfahren auszuarbeiten, das dieser Bedingung möglichst vollkommen entspricht.

---

## I. Allgemeine Theorie der Entwicklung und Charakteristik der gebräuchlichsten Hervorrufere.

---

### 1. Das latente Bild und seine Entwicklung.

Die photographische Platte erfährt bei der Wirkung des Lichtes eine eigentümliche, durch unser Auge nicht wahrnehmbare Veränderung, die sich dadurch charakterisiert, dass die belichteten Bromsilberteilchen durch gewisse Substanzen leichter zu metallischem Silber reduziert werden, als jene, die dem Einfluss des Lichtes entzogen waren.

Worin diese Veränderung besteht, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Gegenwärtig wird meist angenommen, dass das Bromsilber bei der Belichtung in leicht reduzierbares Silbersubbromid und Brom zerfällt. Die Tatsache, dass durch Bromwasser das latente Lichtbild zerstört wird, indem das gebildete Subbromid wieder in das ursprüngliche Bromsilber zurückverwandelt wird, dann gewisse Erscheinungen, die dem Gebiet der Elektrochemie angehören, verleihen dieser Annahme grosse Wahrscheinlichkeit. Andererseits gelang es trotz vielfacher Bemühung noch nicht, das Silbersubbromid darzustellen, obwohl dieser Verbindung eine bedeutende chemische Beständigkeit zukommen müsste, denn die auf der photographischen Platte durch das Licht bewirkte Veränderung bleibt

jahrelang unverändert erhalten, und kräftige chemische Reagentien, wie Kaliumdichromat, Salpetersäure, Bromwasserstoff u. s. w., vermögen den Lichteindruck nicht zu zerstören.

Auch die Erscheinung der sogen. chemischen Sensibilisierung vermag diese Theorie kaum zu stützen. Chemische Sensibilisatoren sind Körper, welche die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers erhöhen, weil sie wie man annimmt, das bei der Belichtung frei werdende Brom zu binden vermögen. Betrachtet man aber diese sensibilisierenden Körper, so findet man viele, denen die Eigenschaft, Brom zu binden, gerade nicht in hohem Masse innewohnt, während andere Substanzen, die eine hervorragende Neigung zur Bromabsorption besitzen, gar nicht sensibilisierend wirken.

Um die Annahme des unbekanntes, hypothetischen Subbromids zu vermeiden, wurde in neuerer Zeit der Versuch gemacht, eine Theorie aufzustellen, nach welcher das Bromsilber bei der Belichtung in metallisches Silber und Brom zerfällt. Doch sollen hierbei nur Silberspuren, sogen. Silberkeime entstehen, die dann in Berührung mit dem Entwickler, durch elektrolytische Vorgänge, eine Reduktion der Bromsilberteilchen bewirken. Gegen diese „Silberkeimtheorie“ spricht aber die Tatsache, dass eine belichtete Platte auch nach der Behandlung mit Salpetersäure — welche doch das metallische Silber auflösen müsste — entwicklungsfähig bleibt.

Eine andere Theorie geht von der Annahme aus, dass das latente Bild seine Entstehung einer physikalischen Veränderung des Bromsilbers verdanke, indem bei der Einwirkung des Lichtes eine Umlagerung der Moleküle, etwa ein Zerfall zusammengesetzter Moleküle in einfache, eine Zerstäubung des Bromsilbers eintreten soll. Das so veränderte Bromsilber soll sich durch leichte Reduzierbarkeit auszeichnen, daher mit dem Ent-

wickler unter Abscheidung von metallischem Silber reagieren.

Diese Ansicht hat mit Rücksicht auf den Umstand, dass das Bromsilber in verschiedenen Modifikationen darstellbar ist, viel für sich, lässt sich aber mit der Zerstörbarkeit des Lichteindruckes durch Brom nicht gut in Einklang bringen.

Keine dieser Hypothesen vermag somit alle experimentellen Erfahrungen, die wir über die Natur des belichteten Bromsilbers gesammelt haben, ungezwungen zu erklären, sie bieten uns kein Mittel, um aus bekannten Erscheinungen durch einfache logische Schlüsse neue Erscheinungen vorher zu bestimmen, verdienen daher kaum die Bezeichnung einer „Theorie“.

Ob daher bei der Belichtung der photographischen Platte Silbersubbromid entsteht, oder ob eine physikalische Veränderung des Bromsilbers zu stande kommt, ist vorläufig nicht zu entscheiden, wir wissen nur, dass das belichtete Bromsilber leichter reduzierbar ist als das unbelichtete, und zwar um so leichter, je intensiver und andauernder die Belichtung war.

Wird die photographische Platte nach der Exposition in die Lösung eines reduzierenden Körpers gebracht, so wird das aus verändertem Bromsilber bestehende, unsichtbare, sogen. „latente“ Bild sichtbar, da die belichteten Bromsilberteilchen zu metallischem Silber reduziert, also geschwärzt werden. Man bezeichnet diesen Prozess bekanntlich als „Entwickeln“ oder „Hervorrufen“, und die Lösung des reduzierenden Körpers führt den Namen „Entwickler“.

Der Entwicklungsprozess beruht nur auf dem quantitativ verschiedenen Verhalten des unbelichteten und des belichteten Bromsilbers; auch ersteres wird durch die üblichen Entwickler reduziert, aber erst nach langer Einwirkung, während das belichtete Bromsilber ver-

hältnismässig rasch geschwärzt wird. Zuweilen tritt aber, ehe noch das Bild in allen Teilen erschienen ist, schon eine Reduktion des nicht belichteten Bromsilbers ein, die Platte färbt sich während der Entwicklung gleichmässig grau, man sagt: sie schleiert.

Die Neigung zur Schleierbildung, also die zu geringe Widerstandsfähigkeit der Bromsilberschicht gegen die reduzierende Wirkung des Entwicklers, hängt wesentlich von der Beschaffenheit des Bromsilbers, dann aber auch von der Natur und Menge des Bindemittels (Gelatine oder Kollodium) ab. Das Bromsilber ist zwar in chemischer Beziehung stets derselbe Körper, nach seiner Entstehungsweise unterscheidet man aber verschiedene Abarten desselben, die sich gegen die Einwirkung des Lichtes verschieden verhalten und von reduzierenden Substanzen verschieden rasch geschwärzt werden. Das fein zerteilte körnige Bromsilber, das sich beim Emulsionieren anfangs immer bildet, und dem nur eine geringe Lichtempfindlichkeit zukommt, widersteht der Einwirkung kräftiger Entwickler lange Zeit, während das grobkörnige Bromsilber, wie es beim Reifen der Emulsionen entsteht, ungleich rascher geschwärzt wird. Im allgemeinen zeigen daher hochempfindliche Platten stets mehr Neigung zur Schleierbildung als solche von geringer Empfindlichkeit; bei jeder Platte kommt es aber schliesslich zur Schleierbildung, wenn die Entwicklung zu lange währt, wenn die Platte wegen zu kurzer Exposition mit kräftigen Reduktionsmitteln „gequält“ werden muss.

Die Neigung zum Schleiern hängt aber keineswegs immer mit einer hohen Lichtempfindlichkeit der Platte zusammen, auch unempfindlichen Schichten kann die notwendige Widerstandsfähigkeit gegen den Entwickler fehlen. Diese, gewissen Bromsilbermodifikationen eigen- tümliche und durch fehlerhafte Bereitung der Emulsion

hervorgebrachte Neigung zum Schleiern macht die Platten unbrauchbar. In früherer Zeit konnte man diesen Fehler häufig beobachten, gegenwärtig ist aber die fabrikmässige Herstellung der Trockenplatten derart ausgebildet, dass diese krankhafte Schleierbildung bei den Platten des Handels kaum vorkommt.

Die Eigenschaften des Bromsilbers werden durch den Umstand, dass es nicht freiliegt, sondern in eine Gelatineschicht eingebettet ist, wesentlich abgeändert. Das aus einer Silbernitratlösung mit überschüssigem Bromid gefällte Bromsilber wird auch durch wenig energische Entwickler rasch geschwärzt, und ebenso verhält sich das aus einer Emulsion durch Centrifugieren getrennte Bromsilber; wird es jedoch in Gelatine oder Kollodium verteilt, dann widersteht es selbst kräftigen Entwicklern durch geraume Zeit. Alle chemischen Reaktionen verlaufen in mit Gummi, Stärke u. s. w. verdickten Lösungen nur langsam, und in ähnlicher Weise wirkt das Bindemittel des Bromsilbers verzögernd auf den Reduktionsprozess. Je grösser der Gelatine- oder Kollodiumgehalt im Vergleich zum Bromsilber, desto länger widersteht die Schicht dem Reduktionsmittel, desto geringer ist daher die Neigung zur Schleierbildung.

Die Neigung zur Schleierbildung hängt aber auch von der Natur und Zusammensetzung der Entwicklerlösung ab. Kräftige Reduktionsmittel rufen im allgemeinen leichter Schleier hervor als solche, die langsam wirken, doch gibt es auch träge Entwickler, die schon nach kurzer Einwirkung das nicht belichtete Bromsilber angreifen.

## 2. Die Charakterisierung der Entwicklereigenschaften.

Als Entwickler benutzt man gewöhnlich organische Substanzen, meist die Hydroxyl- und Amidoderivate des Benzols, und in der Regel muss ihre reduzierende



Eigenschaft durch Zusatz eines alkalischen Körpers geweckt werden.

Gewisse anorganische Verbindungen zeigen zwar gleichfalls die Fähigkeit, das latente Bromsilberbild chemisch zu entwickeln, ihre Wirksamkeit ist aber eine so geringe, dass sie praktisch nicht brauchbar sind. Dagegen besitzen die Eisenoxydulsalze der organischen Säuren, besonders das oxalsaure Salz — der allgemein bekannte Eisenentwickler — eine hervorragende praktische Bedeutung.

Jedem Entwickler kommen eine Reihe charakteristischer Eigenschaften zu, welche für seine Brauchbarkeit in speziellen Fällen massgebend sind.

Diese Eigentümlichkeiten hängen zum grossen Teil vom chemischen Verlauf des Entwicklungsprozesses ab und die Aufklärung dieses Zusammenhanges bildet gegenwärtig ein Gebiet, das lebhaft bearbeitet wird. Besonders förderlich für diese Studien waren die Fortschritte der physikalischen Chemie, welche einen tiefen, früher kaum geahnten Einblick in den Mechanismus aller chemischen Reaktionen brachten.

Eine der wichtigsten Eigentümlichkeiten der Entwickler ist ihre verschieden rasche Wirkung, die man als „Geschwindigkeit“ oder „Rapidität“ bezeichnen kann.

Sie hängt wesentlich von der Natur des Reduktionsmittels, dann aber auch von der Konzentration und Temperatur ab.

Je „rapider“ ein Entwickler, desto rascher vollzieht sich die Entstehung des Bildes, desto kürzer ist daher der für die Entwicklung nötige Zeitraum.

Einen für diese Klassifikation der Entwickler brauchbaren Anhaltspunkt gibt die Zeit, welche erforderlich ist, um einen gewissen — gering zu wählenden — Lichtindruck sichtbar zu machen.

Werden daher mehrere Platten unter gleichen Verhältnissen exponiert und mit verschiedenen Entwicklern bis zum Sichtbarwerden der Schattendetails hervorgerufen, so bilden die hierzu notwendigen Zeiten das Mass für die „Rapidität“. Die bei diesem Vorgang erzielte Deckung der Negative kommt nicht in Betracht.

Der hier in der Folge gebrauchte Ausdruck „Geschwindigkeit“ oder „Rapidität“ ist in diesem Sinne zu verstehen und bezieht sich nicht auf die Schnelligkeit, mit der eine bestimmte Schwärzung der photographischen Platte erreicht wird.

Man teilt die in der Praxis gebräuchlichen Entwickler in zwei Klassen:

Die erste Gruppe umfasst die langsam und allmählich entwickelnden Hervorrüfer, z. B. Glycin, Hydrochinon, Diogen u. s. w. In solchen Entwicklern bleiben die Platten ziemlich lange unverändert, dann erscheint zuerst das hellste Licht, dann die Halbschatten, und nach geraumer Zeit treten die Einzelheiten in den Schatten hervor.

Zur zweiten Gruppe gehören die Rapidentwickler, welche Licht und Halbschatten gleichzeitig und bald nach dem Einlegen der Platte hervorbringen und in kurzer Zeit auch die Einzelheiten in den Schatten ausbilden. In diese Gruppe gehören Metol, Amidol, Rodinal u. s. w.

Die Charakteristik eines Entwicklers wird ausser der Rapidität auch durch seine „entwickelnde Kraft“ beeinflusst. Die entwickelnde oder Reduktionskraft entspricht der chemischen Spannung zwischen der Entwicklersubstanz und dem zu reduzierenden Silbersalz und ist die Ursache, dass der Entwicklungsvorgang überhaupt zu stande kommt.

Sie hängt zunächst von der Natur der Entwickler-substanz und der des Silbersalzes ab. Je löslicher

letzteres, desto grösser ist, die gleiche Entwickler-substanz vorausgesetzt, die zwischen beiden Körpern bestehende Spannung, denn jede Substanz tritt nur in gelöstem Zustand in Reaktion, und je grösser ihre Löslichkeit, desto leichter erfährt sie eine chemische Veränderung.

Aus diesem Grund reagiert Silbernitrat schon mit schwachen Reduktionsmitteln, während das sehr schwer lösliche Chlorsilber viel stärker wirkender Substanzen bedarf, wenn die zwischen beiden Körpern herrschende Spannung zur Silberausscheidung genügen soll. Noch schwerer löslich ist das Brom- und Jodsilber, und daher sind diese Silbersalze noch schwerer reduzierbar als das Chlorsilber.

Die reduzierende Kraft eines Entwicklers ist daher keine konstante Grösse, sondern wechselt mit der Löslichkeit des Silbersalzes.

Nach den gegenwärtigen Anschauungen befindet sich in jeder wässerigen Lösung ein Teil des gelösten Salzes in zerlegtem Zustand, d. h. das Metall und der Säurerest sind als „Ionen“ unverbunden — dissociiert — nebeneinander vorhanden. Nur der in getrenntem Zustand befindliche — dissociierte — Teil des Salzes vermag an chemischen Reaktionen teilzunehmen, während das gelöste Salz als solches chemisch inaktiv ist.

In einer Lösung von Silbernitrat, mittlerer Konzentration, ist z. B. etwa die Hälfte des Salzes in  $Ag$ - und  $NO_3$ -Ionen dissociiert, während der Rest als  $AgNO_3$ -Molekeln gelöst ist. Die relative Menge des dissociierten, chemisch wirksamen Anteiles hängt von der Natur des Salzes ab und ändert sich überdies mit der Konzentration, denn in verdünnter Lösung ist das Salz völlig dissociiert, und verstärkt man allmählich die Lösung, so wird ein immer kleinerer Teil des zugeetzten Salzes der Dissociation unterliegen.

Auch feste Körper können chemisch nur verändert werden, wenn ihre Bestandteile als Ionen vorhanden sind, daher man annehmen muss, dass das Bromsilber erst in gelöstem und in Silber und Brom dissociertem Zustand mit dem Entwickler reagiert. Allerdings ist das Bromsilber in Wasser nur äusserst wenig löslich, man ist daher zur Annahme gezwungen, dass sich die Reduktion successive vollzieht, und sich stets nur auf die allmählich in Lösung gehenden Bromsilberspuren erstreckt.

Auf Grund dieser Anschauungen hängt also die wirksame Kraft eines Reduktionsmittels eigentlich nicht von der Löslichkeit des Silbersalzes, sondern von der Konzentration der Silberionen ab. Der oben angeführte Vergleich zwischen Silbernitrat, Chlor-, Brom- und Jodsilber bleibt aber richtig, denn bei den meisten Salzen stehen Löslichkeit und Ionenkonzentration in engem Zusammenhang.

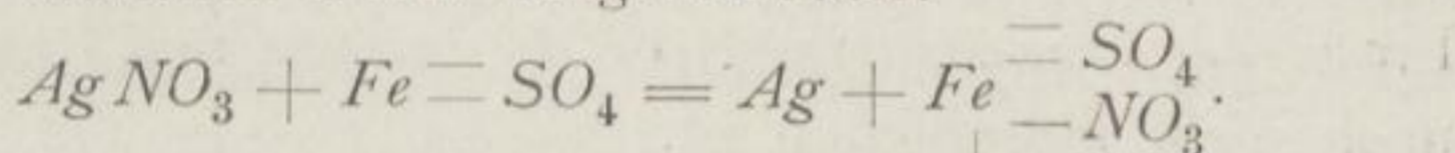
Die entwickelnde Kraft kann weiter auch durch die Gegenwart fremder Substanzen bedeutende Änderungen erfahren.

In dieser Beziehung ist besonders die Wirkung der Zersetzungsprodukte des Entwicklers, die sich bei der Reduktion des Silbersalzes bilden, beachtenswert.

Wenn bei einem chemischen Prozess aus den neu entstehenden Stoffen sich die ursprünglichen wieder zurückbilden können, so ist die Neigung zu einer Umkehrung des Prozesses vorhanden. Die Reaktionsprodukte streben, wieder die alte Ordnung herzustellen, und mit Anhäufung derselben nimmt diese Tendenz fortwährend zu, wodurch die Reaktion immer mehr verlangsamt wird und endlich ganz zum Stillstand kommen muss. Bei solchen „umkehrbaren“ oder „reciproken“ Prozessen wirkt also die Gegenwart der Reaktionsprodukte verzögernd, und bei genügender Menge

derselben tritt chemisches Gleichgewicht ein, der Prozess steht still, weil die Geschwindigkeit des Rückbildungsprozesses gleich der Zersetzungsgeschwindigkeit wird.

Als Beispiel eines Prozesses mit Rücklaftendenz mag die Reaktion zwischen Silbernitrat und Eisenvitriol angeführt werden. Beim Mischen der Lösungen entsteht ein Eisenoxydsalz, und metallisches Silber wird in fein verteilter Form ausgeschieden:



Da die Eisenoxydsalze auf metallisches Silber wieder unter Rückbildung des Oxydulsalzes einwirken, so hat der Prozess die Neigung zur Umkehr, und mit zunehmender Anhäufung des Zersetzungsproduktes — also des Oxydsalzes — wird sein Verlauf immer träger und bleibt endlich stehen, indem Gleichgewicht zwischen beiden Reaktionen eintritt. Die Silberabscheidung kann daher verzögert werden, wenn man ein Eisenoxydsalz von vornherein zusetzt. Sie kann auch verzögert werden, wenn man die Ionenkonzentration des Silbernitrates verringert, etwa durch Verdünnen mit Wasser oder durch den Zusatz von Essigsäure, denn essigsaures Silber ist bekanntlich schwer löslich.

Die eben beschriebene Reaktion zwischen Silbernitrat und Eisenvitriol spielt bei der Entwicklung und Verstärkung der nassen Kollodiumplatten eine wichtige Rolle, und man kann bekanntlich durch Änderung der Konzentration und Zusatz von Säuren dem Prozess jede beliebige Geschwindigkeit erteilen.

Bei der Reaktion mit organischen Verbindungen kommt es aber oft zu einem Zerfall derselben in mehrere Teile, die keinerlei Neigung mehr besitzen, sich wieder zur ursprünglichen Substanz zu vereinen. Solche Prozesse bezeichnet man daher als „nicht umkehrbar“.

Auch die Zersetzungsprodukte des Entwicklers werden, im Verein mit dem aus dem Bromsilber entstehenden löslichen Bromsalz den Reduktionsprozess, falls er umkehrbar ist, beeinflussen, indem sie die Rückbildung von Bromsilber anstreben, also den Fortgang der Entwicklung entgegenwirken.

Der Entwicklungsprozess mit Eisenoxalat muss ohne Zweifel als umkehrbar betrachtet werden, während die Frage der Umkehrbarkeit für die organischen Entwickler noch nicht entschieden ist.

Durch einen Zusatz von Bromsalz zum Entwickler wird die Tendenz zum Rücklauf des Reduktionsprozesses erhöht, denn jeder Entwickler enthält zwar reichlich durch Einwirkung der Luft gebildete Zersetzungsprodukte, aber nur geringe, lediglich aus dem Bromsilber stammende Mengen gelöster Bromsalze. Die Oxydationsprodukte stören kaum den Fortschritt der Entwicklung, aber ein Zusatz von Bromid befähigt sie zur Rückbildung von Bromsilber.

Die löslichen Bromsalze wirken aber nach Prof. Dr. R. Abegg<sup>1)</sup> auch in anderer Weise, welche ihren verzögernden Einfluss auch bei einem nicht umkehrbaren Entwicklungsvorgang vollkommen zu erklären vermag.

Da, wie schon erwähnt, stets nur das in Lösung befindliche Bromsilber reduziert werden kann, so muss die reduzierende Kraft des Entwicklers abnehmen, wenn man die Löslichkeit des Bromsilbers, bzw. die Konzentration der Silberionen verringert. Nun ist aber Bromsilber in der sehr verdünnten Lösung eines Bromsalzes viel weniger löslich als in reinem Wasser, wodurch sich die abschwächende Wirkung dieser Salze im Entwickler leicht erklärt.

---

1) Eder, „Jahrbuch der Photographie“ 1904, S. 65.

Ein starker, d. h. ein mit hoher Reduktionskraft begabter Entwickler wird noch mit einer sehr verdünnten Silberionenlösung reagieren, also auch bei Gegenwart von viel löslichem Bromid das Bromsilber reduzieren, während ein schwacher Entwickler unter den gleichen Verhältnissen schon unwirksam sein wird. Dr. R. Abegg kommt auf Grund dieser Erwägungen zu dem Schlusse, dass die Bromidempfindlichkeit eines Entwicklers ein Mass für seine Reduktionskraft abgibt, dass also diese um so grösser ist, je geringer der Einfluss ist, den ein Bromidzusatz auf den Entwicklungsprozess ausübt.

Dabei hat man aber zu berücksichtigen, dass das Bromsilber in etwas stärkeren Bromidlösungen wieder löslich wird und ein allgemeiner Silberschleier auftritt, daher es nicht möglich ist, durch einen Bromidzusatz das Entwicklungsvermögen gänzlich aufzuheben.

Die Rapidität eines Entwicklers bildet dagegen durchaus kein Mass für seine Reduktionskraft, und Dr. Luther<sup>1)</sup> vergleicht sehr treffend diese beiden Eigenschaften mit dem Temperament und Hunger. Ein starkes Reduktionsmittel ist gleichsam mit bedeutendem Sauerstoffhunger ausgestattet, kann aber bei Temperamentlosigkeit doch nur träge wirken.

Als Mass für die reduzierende Kraft könnte man auch die Intensität des Lichteindruckes betrachten, der sich mit einem Entwickler noch sichtbar machen lässt. Je kürzer also die notwendige Exposition, desto stärker wäre der Entwickler.

Nun ist zwar die reduzierende Kraft der Entwickler ohne Zweifel verschieden gross, doch sind in der Praxis Unterschiede in der notwendigen Expositionsdauer kaum

---

1) Dr. R. Luther, „Die chemischen Vorgänge in der Photographie“. Wilhelm Knapp, Halle a. S., 1899.

v. Hübl, Entwicklung. 3. Aufl.

bemerkbar, denn erfahrungsgemäss lassen sich mit jedem Entwickler bei gleich lang belichteten Platten die gleichen Details in den Schatten hervorrufen.

Alle gebräuchlichen Entwickler besitzen nämlich eine weit grössere Reduktionskraft als für die Entwicklung eines Negatives erforderlich ist, denn jeder Entwickler schwärzt sehr rasch unbelichtetes Bromsilber, wenn es nicht in Gelatine eingebettet ist. Die Gelatine wirkt nur verzögernd, und in der Praxis entwickelt man stets nur so lange, bis auch die schwach belichteten Stellen sichtbar werden. Die reduzierende Kraft aller Entwickler wird daher nur teilweise ausgenutzt, und aus diesem Grunde spielt auch die Intensität der den Entwicklern eigentümlichen reduzierenden Kraft eine für ihre Charakterisierung nur untergeordnete Rolle und ist für die Praxis keineswegs von jener Bedeutung wie die Rapidität.

Im allgemeinen dürfte es leichter sein, mit einem schwachen Entwickler die Grenze zwischen schwach und gar nicht belichteten Stellen sichtbar zu machen, als mit einem Entwickler von hoher Reduktionskraft, denn ersterer besitzt weniger Neigung, das unveränderte Bromsilber zu reduzieren und vermag daher in diesem Grenzgebiet besser zu differenzieren als letzterer.

Bei allzu grosser entwickelnder Kraft wird sogar das kräftig belichtete Bromsilber fast gleichzeitig mit dem nicht belichteten reduziert, und dann zeigt sich gleich bei Beginn der Entwicklung eine allgemeine Schleierbildung.

Diese Eigentümlichkeit kann] aber auch eine langsam wirkende Entwicklersubstanz besitzen, denn die Rapidität und Reduktionskraft stehen, wie schon erwähnt, nicht in eindeutigem Zusammenhange.

Derartige Reduktionsmittel sind für die Praxis nicht brauchbar. Aber auch bei den gebräuchlichen Entwickler-



substanzen sind bezüglich ihrer Neigung zur Schleierbildung Unterschiede wahrnehmbar, die wenigstens zum Teil mit ihrer Reduktionskraft im Zusammenhange stehen.

Eine weitere Eigentümlichkeit der Entwickler wurde von Dr. M. Andresen <sup>1)</sup> als „Reduktionswert“ bezeichnet.

Der „Reduktionswert“ ist eine Zahl, die uns angibt, welches Quantum Bromsilber von einer bestimmten Menge einer Entwicklersubstanz zu metallischem Silber reduziert werden kann.

Mischt man z. B. eine Lösung von 1 g Hydrochinon, resp. Brenzkatechin und Pottasche mit überschüssigem Bromsilber und ermittelt nach Ablauf des Prozesses die Menge des reduzierten Silbers, so findet man, dass

|                             |       |              |
|-----------------------------|-------|--------------|
| 1 g Hydrochinon . . . . .   | 7,4 g | } Bromsilber |
| 1 „ Brenzkatechin . . . . . | 3,3 „ |              |

zu reduzieren vermag.

Diese Zahlen zeigen den Reduktionswert der Entwicklersubstanzen an. Benutzt man Entwicklerlösungen, die bei sonst gleicher Zusammensetzung gleiche Mengen Hydrochinon, resp. Brenzkatechin enthalten, so müssen Negative von verschiedener Deckung resultieren. Tatsächlich erzielt man auch bei Verwendung von Hydrochinon wesentlich dichtere Matrizen als bei Benutzung von Brenzkatechin.

Jede Entwicklersubstanz dürfte sich daher durch folgende Eigenschaften charakterisieren lassen:

1. Durch die Rapidität,
2. die Stärke, d. h. die reduzierende Kraft, und
3. den Reduktionswert.

Wenn auch der Verlauf des Entwicklungsprozesses und die Beschaffenheit des entstehenden Negatives sehr wesentlich von der Anwendungsweise der Entwickler-

---

1) „Photographische Korrespondenz“ 1898, S. 445.

2\*

substanz beeinflusst wird, ihre Charakteristik bleibt doch stets erhalten. So liefern gewisse Entwicklersubstanzen leicht sehr dichte Negative, andere zeigen Neigung, flauere Bilder entstehen zu lassen, und dabei macht sich die Tendenz zu verstärkten Kontrasten bald in den Lichtern, bald in den Schatten bemerkbar; einzelne Entwicklersubstanzen arbeiten wieder unter fast allen Verhältnissen schleierfrei, während bei anderen ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden müssen, um klare Platten zu erzielen. Von ausschlaggebender Bedeutung sind die erwähnten Eigenschaften für die sogen. Abstimmbarkeit der Entwickler.

Durch verschiedene Zusammensetzung und durch Zusatz verschiedener Substanzen lässt sich nämlich die Wirkungsweise der Entwickler in mehr oder weniger weiten Grenzen verändern, wodurch es möglich wird, die Gradation des Negatives wesentlich zu beeinflussen.

Durch Zusatz von Wasser wird die Geschwindigkeit der Entwicklung und gewöhnlich auch die Dichte des Negatives herabgesetzt, während Bromsalze zwar verzögernd wirken, die Deckung der Lichter aber verstärken. Benutzt man ein stärkeres Alkali, so resultieren gewöhnlich kräftigere Negative, obwohl die Entwicklungsdauer abgekürzt wird.

Von sehr bedeutendem Einflusse auf die Entwicklung ist auch die Temperatur. Wie allgemein bekannt, wirken kalte Lösungen langsamer als warme, die Platten bleiben leicht klar, und die Dichtigkeit der Negative bleibt bei manchen Entwicklern unverändert, bei andern nimmt sie bedeutend ab.

Die starken und rasch wirkenden Entwickler sind gegen beschleunigende oder verzögernde Zusätze nur wenig empfindlich, während schwache und langsame Entwickler sich durch hohe Modulationsfähigkeit auszeichnen.

### 3. Der Verlauf der Entwicklung.

Bei oberflächlicher Betrachtung scheint der Entwicklungsprozess, sobald man einmal die Annahme gemacht hat, dass das Bromsilber durch die Belichtung leicht reduzierbar wird, äusserst einfach: die entwickelnde Substanz vereint sich mit den lose gewordenen Bromatomen, und an den belichteten Stellen entsteht daher schwarzes, metallisches Silber.

Es scheint somit, als ob das schliessliche Resultat ganz unabhängig von der Natur und Beschaffenheit des Entwicklers wäre.

Erfahrungsgemäss ist das aber nicht der Fall, weil der in einer Gelatineplatte sich abspielende Reduktionsprozess einen viel komplizierteren Verlauf zeigt.

Die Entwicklung einer photographischen Platte beginnt an den vom hellsten Licht getroffenen Stellen, breitet sich allmählich aus, und schliesslich wird auch aus den nur wenig belichteten Bromsilberteilchen metallisches Silber ausgeschieden.

Dieser successive Verlauf des Entwicklungs-Phänomens lässt sich in folgender Weise erklären: Die reduzierend wirkenden kleinsten Teilchen befinden sich in der Entwicklerlösung in verschiedenem Bewegungszustande, wodurch eine verschiedene Reaktionsfähigkeit derselben bedingt wird. Das reichlich belichtete Bromsilber wird schon durch wenig reaktionsfähige Teilchen gespalten, während das von nur wenig Licht getroffene Bromsilber den Anprall sehr reaktionsfähiger Teilchen fordert. Da alle Teile der Bromsilberschicht in der Zeiteinheit von der gleichen Zahl reduzierender Teilchen getroffen werden und fast alle derselben befähigt sind, das stark belichtete Bromsilber zu reduzieren, wenigen aber nur die Fähigkeit innewohnt, das schwach belichtete Silbersalz zu spalten, so müssen sich bei ersteren früher

die ersten Anzeichen der Reduktion, d. i. die beginnende Schwärzung, bemerkbar machen.

Dabei dringt der Entwickler auch in das Innere der Schicht und greift dort die, allerdings nur vom geschwächten Lichte getroffenen Bromsilberteilchen an, wodurch eine allmähliche Verstärkung — eine Kräftigung — des Bildes zu stande kommt.

Man hat daher zwischen der Oberflächen- und Tiefenentwicklung zu unterscheiden, und obwohl beide Vorgänge Hand in Hand gehen, so kann der Prozess doch in ein oder der andern Richtung befördert oder verzögert und dadurch der Charakter des Negatives beeinflusst werden.

Für die Oberflächenentwicklung ist die Geschwindigkeit des Entwicklers massgebend; durch seine Zusammensetzung, Konzentration, durch die Temperatur und die Gegenwart beschleunigender oder verzögernder Zusätze kann das Fortschreiten derselben geregelt werden. Sie ist von der Menge der benutzten Entwicklerlösung unabhängig, da diese stets so bedeutend ist, dass eine Schwächung der gesamten Flüssigkeit während des Prozesses nicht eintreten kann.

Die Tiefenentwicklung dagegen wird nur durch die von der Gelatine infolge ihrer Quellbarkeit aufgenommene Entwicklerlösung bewirkt, die nur träge mit der andern Flüssigkeit kommuniziert.

Die Tiefenwirkung hängt somit wesentlich von der Konzentration der Entwicklerlösung ab, weil für die Reduktion im Innern der Schicht nur die von der Gelatine aufgesaugte, von der übrigen Flüssigkeit abgetrennte Entwicklermenge in Betracht kommt und die Wirksamkeit der eingedrungenen Lösung infolge des Verbrauches der reduzierenden Substanz und wegen Anhäufung von Zersetzungsprodukten um so rascher abnimmt, je verdünnter sie ist. Die Erfahrung lehrt

auch, dass mit der Verdünnung die deckende Kraft des Entwicklers abnimmt.

Für den Fortschritt der Reduktion in der Gelatine-schicht dürfte, wie schon oben erörtert, auch der „Reduktionswert“ der Entwicklungssubstanz von bedeutendem Einfluss sein.

Die Zunahme der Dichtigkeit wird auch durch einen sekundären Prozess unterstützt, welchem die völlige Reduktion der nur einseitig belichteten Bromsilberkomplexe zuzuschreiben ist, und der auch Ursache ist, dass sich die Reduktion auf nebenliegende unbelichtete Bromsilberteilchen überträgt.

Abney fand nämlich, dass eine entwickelte Bromsilbergelatineplatte nach dem Überziehen mit Bromsilberkollodium und erneutem Entwickeln an Kraft zunimmt, weil in der Kollodschicht infolge der Berührung mit den metallischen Silberteilchen des ersten Bildes ein gleiches Bild hervorgerufen wird.

Diese Erscheinung, welche eine, mit der chemischen Entwicklung parallel laufende Verstärkung des Negatives wahrscheinlich macht und auch die seitliche Fortpflanzung der Silberreduktion — das bekannte Verwachsen der Linien — erklärt, wurden zuerst von Dr. J. M. Eder als elektrolytisches Phänomen aufgefasst.

R. E. Liesegang<sup>1)</sup> trachtete, diese Erscheinung auf rein chemischem Wege — durch Bildung von reduzierbarem Silberbromür aus dem metallischen Silber und dem nicht belichteten Bromsilber — zu erklären, während Dr. G. Bredig<sup>2)</sup> eine Abscheidung von metallischem Silber aus einer übersättigten Lösung annimmt. Wie schon erwähnt, muss man annehmen, dass sich das Bromsilber vor der Reduktion in der Entwicklerflüssigkeit

---

1) „Photographisches Archiv“ 1895, S. 1.

2) „Eders Jahrbuch für Photographie“ 1899, S. 357.

löst, und dass dann erst die Abscheidung von metallischem Silber erfolgt. Dieses lagert sich — ganz analog wie bei der sogen. physikalischen Entwicklung oder Verstärkung — zuerst da ab, wo bereits festes Silber vorhanden ist, und von diesen Stellen pflanzt sich daher die Silberausscheidung weiter fort.

Ob nun dieser, den eigentlichen Entwicklungsvorgang begleitende Verstärkungsprozess chemischer oder physikalischer Natur ist, stets fordert er eine reduzierende Kraft der Entwicklerlösung und kommt zum Stillstande, wenn das Reduktionsmittel in der Gelatineschicht aufgebraucht ist. Die Konzentration und der Reduktionswert des Entwicklers fördert also in jedem Falle die Tiefenwirkung und daher die Dichtigkeit des Negatives.

Es ist selbstverständlich, dass in dieser Beziehung die Aufnahmefähigkeit der Gelatine für wässrige Lösungen eine wichtige Rolle spielen wird, und dass daher alle Umstände, welche ihre Quellbarkeit verändern, auch die Dichtigkeit des Negatives beeinflussen müssen<sup>1)</sup>.

In kalten Flüssigkeiten quillt die Gelatine nur wenig, daher kalte Entwickler gewöhnlich wenig kräftige Platten geben; stark alkalische Lösungen veranlassen eine starke Quellung und fördern daher die Dichte des Negatives. Dabei kann es vorkommen, dass die eingedrungene Lösung eine andere Konzentration als die Flüssigkeit besitzt. Benutzt man z. B. Ätznatronlösung, so ist die in die Gelatine eingetretene Lösung konzentrierter als jene, die die Gelatine umgibt, ein Umstand, der teilweise die hohe Deckkraft der Entwickler mit ätzenden Alkalien zu erklären vermag.

---

1) Sehr interessante Mitteilungen über diesen Gegenstand verdanken wir Hurter und Driffield. Dr. Eders „Jahrbuch für Photographie“ 1899, S. 193.

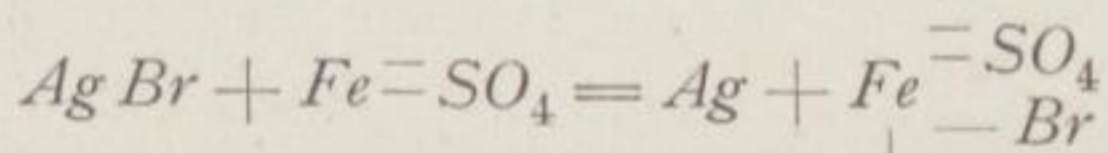
Auch der Unterschied der Dichtigkeit von mit verschiedenen Entwicklern hervorgerufenen Negativen dürfte zum Teil auf die Eindringungsfähigkeit der Entwickler-substanz zurückzuführen sein.

#### 4. Die Eigenschaften der gebräuchlichen Entwickler.

Die Umwandlung des unlöslichen, in einer Gelatine-schicht eingebetteten, sehr schwer löslichen Bromsilbers zu metallischem Silber fordert die Benutzung von kräftigen Reduktionsmitteln, und man verwendet zu diesem Zwecke, wie schon erwähnt, entweder Eisenoxydulsalze oder organische Substanzen von relativ geringer Beständigkeit und lebhafter Neigung zur Oxydation.

##### a) Der Eisenentwickler.

Eisenvitriol allein vermag Bromsilber nicht zu reduzieren, denn der Prozess müsste wie folgt verlaufen:



und ist nicht möglich, da die Verwandtschaft des Broms zum Silber jene zum Eisen überwiegt, der reciproke Vorgang also vorherrscht. Tatsächlich wird auch metallisches Silber durch Eisenbromid leicht und rasch in Bromsilber verwandelt.

Mischt man aber die Eisenvitriollösung mit dem Alkalisalz einer organischen Säure — etwa Kaliumoxalat —, so vereint sich das entstehende Eisenoxyd-salz mit der organischen Säure zu Ferrioxalat, einer wenig reaktionsfähigen Verbindung.

Nachstehender Versuch beweist die Richtigkeit dieser Annahme: Bringt man fein verteiltes, metallisches Silber (wie man es aus Silbernitratlösung durch Fällen mit Eisenvitriol erhält) in eine verdünnte Lösung von Eisenbromid, so entsteht augenblicklich Bromsilber; fügt man aber dem Eisensalz Kaliumoxalat zu, so bleibt das Silber

unverändert. Das Oxalat verhindert also die Bromierung des Silbers und ermöglicht die Reduktion des Bromsilbers durch Eisenvitriol.

Dieser Reduktionsprozess ist aber umkehrbar, denn, übergiesst man fein verteiltes, metallisches Silber mit oxalsaurem Eisenoxydkalium und fügt Bromkalium zu, so wird es augenblicklich in Bromsilber verwandelt. Durch die Gegenwart der Reaktionsprodukte wird daher die Reduktion des Bromsilbers verzögert, und grössere Mengen derselben verhindern nicht nur die Reduktion gänzlich, sondern können auch die Rückbildung des bereits ausgeschiedenen metallischen Silbers zu Bromsilber veranlassen.

Im Lichte der modernen Chemie würden sich diese Tatsachen etwa in folgender Weise darstellen:

Die wässrige Lösung des Eisenvitriols enthält Eisenoxydul-(Ferro-)Ionen, welche sich in Eisenoxyd-(Ferri-)Ionen umzuwandeln und dabei Silber aus dem dissociierten Bromsilber auszuscheiden trachten. Das ist aber nicht möglich, weil wegen der sehr geringen Konzentration der Silberionen schon eine sehr geringe Ferriionenkonzentration genügt, um den Vorgang rückgängig zu machen. Durch Zusatz von Kaliumoxalat werden aber die entstehenden Ferriionen gebunden, denn eine Lösung von Ferrioxalat enthält fast keine Eisenionen, sondern das Eisen in gebundener Form als Ferrioxal-komplex  $[Fe(C_2O_4)]$ .

Durch das Kaliumoxalat werden also die aktiven Ferriionen unschädlich gemacht und so die Reduktion des Bromsilbers ermöglicht<sup>1)</sup>.

---

1) Dr. R. Luther, l. c.; Dr. R. Abegg, „Archiv f. wissenschaftl. Photogr.“, Bd. 2, S. 76; Dr. Lüppo-Cramer, „Photogr. Korrespondenz“ 1902, S. 22; Dr. J. H. Friedländer, „Photogr. Korrespondenz“ 1902, S. 256.



Aus diesem Grunde ist auch ein Zusatz von Eisenoxydsalzen, welche als Reaktionsprodukt den Entwicklungsprozess hemmen sollten, nur wenig wirksam, eine Erscheinung, welche zuerst von Dr. Lüppo-Cramer experimentell beobachtet und aufgeklärt wurde.

Bromide dagegen schwächen die reduzierende Kraft sowie die Rapidität sehr bedeutend, denn der Eisenentwickler besitzt, eben wegen der Umkehrbarkeit seiner Reaktion eine nur geringe Reduktionskraft. Chloride sind unwirksam oder wirken sogar als Beschleuniger, da sie die Löslichkeit des Bromsilbers, bzw. die Silberionenkonzentration etwas erhöhen.

Ganz eigentümlich ist die Wirkung von löslichen Jodsalzen. In der Regel verzögern sie die Entwicklung sehr bedeutend, mehr als die Bromide, unter gewissen Umständen können sie aber auch das Entstehen der ersten Bildspuren wesentlich beschleunigen. Dieser Fall tritt nämlich ein, wenn sich die photographische Platte wegen kurzer Exposition, geringer Konzentration der Eisenlösung und niederer Temperatur bereits einige Zeit unverändert im Entwickler befand. Das Jodsalz wirkt daher ganz verschieden, je nachdem es dem Entwickler von vornherein zugesetzt wird, oder wenn der Zusatz erst erfolgt, nachdem die ersten Bildspuren sichtbar wurden. Geht die Reduktion der Jodsilberbildung voran, so wirkt es verzögernd, finden beide Prozesse gleichzeitig statt, so kann eine Beschleunigung eintreten.

Sehr kräftige Verzögerer sind alle Säuren, besonders die starken Mineralsäuren, welche den Ferrioxalkomplex zerstören und daher Ferriionen in Freiheit setzen. Fixiernatron, am besten in Form eines Vorbades, beschleunigt den Entwicklungsprozess; eine eigentümliche Erscheinung, die vorläufig noch nicht aufgeklärt ist.

Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist wesentlich vom Gehalte der Lösung an Eisensalz abhängig; sie ist aber

diesem keineswegs proportional, sondern wächst bei zunehmender Konzentration anfänglich sehr rasch, dann immer langsamer und erreicht bei 3 bis 4 Prozent Eisenoxalat ein Maximum.

Diese Erscheinung steht mit dem S. 13 besprochenen Dissociationszustande der Salzlösungen in vollem Einklange, denn der Gehalt an aktiven Ferroionen nimmt bei fortschreitender Konzentration der Lösung immer langsamer zu.

Da die Leitung des elektrischen Stromes durch eine Salzlösung lediglich durch die Ionen vermittelt wird, so kann man aus der elektrischen Leitfähigkeit auf die Menge der dissociierten Substanz schliessen.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung muss daher bei verschiedenen Konzentrationen auch mit der Entwicklungsgeschwindigkeit parallel gehen, oder der elektrische Widerstand muss der Entwicklungsdauer proportional sein. Dass dieser Zusammenhang wirklich besteht, zeigen folgende Zahlen:

| Eisenoxalat<br>in Proz. | elektr. Widerstand | Entwicklungs-<br>dauer in Sek. |
|-------------------------|--------------------|--------------------------------|
| 3                       | 24                 | 20                             |
| 2                       | 28                 | 29                             |
| 1                       | 45                 | 47                             |
| 0,5                     | 90                 | 85                             |

Der von Dr. J. M. Eder angegebene Eisenentwickler enthält etwa 3 Proz. Eisenoxalat, daher seine Konzentration fast schon der erreichbaren Maximalgeschwindigkeit entspricht, und eine weitere Verstärkung der Lösung kaum einen nennenswerten Vorteil bietet.

Die Wirksamkeit des Eisenentwicklers ist in so hohem Masse von der Temperatur abhängig, dass er nur bei Mitteltemperaturen von 15 bis 20 Grad verwend-

bar ist. Unter 10 Grad arbeitet er nicht nur sehr träge, sondern vermag auch den Negativen keine ausreichende Deckung zu verleihen.

Diese Erscheinung ist aus den von Hurter und Driffield gemachten Beobachtungen über die Absorptionsfähigkeit der Gelatine für Oxalatlösungen leicht zu erklären.

Die Gelatine quillt nämlich in der kalten Oxalatlösung so wenig an, dass das Quantum des eingedrungenen Entwicklers bei weitem nicht ausreicht, um das zur Deckung notwendige Bromsilber zu reduzieren. Die notwendige Kraft könnte nur durch einen, auf Diffusion beruhenden Wechsel der Substanzen zwischen der Gelatine und der Entwicklermasse zu stande kommen. Dieser Prozess geht aber unter diesen Verhältnissen so langsam vor sich, dass die Entwicklung in der Schicht gegen jene auf der Oberfläche weit zurückbleibt.

Aber auch bei Mitteltemperaturen ist die Aufnahmefähigkeit der Gelatine für Oxalatlösungen nur gering, und da auch der Reduktionswert des Eisenoxalates klein ist, so zeigt der Entwickler gar keine Neigung zur Ausbildung überkräftiger Lichter. Die zarte, schöne Modulation der mit Eisen entwickelten Negative ist diesem Umstande zuzuschreiben und hat dem alten Oxalattwickler stets Anhänger erhalten.

Wie Hurter und Driffield weiter gezeigt haben, nimmt die Absorptionsfähigkeit der Gelatine mit der Konzentration der Oxalatlösung ab, und der Eisensalzgehalt der Schicht ist daher bei mässig verdünnten und konzentrierten Lösungen fast der gleiche. Die Dichtigkeit der Negative wird daher durch die Konzentration der Lösung wenig beeinflusst, und es kann sogar vorkommen, dass ein verdünnter Entwickler etwas dichter als der konzentrierte arbeitet.

b) Die organischen Entwickler.

Die chemische Konstitution der in der Praxis eingeführten Entwicklungssubstanz ist aus nachstehender Zusammenstellung zu entnehmen:

I. Phenole:

|                              |   |                    |
|------------------------------|---|--------------------|
| Hydrochinon                  | } | Dioxy-<br>benzole, |
| Adurol = Monobromhydrochinon |   |                    |
| Brenzkatechin                |   |                    |
| Pyrogallol = Trioxybenzol.   |   |                    |

II. Amidophenole:

|                                 |   |                               |
|---------------------------------|---|-------------------------------|
| Para-Amidophenol,               | } | Derivate des<br>Amidophenols, |
| Metol = Methyl                  |   |                               |
| Edinol = Methylalkohol          |   |                               |
| Glycin = Amidoessigsäure        |   |                               |
| Amidol = Diamidophenol,         | } | Sulfosäure.                   |
| Reducin = Triamidophenol,       |   |                               |
| Diphenal = Diamidooxy-Diphenyl, |   |                               |
| Eikonogen = Amidonaphtolmono    |   |                               |
| Diogen = Amidonaphtoldi         |   |                               |

Ausserdem kommen noch Gemische unter besonderen Namen vor, wie:

Orthol = *o*-Amidophenol + Hydrochinon,  
Hydramin = Phenylendiamin + Hydrochinon.

Auch das Imogensulfit gehört zu den gemischten Entwicklern.

Der chemische Vorgang bei der Reduktion von Silbersalzen durch derartige Substanzen ist nur sehr unvollkommen bekannt und keineswegs so glatt und einfach, wie jener bei Verwendung von Eisensalzen.

Ihre Reduktionsfähigkeit ist jedenfalls den vorhandenen Hydroxyl- und Amidogruppen zuzuschreiben, die man daher als wirksame Gruppen bezeichnet. Sie haben Neigung, Sauerstoff aufzunehmen und erleiden

bei der Oxydation eine tiefgehende chemische Veränderung, indem sie in zahlreiche, teilweise noch unbekannte Produkte zerfallen. Die wässrigen Lösungen dieser Substanzen absorbieren Sauerstoff aus der Atmosphäre, färben sich braun und reagieren dann sauer. Neben einfachen Verbindungen, wie Essigsäure, Oxalsäure u. s. w., werden kompliziert zusammengesetzte, sauerstoffreiche, humusähnliche Substanzen von brauner Farbe gebildet, die sich gegen Alkalien gleichfalls wie Säuren verhalten.

Die Lösungen der Entwicklersubstanzen sind nur wenig dissociert und daher meist nur von geringer reduzierender Wirkung; fügt man ihnen aber ein Alkali zu, so entstehen stark dissocierte, salzartige, mit hohem Reduktionsvermögen begabte Körper. Andererseits schützt der Zusatz von Säuren die Lösung der Entwicklersubstanzen gegen die Oxydation, und aus diesem Grunde wird z. B. die Vorratslösung von Pyrogallol angesäuert.

Da die Amidogruppe den Verbindungen einen alkalischen Charakter verleiht, so können bei der Oxydation dieser Derivate alkalisch reagierende Zersetzungsprodukte auftreten, und es ist in diesem Falle der Zusatz von alkalischen Substanzen zum Entwickler nicht nötig. Die Erfahrung lehrt auch, dass Derivate mit mehr als einer Amidogruppe tatsächlich in neutraler und selbst schwach saurer Lösung als Entwickler brauchbar sind, doch fordern auch sie den Zusatz einer bromabsorbierenden Substanz, und man benutzt als solche das Natriumsulfit. In diese Gruppe von Entwicklern gehören das Diamidophenol (Amidol), das Diamidoresorcin und das Triamidophenol (Reducin).

Es ist nicht möglich, den Vorgang bei der Reduktion des Bromsilbers durch ein Schema darzustellen, da die organische Substanz, wie schon erwähnt, eine tiefgehende Zersetzung erleidet und diese überdies successive

unter Bildung komplizierter Zwischenprodukte erfolgt. Dabei spielt auch die Natur des verwendeten Alkalis und, wie Dr. M. Andresen gezeigt hat, auch die Gegenwart von Sulfit eine wesentliche Rolle.

Die Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Entwicklerlösungen hängen wesentlich von der Konzentration und Art und Menge des zugefügten Alkalis ab. Es ist daher geboten, zunächst allgemeine Regeln für die Zusammensetzung der Lösungen aufzustellen, ehe die Charakteristik der Entwicklersubstanzen besprochen werden kann. Ihre Eigentümlichkeiten lassen sich erst vergleichen, wenn die jeweilig günstigsten Verhältnisse bezüglich ihrer Verwendungsart ermittelt sind.

#### **Die Alkalimenge.**

Durch das Alkali wird die organische Substanz für den Reduktionsprozess geeignet gemacht, und je stärker alkalisch die Lösung ist, desto rascher vollzieht sich die Entwicklung.

Die Alkalität einer Flüssigkeit hängt von der Stärke und Menge der zugesetzten alkalischen Substanz ab. Am stärksten wirken die ätzenden Alkalien, dann folgen die Karbonate — Pottasche und Soda — und endlich alkalische Salze, wie Borax und doppelkohlensaures Natrium, deren geringe Alkalität aber nicht mehr ausreichend ist, um der organischen Substanz eine ausreichende Reduktionskraft zu verleihen.

In der Praxis gelangen daher nur die Ätzalkalien und Karbonate zur Verwendung. Die Alkalität einer Lösung hängt von ihrem Dissociationszustande ab, wächst also mit zunehmendem Gehalt an Alkali anfänglich sehr rasch, dann immer langsamer und erreicht bei einer bestimmten Konzentration einen vom Standpunkte der Praxis als Maximum zu betrachtenden Wert. Soll die Rapidität einer Entwicklungssubstanz voll ausgenutzt

werden, so ist die Menge des zugefügten Alkalis derart zu wählen, dass die Alkalität der Lösung dem erreichbaren Maximum nahekommt.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung entspricht der Menge des dissociierten Salzes, daher man durch Messung des elektrischen Widerstandes den Zusammenhang der Alkalität mit der Konzentration leicht ermitteln kann.

Ein Versuch gab folgende Zahlen:

| Pottasche       | Elektr. Widerstand |                              |
|-----------------|--------------------|------------------------------|
| 1 Proz. . . . . | 39                 | } willkürliche<br>Einheiten. |
| 4 " . . . . .   | 13                 |                              |
| 8 " . . . . .   | 7                  |                              |
| 16 " . . . . .  | 4                  |                              |

Wie ersichtlich, wird bei einem Gehalte von etwa 5 Proz. Pottasche fast das Maximum der möglichen Alkalität erreicht, und es ist daher anzunehmen, dass bei dieser Konzentration jede Entwicklersubstanz das Maximum ihrer Rapidität und Reduktionskraft — als Pottasche-Entwickler — entfalten wird.

Aus nachstehendem Versuch ist diese Tatsache ersichtlich: Vier gleich lange und richtig exponierte Platten wurden mit Lösungen von je 1 g Glycin in 100 ccm Wasser und verschiedenen Mengen Pottasche entwickelt, wobei sich folgende Entwicklungszeiten ergaben:

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Bei 1 g Pottasche . . . . . | 40 Minuten, |
| " 4 " " . . . . .           | 15 "        |
| " 8 " " . . . . .           | 10 "        |
| " 16 " " . . . . .          | 9 "         |

Die anfängliche Vermehrung um 3 g Pottasche beschleunigte also den Prozess um 25 Minuten, weitere 4 g Pottasche verkürzten ihn nur mehr um 5 Minuten und der weitere Zusatz von 8 g hatte fast keine Beschleunigung mehr zur Folge.

Auch bei Benutzung von Soda ergibt sich bei einem Gehalte von etwa 4 Proz. wasserfreiem kohlsauren Natrium fast schon das Maximum der Alkalität, und ein weiterer Zusatz der Karbonate ist nicht nur zwecklos, sondern muss mit Rücksicht auf die Gelatineschicht auch vermieden werden.

Die Lösungen ätzender Alkalien zeigen schon bei viel geringerer Konzentration die maximale Alkalität.

Ein Versuch ergab für den elektrischen Widerstand verschieden konzentrierter Ätznatronlaugen folgende Zahlen:

| Ätznatron          | Elektr. Widerstand |
|--------------------|--------------------|
| 0,25 Proz. . . . . | 67                 |
| 0,50 „ . . . . .   | 34                 |
| 0,75 „ . . . . .   | 21                 |
| 1,00 „ . . . . .   | 18                 |

} willkürliche  
Einheiten.

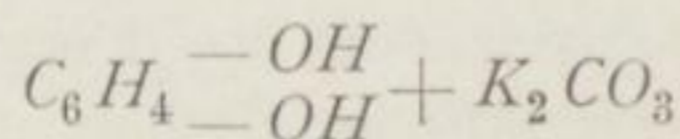
Wie man sieht, nimmt also die Alkalität der Lösung nur bis 0,5 Proz. rasch zu und erreicht schon bei etwa 0,75 Proz. einen für die Praxis als Maximum anzusehenden Wert.

Es sind daher schon 0,5 bis 0,75 Proz. Ätznatron ausreichend, um der Entwicklungssubstanz die höchste Rapidität zu erteilen.

Die Ätzalkalien verleihen aber, auch bei dieser geringen Konzentration, den Entwicklern eine viel höhere Wirksamkeit.

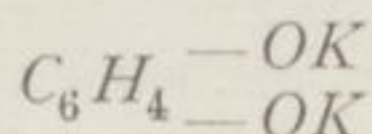
Sie vereinen sich nämlich mit den Phenolen zu salzartigen Verbindungen (Phenolate), indem der Hydroxylwasserstoff durch das Alkalimetall ersetzt wird, während den Karbonaten, wie Pottasche und Soda, diese Fähigkeit nicht zukommt.

Im Pottasche-Hydrochinonentwickler ist z. B.:





enthalten, während der Ätzkali-Hydrochinonentwickler das Phenolat:



enthält. In solchen Lösungen befindet sich die Entwicklersubstanz in dissociiertem Zustande, während im Pottasche-Entwickler die Hydrochinonmoleküle als solche neben der dissociierten Pottasche bestehen.

Diese Annahme lässt sich leicht durch die Messung der Leitfähigkeit der Lösungen bestätigen. Eine Lösung von:

|                                                 |       |                              |
|-------------------------------------------------|-------|------------------------------|
| 0,6 Proz. Hydrochinon zeigt . . . . .           | 50000 | } Widerstands-<br>einheiten. |
| 2,4 " Pottasche " . . . . .                     | 280   |                              |
| 2,4 " " + 0,6 Hydro-<br>chinon zeigt . . . . .  | 300   |                              |
| 0,23 " Ätznatron zeigt . . . . .                | 285   |                              |
| 0,23 " " + 0,6 Hydro-<br>chinon zeigt . . . . . | 575   |                              |

Wie ersichtlich, ist das Hydrochinon im Pottasche-Entwickler fast ohne Einfluss auf die Leitfähigkeit, also wenig dissociiert und wenig reaktionsfähig, während in der Ätznatronlösung aktive Phenolreste enthalten sein müssen.

Die Phenolate brauchen keinen oder nur sehr geringen Zusatz von Ätznatron, um die höchste Rapidität zu erlangen, wie nachstehende Zahlen zeigen.

|                                                                              |            |
|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Hydrochinon, mit Ätznatron abgesättigt, entwickelte eine Platte in . . . . . | 6 Minuten, |
| nach Zusatz von 0,5 g Ätznatron in                                           | 5 "        |
| " " " 1,0 " " "                                                              | 4 "        |

In den meisten Fällen ist somit die Menge des Ätzalkalis ausreichend, wenn sie zur Phenolatbildung genügt, und niemals ist es gerechtfertigt, mehr als 0,5 g Ätznatronüberschuss auf 100 ccm Lösung zu verwenden.

Mit Berücksichtigung der Molekulargewichte und der Anzahl Hydroxylgruppen sind für je 10 g der verschiedenen Entwickler nachstehende Mengen Ätznatron zur Phenolatbildung erforderlich:

|                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| Pyrogallol . . . . .      | 9,5 g Ätznatron, |
| Brenzkatechin . . . . .   | 7,2 " "          |
| Hydrochinon . . . . .     | 7,2 " "          |
| Diphenal . . . . .        | 2,0 " "          |
| Glycin . . . . .          | 4,8 " "          |
| Adurol . . . . .          | 4,2 " "          |
| Paraamidophenol . . . . . | 5,5 " "          |
| Metol . . . . .           | 2,3 " "          |
| Eikonogen . . . . .       | 1,3 " "          |
| Diogen . . . . .          | 1,2 " "          |

Will man Ätzkali verwenden, so hat man entsprechend seinem höheren Molekulargewicht das 1,4fache der Ätznatronmenge zu benutzen.

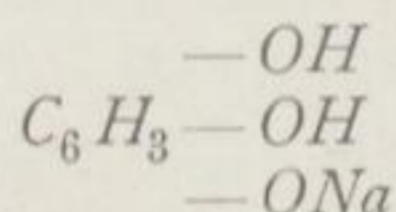
Wie aus diesen Ausführungen zu entnehmen ist, muss also der Karbonatentwickler viel mehr alkalische Substanz enthalten, als die mit ätzenden Alkalien bereiteten Lösungen. Ein Entwickler mit 1 g Glycin auf 100 ccm Wasser fordert z. B. statt 6 g Pottasche nur 0,6 g Ätznatron, und trotzdem erzielt man mit diesem geringen Quantum eine viel raschere Wirkung.

Der Vorwurf, dass Entwickler mit ätzenden Alkalien die Haut der Finger angreifen und die Gelatine schädlich beeinflussen, ist bei solchen rationell zusammengesetzten Lösungen nicht zutreffend.

Man hat früher die Pottasche oft durch die Äquivalentmenge Ätzkali ersetzt, also an Stelle von z. B. 5 g Pottasche in 100 ccm Flüssigkeit 3 g Ätznatron verwendet, wodurch allerdings äusserst ätzende Lösungen mit einem ganz zwecklosen Alkaliüberschuss entstanden, welche die Scheu gegenüber solchen Rapidentwicklern vollkommen rechtfertigen. In neuerer Zeit finden

dagegen die Ätzalkali-Entwickler immer mehr Verwendung, und das Rodinal, Elkonal (Brenzkatechin-Ätznatron) und Diphenal sind beliebte Hervorrüfer geworden.

Bei gewissen Entwicklersubstanzen, z. B. Metol, ist jedoch die Benutzung ätzender Alkalien nicht statthaft, weil sie Verschleierung der Platte veranlassen und überdies an der Luft so rasch oxydieren, dass sie in kürzester Zeit unwirksam werden. Ähnlich verhält sich auch das Pyrogallol. Man kann aber mit dieser Substanz, wie E. Valenta<sup>1)</sup> gezeigt hat, einen sehr brauchbaren Ätzalkali-Entwickler herstellen, wenn man die Alkalimenge auf ein Drittel reduziert, so dass ein Monophenolat von der Form:



entsteht.

Der Entwickler arbeitet etwa dreimal so weich, als ein Pyrogallol-Sodaentwickler und liefert Negative mit guter Gradation.

Die Ätzalkalien wird man vermeiden, wenn aus irgend einem Grunde ein langsamer Verlauf der Entwicklung wünschenswert erscheint.

Eigentümlich ist die Erscheinung, dass die mit Ätzkali oder Pottasche hergestellten Entwicklerlösungen oft haltbarer sind, als jene, die mit Ätznatron oder Soda bereitet werden. Diese Beobachtung wurde besonders beim Glycin gemacht, für das also die erstgenannten Alkalien vorzuziehen sind.

An Stelle der ätzenden Alkalien wurde von Lumière das dreibasisch phosphorsaure Natrium empfohlen; es entspricht in seiner Wirkung fast vollständig dem Ätz-

1) „Jahrbuch für Photographie“ 1903, S. 106.

natron und zeigt auch im Vergleiche mit diesem kaum einen nennenswerten Vorteil.

Die Alkalien lassen sich auch, wie gleichfalls Lumière gezeigt hat, durch Aceton ersetzen. Diese Entwickler sollen den Vorteil haben, dass sie eigentlich gar kein Alkali besitzen, und dass die gebrauchsfertigen Lösungen sehr gut haltbar sind. Sie arbeiten aber träge, besitzen den eigentümlichen, unangenehmen Geruch des Acetons und finden daher in der Praxis kaum eine Verwendung.

Neuerer Zeit wird von den Höchster Farbwerken das Glykokollnatrium<sup>1)</sup> (amidoessigsäures Natrium) unter dem Namen „Pinakolsalz N“ als Ersatz für die Alkalien in den Handel gebracht. Besonders im Pyrogallol-Entwickler bietet es ohne Zweifel bedeutende Vorteile, denn der Entwickler übertrifft jenen mit Pottasche an Rapidität, Kraft und Klarheit.

Schliesslich wäre noch das Ammoniak zu erwähnen, das sich aber ganz verschieden von den fixen Alkalien verhält. Es ist ein nur schwaches Alkali und nur beim Pyrogallol verwendbar, den anderen Entwicklersubstanzen erteilt es teils eine ganz ungenügende Rapidität, und man vermag keine ausreichende Deckung zu erzielen, teils verursacht es Verschleierung der Platten u. s. w.

#### **Die Menge der organischen Substanz.**

Aus den oben gemachten Erörterungen ergibt sich, dass für die Herstellung der Entwicklerlösung etwa 5 Proz. Pottasche — unabhängig von der Natur der Entwicklersubstanz — zu benutzen sind, um tunlichste Geschwindigkeit zu erzielen.

Es soll nun untersucht werden, welches Quantum Entwicklersubstanzen dieser Pottaschelösung zuzufügen ist.

---

1) „Jahrbuch für Photographie“ 1903, S. 90.

Bei einer zu geringen Menge würde die der Substanz innewohnende Rapidität nicht ausgenutzt werden, während ein Überschuss zwecklos und unökonomisch wäre.

Je grösser die Menge der zugesetzten organischen Substanz, desto rascher arbeitet der Entwickler, aber auch hier begegnen wir der schon wiederholt betonten Eigentümlichkeit, dass mit zunehmender Konzentration die Rapidität immer langsamer wächst und endlich einen, für den betreffenden Körper charakteristischen Höhepunkt erreicht.

Aus nachstehenden Beispielen ist der Zusammenhang zwischen der Entwicklungsdauer und der Konzentration der Entwicklungssubstanz zu entnehmen.

In fünfprozentiger Pottaschelösung<sup>1)</sup> wurden verschiedene Mengen der organischen Substanzen gelöst und die zum Entwickeln gleich lange exponierter Platten notwendigen Zeiten beobachtet, wobei aber nicht die sich ergebende Dichtigkeit, sondern lediglich die Details in den Schatten berücksichtigt wurden.

a) Glycin.

| Substanzmenge     | Entwicklungsdauer |
|-------------------|-------------------|
| 0,3 Proz. . . . . | 540 Sekunden,     |
| 0,5 " . . . . .   | 360 "             |
| 0,7 " . . . . .   | 315 "             |
| 0,9 " . . . . .   | 280 "             |
| 1,1 " . . . . .   | 265 "             |
| 1,3 " . . . . .   | 250 "             |

1) Eigentlich hätte bei diesen Versuchen die zur Absättigung der organischen Substanz nötige Pottaschemenge berücksichtigt werden sollen. Der Einfachheit halber ist das unterblieben, da es sich doch nur um ungefähre Anhaltspunkte für die Ermittlung der Substanzmenge handelt.

Wie ersichtlich, erreicht die Geschwindigkeit bei etwa 1 Proz. Glycin schon einen, dem erzielbaren Maximum nahestehenden Wert, daher man auch in der Praxis diese Konzentration wählen wird.

b) Metol.

| Substanzmenge      | Entwicklungsdauer |
|--------------------|-------------------|
| 0,25 Proz. . . . . | 100 Sekunden,     |
| 0,50 „ . . . . .   | 70 „              |
| 0,75 „ . . . . .   | 50 „              |
| 1,00 „ . . . . .   | 45 „              |

Der Metolpottasche-Entwickler zeigt also schon bei etwa 0,6 Proz. Metol fast die höchste Rapidität und wird auch meist in dieser Stärke benutzt.

In dieser Weise kann für jeden Entwickler die Konzentration ermittelt werden. Übrigens lassen sich auch aus der chemischen Natur der Substanz Anhaltspunkte für die zu wählende Menge derselben gewinnen. Für die notwendige Konzentration scheint nämlich die Anzahl der im Molekül vorhandenen wirksamen Gruppen massgebend zu sein, wobei die Amidogruppen doppelt so wirksam, als die Hydroxylgruppen anzunehmen sind. Pyrogallol und Metol wären daher in gleicher Molekülkonzentration, Hydrochinon oder Adurol in der  $1\frac{1}{2}$  fachen Konzentration zu benutzen.

Nimmt man die z. B. früher für das Metol ermittelte Konzentration 0,6 Proz. als richtig an, so ergeben sich mit Berücksichtigung der Molekulargewichte für die anderen Entwicklersubstanzen nachstehende Zahlen. Sie entsprechen jener Menge, die in 100 ccm fünfprozentiger Pottaschelösung eine dem Maximum nahestehende Rapidität hervorruft. Zum Vergleiche sind die in der Praxis meist üblichen Konzentrationen angeführt.

|                           | Menge in Gramm für 100 ccm<br>Entwickler |               |
|---------------------------|------------------------------------------|---------------|
|                           | berechnete                               | gebräuchliche |
| Metol . . . . .           | 0,6                                      | 0,6,          |
| Brenzkatechin . . . . .   | 0,6                                      | 0,6,          |
| Hydrochinon . . . . .     | 0,6                                      | 0,5—1,0,      |
| Amidol . . . . .          | 0,4                                      | 0,4—0,8,      |
| Paraamidophenol . . . . . | 0,5                                      | 0,4—0,7,      |
| Pyrogallol . . . . .      | 0,5                                      | 0,3—0,6,      |
| Eikonogen . . . . .       | 0,9                                      | 0,8—1,5,      |
| Adurol . . . . .          | 1,0                                      | 1,0,          |
| Diogen . . . . .          | 1,2                                      | 1,2,          |
| Glycin . . . . .          | 0,5—1,7                                  | 1,0,          |
| Edinol . . . . .          | 0,6                                      | 0,5—1,0.      |

Wie ersichtlich, zeigen die Zahlen eine recht gute Übereinstimmung. Hydrochinon wird in der Praxis häufig zu stark angesetzt, um seine Wirkung zu forcieren, Amidol und Paraamidophenol decken wenig und werden konzentrierter benutzt. Bei Glycin ist es fraglich, ob die Essigsäure-Amidogruppe als wirksame Gruppe zu betrachten ist, und aus diesem Grunde wurden für diesen Entwickler auch zwei Werte eingetragen. Das ganze Verhalten des Glycins, die geringe Oxydationsfähigkeit an der Luft, die geringe Neigung, dunkle Zeretzungsprodukte zu bilden, sprechen dafür, dass diese Amidogruppe sich beim Reduktionsprozess anders als jene der wirklichen Amidoderivate verhält.

**Der Zusatz von schwefligsauren Salzen.**

Die alkalische Lösung der Entwicklersubstanzen nimmt aus der Atmosphäre Sauerstoff auf, färbt sich braun und verliert infolge der Oxydation langsam ihr Entwicklungsvermögen.

Um diese Erscheinung zu verhindern oder doch auf ein geringes Mass zu beschränken, versetzt man

gegenwärtig alle organischen Entwickler mit einem schwefligsauren Salz. Dadurch wird jedenfalls die Ablagerung gefärbter Oxydationsprodukte im Silberbild verhindert und die Entstehung rein schwarzer Negative unterstützt, ob aber auch die Oxydation der organischen Substanz verhindert wird, oder ob sie vielleicht nur anders verläuft, ist noch nicht entschieden.

Übrigens beteiligt sich das schwefligsaure Salz auch direkt am Reduktionsprozess, vermehrt in vielen Fällen die Dichtigkeit der Negative und ist bei Entwicklern, die ohne Alkalien gebraucht werden, z. B. beim Amidol, ein unentbehrlicher Zusatz. Trotz mehrfacher Bemühungen ist es aber bisher nicht gelungen, die Rolle, welche das Sulfit im Entwickler spielt, aufzuklären.

Die notwendige Menge Sulfit hängt von der Neigung zur Bildung brauner Zersetzungsprodukte und von der Oxydationsfähigkeit des Entwicklers ab. Pyrogallol, Amidol und Metol benötigen daher relativ viel Sulfit, etwa das Zehnfache ihrer Menge, während Hydrochinon und Glycin nur einen geringen Zusatz, etwa die drei- bis fünffache Menge fordern; bei Verwendung ätzender Alkalien ist es gerechtfertigt, mehr Sulfit als bei Carbonaten zu benutzen, und mit der Vermehrung der alkalischen Substanz sollte auch die Sulfitmenge wachsen.

Werden zu reichliche Mengen Natriumsulfit angewendet, so können bei lang andauernder Entwicklung farbige Silberschleier entstehen, da das Bromsilber in Sulfitlösungen etwas löslich ist.

An Stelle von schwefligsaurem Natrium benutzt man zuweilen Kaliummetabisulfit, das als saures Salz einen Überschuss von schwefliger Säure enthält. Ein Teil dieses Salzes vermag etwa zwei Teile Natriumsulfit zu ersetzen, doch muss bei seiner Verwendung die Alkalimenge im Entwickler vermehrt werden, wenn eine bestimmte Alkalität der Lösung zu stande kommen soll.



Da 1 g Kaliummetabisulfit 1,2 g Pottasche oder 0,36 g Ätznatron oder 0,5 g Ätzkali zur Absättigung fordert, so ist die Menge dieser Alkalien im Entwickler um etwa die ganze, resp. ein Drittel oder die Hälfte des zur Verwendung gelangenden Sulfits zu vermehren.

#### **Konzentrierte Vorratslösungen.**

Die Bestandteile der alkalischen Entwickler werden entweder in zwei getrennten Lösungen (reduzierende Substanz + Sulfit in einer Lösung und das Alkali in der zweiten) oder gemeinsam in möglichst wenig Wasser gelöst, vorrätig gehalten. Die Benutzung von Teillösungen soll zwar den Vorteil bieten, dass man die Eigentümlichkeiten des Entwicklers dem jeweiligen Bedürfnisse anpassen kann, sie ist aber unbequem, weil stets mehrere Flüssigkeiten abgemessen werden müssen, wobei ein Irrtum nicht ausgeschlossen ist. Die Vereinigung aller Bestandteile des Entwicklers zu einer konzentrierteren Vorratslösung, die vor dem Gebrauche nur mit der entsprechenden Menge Wasser verdünnt wird, wird daher neuerer Zeit immer allgemeiner angewendet.

Die Haltbarkeit solcher Einheitslösungen ist um so grösser, je konzentrierter sie angesetzt werden. Wird z. B. Hydrochinon in konzentrierter Natronlauge gelöst, so erhält sich die Flüssigkeit längere Zeit farblos, verdünnt man sie aber mit Wasser, so färbt sie sich rasch dunkelbraun.

Weiter sind konzentrierte Karbonatentwickler besser haltbar als Entwickler mit Ätzalkalien, und ein Zusatz von Glycerin oder ähnlichen Substanzen vermehrt die Beständigkeit der Lösungen.

Sämtliche Entwickler lassen sich in dieser Weise in konzentrierter Form herstellen, und diese Vorratslösungen sind, vom Standpunkte der Praxis betrachtet,

fast durchaus als „haltbar“ zu bezeichnen, vorausgesetzt, dass sie in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Wird jedoch die Flasche öfter geöffnet, so färben sich die meisten Entwicklerlösungen bald braun, und ihre Wirksamkeit geht allmählich verloren.

Am günstigsten verhält sich in dieser Beziehung das Glycin. Benutzt man für die Herstellung des konzentrierten Glycinentwicklers Pottasche, so bildet sich das in Pottaschelösung nur wenig lösliche Kaliumsalz des Glycins, daher eine dünnbreiige Flüssigkeit entsteht, die nur wenig Neigung zur Oxydation besitzt.

Ein solcher Glycinentwickler ist nicht nur in verschlossenen Gefäßen ganz unveränderlich, auch in Flaschen, die häufig geöffnet werden, und für deren Verschluss man keine Sorge trägt, behält er monatelang seine volle Wirksamkeit. Kein anderer gemischter Entwickler zeigt auch nur annähernd die Haltbarkeit des konzentrierten Glycinentwicklers.

Werden die Entwicklerbestandteile gemeinsam mit Glycerin zu einem dicken Brei verrieben, so erhält man Pasten, die man in Blechtuben — wie sie für Ölfarben benutzt werden — einfüllen und aufbewahren kann.

Fast alle Entwicklersubstanzen liefern gut haltbare Tubenentwickler, besonders günstig verhält sich aber auch in dieser Form das Glycin.

### 5. Vergleich der Entwickler.

Die Eigentümlichkeiten der verschiedenen Entwickler sind aus nebenstehender Tabelle zu entnehmen. Zu ihrer Ermittlung wurden photographische Platten unter einer terrassenförmig hergestellten Papierskala gleich lange belichtet und unter verschiedenen Verhältnissen entwickelt, wobei die Zeit bis zum Sichtbarwerden einer bestimmten Skalastufe notiert wurde. Diese Zeit ent-

| Entwickler                    | Entwicklungs-<br>dauer in<br>Sekunden | Relative<br>Rapidität | Relative<br>Deckfähigkeit | Verzögerung in<br>Sekunden durch |                               |                                        | Einfluss von<br>Bromkalium<br>auf die<br>Dichtigkeit | Haltbarkeit der<br>Lösung |
|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|
|                               |                                       |                       |                           | 0,2 Proz.<br>Brom-<br>kalium     | Abkühlen<br>auf<br>10 Grad C. | Ver-<br>dünnen<br>mit<br>Wasser<br>1:1 |                                                      |                           |
| Brenzkatechin<br><i>Na</i>    | 15                                    | 100                   | 0,6                       | 5                                | 10                            | 20                                     | gering                                               | 0,3                       |
| Metol <i>P</i>                |                                       | 75                    | 0,8                       | 5                                | 10                            | 0                                      | sehr gering                                          | 0,5                       |
| Edinol <i>P</i>               | 20                                    | 80                    | 0,4                       | 20                               | 25                            | 0                                      | gering                                               | 0,8                       |
| Hydrochinon<br><i>Na</i>      | 25                                    | 60                    | 1,0                       | 110                              | 105                           | 70                                     | "                                                    | 0,4                       |
| Amidol                        |                                       | 50                    | 0,4                       | 50                               | 60                            | 5                                      | bedeutend                                            | —                         |
| Adurol <i>P</i>               | 30                                    | 50                    | 0,6                       | 30                               | 45                            | 25                                     | "                                                    | 0,6                       |
| Paraamido-<br>phenol <i>P</i> | 40                                    | 38                    | 0,5                       | 70                               | 30                            | 30                                     | "                                                    | 0,5                       |
| Rodinal <i>k</i>              |                                       | 38                    | 0,5                       | 45                               | 40                            | 30                                     | gering                                               | 0,9                       |
| Pyrogallol <i>P</i>           | 40                                    | 38                    | 0,5                       | 35                               | 55                            | 40                                     | bedeutend                                            | 0,3                       |
| Glycin <i>Na</i>              | 45                                    | 33                    | 0,5                       | 90                               | 70                            | 125                                    | gering                                               | 0,8                       |
| Eikonogen <i>P</i>            | 50                                    | 30                    | 0,5                       | 85                               | 55                            | 80                                     | "                                                    | 0,6                       |
| Brenz-<br>katechin <i>P</i>   |                                       | 25                    | 0,5                       | 140                              | 60                            | 70                                     | sehr be-<br>deutend                                  | 0,6                       |
| Hydro-<br>chinon <i>P</i>     | 70                                    | 21                    | 0,7                       | 95                               | 80                            | 120                                    | "                                                    | 0,4                       |
| Diphenal <i>k</i>             |                                       | 20                    | 0,8                       | 30                               | 80                            | 25                                     | gering                                               | 0,7                       |
| Glycin <i>P</i>               | 75                                    | 20                    | 0,5                       | 210                              | 130                           | 115                                    | sehr be-<br>deutend                                  | 1,0                       |
| Eisenoxalat                   | 75                                    | 20                    | 0,5                       | 280                              | 90                            | 80                                     | gering                                               | 0,8                       |
| Diogen <i>P</i>               | 95                                    | 16                    | 0,4                       | 115                              | 120                           | 80                                     | bedeutend                                            | 0,7                       |

Bei der Bezeichnung der Entwicklerlösungen bedeutet:  
*P* = Pottasche, *Na* = Ätznatron, *k* = käufliche Lösung.

spricht also der für das Hervorrufen von bestimmten Schattendetails notwendigen Entwicklungsdauer, ohne Berücksichtigung der etwa anzustrebenden Dichte des Negatives. Ihr reziproker Wert bildet ein Mass für die relative Rapidität. Sämtliche Pottasche-Entwickler waren den besprochenen Regeln entsprechend zusammengesetzt, d. h. es wurde auf 100 ccm Wasser die oben angegebene Substanzmenge und so viel Pottasche benutzt, dass nach Absättigung der organischen Substanz noch 5 g derselben in Lösung blieben. Die Entwickler mit ätzenden Alkalien waren mit der zur Phenolatbildung nötigen Menge Ätznatron hergestellt. Der Amidolentwickler

enthielt selbstverständlich kein Alkali, und der Eisenentwickler war nach der Vorschrift von Dr. J. M. Eder angesetzt worden.

Als normale Entwicklungstemperatur wurden 20 Grad C. angenommen.

a) Die Rapidität. Von den untersuchten Entwicklern arbeiten Brenzkatechin-Ätznatron am raschesten, daher seine Rapidität mit 100 angenommen wurde.

Wie man sieht, hängt die Entwicklungsgeschwindigkeit wesentlich vom Dissociationszustande der entwickelnden Substanz ab. Das mit Pottasche nur träge wirkende Brenzkatechin wird mit Ätznatron — also als stark dissociiertes Phenolat — zu einem hochaktiven Entwickler und übertrifft dann das wegen seiner raschen Wirkung so geschätzte Pottasche-Metol.

Viel geringer ist der Unterschied zwischen Glycin-Pottasche und Glycin-Ätznatron. Das Glycin vereint sich als saurer Körper schon mit der Pottasche — wenigstens teilweise — zu einer salzartigen Verbindung daher der Dissociationsunterschied zwischen dem Karbonat- und Ätznatron-Entwickler nicht sehr gross sein kann.

Rodinal — *p*-Amidophenol-Ätzkali — arbeitet träger als *p*-Amidophenol-Pottasche, offenbar, weil die käufliche Lösung infolge ihres Alters an Rapidität verloren hat.

b) Die Deckfähigkeit. Die in der Rubrik „Deckfähigkeit“ eingetragenen Zahlen entsprechen der relativen Dichte der untersten Skalastufe, wenn die Entwicklung bis zum Sichtbarwerden der obersten Stufe fortgesetzt wird. Sie zeigen also die Deckung in den Lichtern eines Negatives an, wenn man eine unter bestimmten Bedingungen exponierte Platte bis zum Sichtbarwerden der Schattendetails entwickelt.

Mit Metol, Hydrochinon und Diphenal sind am leichtesten stark gedeckte Negative zu erzielen; alle anderen Entwickler arbeiten mit fast gleicher Dichtigkeit.

c) Die entwickelnde Kraft. Wie schon oben erwähnt, kann man mit jedem Entwickler bei gleich lange belichteten Platten die gleichen Schattendetails erzielen, es ist also in dieser Beziehung ein Unterschied der Reduktionskraft nicht wahrzunehmen. Dass aber solche Unterschiede doch vorhanden sind, zeigt die sehr verschiedene Empfindlichkeit der Entwickler gegen einen Zusatz von löslichen Bromsalzen.

Wenn man den reziproken Wert der Verzögerung, welche ein bestimmtes Quantum Bromid hervorbringt, als Mass der entwickelnden Kraft auffassen wollte, so wären die in obiger Tabelle als „Entwicklungsdauer“ angeführten Zahlen durch die „Verzögerungszahl für 0,2 Proz. Bromkalium“ zu dividieren. Für Metol ergibt sich dann die höchste Zahl 4 und für den Eisenentwickler die niederste 0,3, d. h. die Reduktionskraft des Metols wäre also 13mal so gross als jene des Eisenoxalates.

Diogen *P* hätte die Reduktionskraft 0,83, wäre also trotz seiner enorm trägen Wirkung doch viel stärker als Eisen und Glycin, während wieder das rasche Edinol schwächer als Pyrogallol wäre, obwohl dieses kaum halb so schnell arbeitet.

Zur Schleierbildung, die das Ausentwickeln verhindern könnte, neigen im allgemeinen am meisten die starken Entwickler, besonders Metol; eine Ausnahme macht Brenzkatechin *Na*, das bei nicht zu langer Entwicklungsdauer sehr klare Platten liefert. Sehr klar arbeitet auch Edinol, vielleicht, weil es, wie erwähnt, eigentlich ein schwacher Entwickler ist. Hydrochinon veranlasst leicht eine Verschleierung, besonders bei etwas höherer Temperatur, und ist aus diesem Grunde

für die Entwicklung von Momentaufnahmen wenig geeignet.

Die klarsten Negative sind, auch bei langer Entwicklung, mit den schwachen Entwicklern, wie Brenzkatechin *P*, Glycin *P* und Eisenoxalat, zu erzielen.

d) Abstimmbarkeit. Die Abstimmbarkeit der Entwickler ist um so grösser, je bedeutender der Einfluss ist, welchen der Zusatz von Bromsalzen, die Verdünnung und die Herabsetzung der Temperatur ausüben. Als Massstab für diesen Einfluss kann die Änderung der Rapidität angenommen werden. In der Tabelle sind die Differenzen der Zeiten, welche für die Entwicklung mit der normalen und der abgeänderten Lösung erforderlich waren, eingetragen. Dabei gelangten wieder unter der Papierskala belichtete Platten zur Verwendung, und die Entwicklung wurde bis zum Erscheinen einer bestimmten oberen Skalastufe fortgesetzt. Die in der Rubrik „Verzögerung durch 0,2 Proz. Bromkalium“ für Metol angeführte Zahl 5 bedeutet also, dass ein mit dieser Menge Bromsalz versetzter normaler Metolentwickler den in der Tabelle angenommenen Lichteindruck um 5 Sekunden später, als die bromfreie Lösung hervorruft. Die Temperatur und sonstigen Verhältnisse müssen selbstverständlich unverändert bleiben.

Die Versuche haben gelehrt, dass die Verzögerung fast proportional der Menge des zugesetzten Bromids zunimmt; ein Zusatz von 0,1 Proz. Bromkalium verzögert daher um die Hälfte, 0,4 Proz. um etwa das Doppelte der angeführten Zahlen.

Bei noch höherem Zusatz von Bromid nimmt dessen Wirksamkeit ab, und dann tritt allgemeine Verschleierung auf.

Das Bromsalz verringert die entwickelnde Kraft der Lösung, verlängert dadurch die Entwicklungsdauer und

vermehrt überdies die Dichtigkeit der Negative. Letztere Erscheinung tritt aber nur bei geringen Mengen von Bromid auf, bei grösseren Quantitäten wird die Dichte des Negatives herabgesetzt.

Die als „Verzögerung beim Abkühlen“ angeführten Zahlen haben die gleiche Bedeutung, wie jene der oben besprochenen Rubrik; die Zahl 10 für Metol bedeutet also, dass gewisse Schattendetails, die bei 20 Grad in 20 Sekunden erscheinen, in dem gleichen Entwickler von 10 Grad um 10 Sekunden später sichtbar werden.

Die durch Temperaturerniedrigung zu stande kommende Verzögerung ist bei den meisten Entwicklern nahezu proportional der Temperatur. Im allgemeinen sinkt jedoch die Geschwindigkeit zwischen 20 und 10 Grad weniger rasch als unter 10 Grad, und gewisse Entwickler zeigen bei einer Abkühlung nahe dem Nullpunkte eine sehr bedeutende Abnahme ihrer Rapidität. Diese Eigentümlichkeit ist besonders beim Eikonogen-, Diogen-, dann bei den *p*-Amidophenolentwicklern zu beobachten.

Am wenigsten abhängig von der Temperatur sind Metol- und Ätznatron-Brenzkatechin, während Hydrochinon und Glycin durch Temperaturänderungen in hohem Masse beeinflusst werden.

Durch Verdünnen mit Wasser wird die Rapidität aller Entwickler herabgesetzt, und die Verzögerung nimmt anfänglich langsam, bei weiterer Verdünnung aber sehr rasch zu. So zeigt z. B. Ätznatron-Brenzkatechin nachstehende Entwicklungszeiten bei Verdünnung des normalen Entwicklers:

|                       |                      |              |
|-----------------------|----------------------|--------------|
| Normaler Entwickler   | . . . . .            | 30 Sekunden, |
| „                     | „ + 1 Volumen Wasser | 35 „         |
| „                     | „ + 3 „ „            | 55 „         |
| „                     | „ + 7 „ „            | 200 „        |
| v. Hübl, Entwicklung. | 3. Aufl.             | 4            |

Aus der Tabelle ist die Abnahme der Geschwindigkeit ersichtlich, die man beim Verdünnen des normalen Entwicklers mit dem gleichen Volumen Wasser beobachtet. Am meisten wird Glycin und dann Hydrochinon verzögert, sie übertreffen das träge Diogen, während bei Metol eine mässige Verdünnung fast keine Wirkung äussert.

e) Haltbarkeit der Lösung. Eine wichtige Eigenschaft der Entwickler ist endlich die verschiedene Veränderlichkeit der gebrauchsfertigen Lösung infolge der Oxydation an der atmosphärischen Luft.

Die Entwicklung der Platten selbst übt kaum einen Einfluss auf die Wirksamkeit der Lösung, da beim Entwicklungsprozess nur sehr geringe Mengen der organischen Substanz verbraucht werden, ihre Schwächung bei wiederholter Verwendung ist vielmehr ausschliesslich der Sauerstoffaufnahme aus der Luft zuzuschreiben.

Um das Verhalten der Entwickler in dieser Beziehung kennen zu lernen, wurden gleich lange exponierte Platten in den frisch angesetzten und in den durch mehrstündiges Stehen an der Luft veränderten Lösungen entwickelt. Das Verhältnis der beobachteten Geschwindigkeiten ist aus der Tabelle als „Haltbarkeit der Lösung“ zu ersehen. Die Zahl 0,5 bedeutet daher, dass die Entwicklung in der oxydierten Flüssigkeit doppelt so lange dauert, als in der frisch angesetzten. Wie man sieht, halten sich Pyrogallol und Hydrochinon am schlechtesten, während Glycin innerhalb einiger Stunden gar keine Veränderung erleidet.

---



## II. Der Entwicklungsvorgang bei abnorm exponierten Platten.

### 1. Allgemeine Grundsätze.

Soll bei der Entwicklung ein bestimmter Charakter des Negatives erzielt werden, so ist der Prozess derart zu regeln, dass die Lichter eine passende Deckung erreichen und alle Schatteneinzelheiten genügend ausgebildet sind, ehe noch ein allgemeiner störender Schleier entstanden ist. Die verschiedenen Bromsilber-Gelatineplatten verhalten sich bei der Entwicklung etwas verschieden, sie erreichen mehr oder weniger rasch die gewünschte Dichtigkeit, und ihr Bromsilber ist verschieden widerstandsfähig gegen die reduzierende Flüssigkeit. Aus diesem Grunde erscheint es zuweilen geboten, die Zusammensetzung des Entwicklers den Eigentümlichkeiten der Platte entsprechend zu verändern, damit die Oberflächen- und Tiefenwirkung sich in passendem Masse an der Ausbildung des Negatives beteiligen.

Der so abgestimmte Entwickler entspricht dann einer richtig exponierten Platte; war aber die Belichtungsdauer keine normale, so wird die Oberflächen- und Tiefenwirkung des Entwicklers sich wesentlich ändern, und soll das alte Verhältnis erhalten bleiben, so muss die Zusammensetzung des Entwicklers abgeändert werden.

Eine zu lange exponierte Platte entwickelt sehr rasch, das Bild ist oberflächlich fertig, ehe noch genügende Tiefenwirkung stattgefunden hat, und entwickelt

man weiter, um das Bild zu kräftigen, so verschwindet es unter einem sich rasch über die ganze Fläche ausbreitenden Schleier. Es entsteht daher ein flaes Negativ, die Schatten sind belegt und den Lichtern fehlt die Deckung.

Bei einer zu kurz belichteten Platte vollendet sich das Bild nur sehr langsam auf der Oberfläche, und um Details in den Schatten zu erzielen, muss man sehr lange entwickeln, wobei die Tiefenwirkung in den Lichtern fortwährend zunimmt, daher sich ein überdichtes, hartes Negativ ergibt.

Eine überexponierte Platte muss daher tunlichst langsam entwickelt werden, damit die Gelatine Zeit findet, anzuquellen, die Entwicklerlösung in die Schicht eindringen kann und überdies auch der sekundäre Verstärkungsprozess zur Geltung kommt. Dabei soll die Lösung einen hohen Reduktionswert besitzen, denn die von der Gelatine aufgesaugte Flüssigkeit soll tunlichst viel Bromsilber im Innern der Schicht reduzieren.

Man hat daher langsam wirkende Entwickler mit hoher Deckfähigkeit zu benutzen, und die Entwicklungsgeschwindigkeit darf nicht durch Verdünnen der Lösung, sondern durch Zusatz verzögernder Substanzen und eventuell durch Erniedrigung der Temperatur herabgesetzt werden.

Ist dagegen eine kurz belichtete Platte zu entwickeln, so sind rasch wirkende Entwickler von geringer Deckfähigkeit, deren Reduktionswert man durch Verdünnen der Lösung noch herabsetzt, zu verwenden.

Wählt man z. B. für bedeutend überexponierte Platten einen ziemlich konzentrierten, mit viel Bromid versetzten kalten Hydrochinonentwickler und bei kurzer Belichtung verdünntes Ätznatron-Brenzkatechin, so lassen sich bei sehr verschiedenen Expositionen doch gleiche Negative erzielen.

Mit einer Entwicklersubstanz von nicht rapidem Charakter kann man in beiden Fällen das Auslangen finden. Bei kurzer Exposition benutzt man eine verdünnte, nicht zu kalte Lösung, und für lange exponierte Platten eine stärkere, abgekühlte, reichlich mit Bromid versetzte Flüssigkeit.

Eine rapid wirkende Entwicklersubstanz ist dagegen bei zu lange belichteten Platten nicht verwendbar, weil sie trotz Bromsalz und Temperaturerniedrigung immer noch viel zu rasch wirkt. Es ist ja eine jedem Praktiker bekannte Tatsache, dass man beispielsweise mit Hydrochinon auch Momentaufnahmen entwickeln kann, dass aber Metol bei etwas lange exponierten Platten ganz unbrauchbar ist.

Ein Bromkaliumvorbad bei überbelichteten Platten, wie es häufig empfohlen wird, ist nicht zweckentsprechend, da sich dann im Innern der Schicht eine bromreiche, also langsam wirkende Lösung befindet, welche die Tiefenentwicklung hindert, während oberflächlich der Prozess rasch verläuft. Bei zu langer Exposition sind aber gerade die entgegengesetzten Verhältnisse anzustreben, daher es rationeller ist, die Platte zuerst in einen Normalentwickler zu bringen und dann das Fortschreiten der Oberflächenentwicklung durch sehr reichlichen Bromidzusatz einzuschränken.

Auch die Verwendung von bereits mehrmals gebrauchten, also an Oxydationsprodukten reichen Lösungen ist sehr empfehlenswert, doch vermögen sie nicht mehr zu leisten, als langsame Entwickler mit Bromidzusatz.

In früherer Zeit war man der Meinung, dass sich durch Änderung des Verhältnisses, in dem die Alkalimenge zur reduzierenden Substanz steht, die Eigentümlichkeiten des Entwicklers wesentlich beeinflussen lassen. Für kurz exponierte Platten sollte viel Alkali und wenig reduzierende Substanz benutzt werden, während bei zu

langer Belichtung ein schwach alkalischer, aber konzentrierter Entwickler angeraten wurde. Um diese verschiedene Zusammensetzung jeweilig zu ermöglichen, wurden die Entwickler mit Vorliebe in getrennten Lösungen angesetzt.

Diese Anschauung dürfte jedoch kaum zutreffend sein, und es scheint vielmehr, dass alle Eigentümlichkeiten der in verschiedenen Verhältnissen zusammengesetzten Entwickler lediglich auf die dadurch bewirkte Abänderung der Entwicklungsgeschwindigkeit zurückzuführen sind, die sich aber viel einfacher durch Verdünnen erzielen lässt.

Entwickler von qualitativ gleicher Zusammensetzung geben gleiche Resultate, wenn ihnen die gleiche Entwicklungsgeschwindigkeit eigen ist. Diese Tatsache lässt sich leicht durch einen direkten Versuch bestätigen, da sich ohne Anstand zwei Lösungen von sehr verschiedener Zusammensetzung herstellen lassen, die aber doch gleiche Rapidität zeigen.

Dieser Bedingung entsprechen z. B.:

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Glycin . . . . .    | 3 g,    |
| Pottasche . . . . . | 3 „     |
| Wasser . . . . .    | 100 ccm |

und

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Glycin . . . . .    | 0,2 g,   |
| Pottasche . . . . . | 7 g,     |
| Wasser . . . . .    | 100 ccm. |

Berücksichtigt man, dass 3 g Glycin zur Absättigung etwa 2,5 g Pottasche brauchen, daher in der ersten Lösung eigentlich nur 0,5 g Pottasche wirksam sind, so verhält sich die Menge des Glycins zur Pottasche in diesen Entwicklern wie 6 : 1, resp. 0,03 : 1.

Zwei gleich lange exponierte Platten forderten in beiden Lösungen 25 Minuten Entwicklungsdauer und ergaben zwei im Charakter durchaus gleiche Negative.

Gegenwärtig gelangen daher meist Lösungen mit unveränderter Zusammensetzung zur Verwendung, und man variiert ihre Wirkungsweise lediglich durch Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Bromsalzen und Einhalten bestimmter Entwicklungstemperaturen. Dabei hat man den Vorteil, dass die Entwickler als konzentrierte Einheitslösungen vorrätig gehalten werden können.

Für kurz exponierte Platten sind besonders die raschen Entwickler, wie Amidol, Rodinal, Metol-Pottasche, dann Brenzkatechin und Glycin mit ätzenden Alkalien empfehlenswert. Man verdünnt den für normale Exposition vorgeschriebenen Entwickler mit dem gleichen Volumen Wasser, und neigen die Platten zur Verschleierung, so kühlt man die Flüssigkeit ab.

Bei kurzen Momentaufnahmen ist Brenzkatechin-Ätznatron, das ausgezeichnet klar arbeitet, jedem anderen Entwickler überlegen.

Ein Zusatz von Bromid muss bei solchen Platten vermieden werden, da es die Ausbildung der Schattendetails verhindert und glasige Negative entstehen lässt.

Fallen die Negative zu hart aus, so hilft man sich durch weiteres Verdünnen, auch ist es dann empfehlenswert, die Platten vor der Entwicklung einige Minuten in Wasser zu weichen, damit der Entwickler langsamer in das Innere der Schicht eindringt.

Bei sehr kontrastreichen Objekten leistet Edinol vorzügliche Dienste. Es liefert sehr klare Negative und hat gar keine Neigung zur Ausbildung von übertrieben gedeckten Lichtern.

Überexponierte Platten werden mit langsam wirkenden Entwicklern, also Hydrochinon, Glycin, Eikonogen, Diogen oder Eisen, hervorgerufen.

Man verwendet den Entwickler, am besten eine schon gebrauchte Lösung, in der Normalverdünnung,

fügt reichlich Bromkalium zu und kühlt die Lösung, wenn nötig, durch Eisstückchen ab. Verläuft trotzdem der Prozess noch zu rasch, so muss mit Wasser verdünnt werden.

Bei sehr bedeutender Überexposition zeigen die Negative stets Mangel an Deckung, entwickelt man aber derart, dass die Schatten noch ziemlich klar bleiben, so lassen sich die Platten durch Verstärken leicht kopierfähig machen.

Der beste Entwickler ist in diesem Falle Glycin-Pottasche, er arbeitet sehr klar, und seine Geschwindigkeit lässt sich schon durch geringe Mengen Bromkalium bedeutend herabsetzen. Wollte man irgend einen anderen Entwickler durch Bromsalz derart verzögern, so wäre ein weisser oder farbiger Schleier unausbleiblich. Da auch Abkühlen und mässiges Verdünnen in hohem Grade verzögernd wirkt, so lässt sich leicht ein langsam wirkender und dabei doch noch kräftiger, konzentrierter Entwickler herstellen, der ganz jenen Bedingungen entspricht, die man beim Hervorrufen überbelichteter Platten fordert.

Sehr instruktiv sind in dieser Beziehung die vergleichenden Versuche von Lüppo-Cramer<sup>1)</sup> zwischen Glycin und Metol.

Bei richtiger Exposition erzielt man mit beiden Entwicklern genau gleiche Negative, bei zehnfacher Überexposition ergab Glycin mit Bromkaliumzusatz noch ein tadelloses Negativ, während mit Metol, trotz Bromid, Verdünnung und Restrangierung des Alkalis nur flauere Bilder zu erhalten waren. Metol lässt sich also in keiner Weise einer überexponierten Platte anpassen, dagegen konnte Dr. Lüppo-Cramer mit Adurol ebenso günstige Resultate wie mit Glycin erzielen.

---

1) „Photographische Korrespondenz“ 1902, S. 18.

## 2. Entwicklungsvorgang bei zweifelhaft richtiger Exposition.

Bei Platten, die zweifelhaft richtig belichtet wurden, die also knapp exponiert oder auch überbelichtet sein können, darf grundsätzlich kein Rapidentwickler benutzt werden. Diese Entwickler soll nur der im Abschätzen der Exposition geübte Photograph verwenden, während die überwiegende Mehrzahl der Amateure eindringlich vor ihrem Gebrauche gewarnt werden sollte.

Eine selbst nur mässig überexponierte Platte ist im Rapidentwickler rettungslos verloren; in einigen Sekunden wird zwar das ganze Bild mit allen Einzelheiten sichtbar, aber ehe man noch Zeit hat, sich von der Beschaffenheit der Platte zu überzeugen, verschwindet wieder jede Spur des Bildes unter einem dichten grauen Schleier. Nach dem Fixieren erhält man im besten Falle ein schwaches, kraftloses Negativ, das uns eine graue, eintönige Kopie liefert.

Wie zahlreich mögen wohl die Platten der Amateure und Touristen sein, die täglich dem Rapidentwickler zum Opfer fallen.

Benutzt man dagegen einen Entwickler, der das Bild langsam und schrittweise hervorruft, so kann man den Prozess unterbrechen, sobald das Bild mit allen Einzelheiten erschienen ist, und gewahrt man eine bedeutende Überexposition, so wird man die Platte in den meisten Fällen noch retten können, wenn der weitere Verlauf der Entwicklung in passender Weise abgeändert wird.

Ist man über die Exposition der Platten ganz im unklaren, so kann man eine der nachstehenden Entwicklungsmethoden einschlagen:

a) Man betrachtet die Platte als zu lange exponiert, bringt sie daher in einen Entwickler von normaler Konzentration, der aber nur sehr wenig Alkali enthält.

Deutet das rasche Hervortreten der ersten Bildspuren auf eine bedeutende Überbelichtung, so fügt man, um die Geschwindigkeit des Prozesses zu vermindern, Bromkalium zu; sind aber auch nach geraumer Zeit noch keine Bildspuren wahrnehmbar, ist also die Platte normal oder knapp exponiert, so setzt man die normale Menge Alkali zu. Eine sehr zweckmässige, in der Praxis gleichfalls oft benutzte Abänderung dieses Vorganges besteht darin, dass man zur Orientierung über die Expositionszeit einen alten, bereits mehreremal gebrauchten Entwickler verwendet und die Platte entweder in diesem vollendet, oder, wenn man aus dem langsamen Erscheinen der Bildspuren auf eine Normalbelichtung schliessen muss, für die weitere Entwicklung eine frisch zusammengesetzte Lösung benutzt.

b) Weniger sicher sind jene Entwicklungsmethoden, bei welchen man die Platte als richtig exponiert betrachtet, sie also zunächst in einen normal zusammengesetzten Entwickler bringt. Zeigt das Auftreten der ersten Bildspuren eine Über- oder Unterexposition an, so wird die Platte rasch abgespült und in einem entsprechend abgestimmten zweiten Entwickler vollendet.

Bei diesen Abänderungen des Entwicklungsprozesses wird die zuerst angewendete, von der Gelatineschicht aufgenommene Lösung nur langsam gegen die zweite abgeänderte Flüssigkeit ausgewechselt, daher sich die Korrektur des Entwicklers nur langsam und unvollkommen bemerkbar machen wird. Bedeutende Belichtungsunterschiede lassen sich daher in dieser Weise nicht ausgleichen.

Auch fordert diese Art der Entwicklung einige Erfahrung und rasches Handeln, weil ein im Beginn gemachter Fehler — das zu kurze oder zu lange Belassen im Anfangsentwickler — nicht mehr zu korrigieren ist.



c) Eine dritte Methode zur Entwicklung von Platten bei zweifelhaft richtiger Exposition besteht in der Verwendung sehr verdünnter Lösungen.

Diesen Vorgang hat zuerst Meydenbauer benutzt und als „Standentwicklung“ bezeichnet. Die Lösungen werden derart verdünnt, dass für die Entwicklung einer richtig exponierten Platte mehrere Stunden erforderlich sind. Für die Diffusion der Lösung ist dann reichlich Zeit vorhanden, und die Entwicklung auf der Oberfläche und im Inneren der Schicht geht gleichmässig vor sich, daher das Bromsilber entsprechend seiner Reduktionsfähigkeit geschwärzt wird, gerade so, als ob keine Gelatineschicht vorhanden wäre. Die Standentwicklung vermag ziemlich beträchtliche Expositionsfehler auszugleichen und findet in neuerer Zeit immer mehr Verbreitung. Sehr gut eignet sie sich auch für die Entwicklung normal belichteter Platten, da sie in diesem Falle zarte Negative mit schön ausgebildeten Spitzlichtern entstehen lässt, ohne jene Neigung zu übermässigen Härten.

Die Standentwicklung wird von J. Gaedicke<sup>1)</sup> auch für kurz exponierte Platten warm empfohlen, da sie klare, zarte Negative mit harmonischer Deckung liefert und das Entstehen von Lichthöfen verhindert.

Jeder Entwickler ist für diesen Prozess brauchbar — am wenigsten vielleicht das zuerst von Meydenbauer empfohlene Pyrogallol —, nur muss man der Rapidität entsprechend verdünnen. Den langsam wirkenden Entwicklern gebührt aber der Vorzug, da sie sich in stärkerer Lösung verwenden lassen.

Metol, Amidol, Rodinal können nur in höchst verdünnter Lösung benutzt werden, und um genügende Deckung zu erzielen, erfordert die Entwicklung 6 bis

---

1) Eder, „Jahrbuch der Photographie“ 1902, S. 87.

10 Stunden; Glycin und Hydrochinon geben in relativ konzentrierte Lösung das gleiche Resultat in vielleicht einer Stunde.

Es ist wohl sehr fraglich, ob eine sechs- bis zehnstündige Entwicklungsdauer als „bequem“ bezeichnet werden kann, in der Regel wird man wohl einen Entwickler vorziehen, der das Negativ in einer absehbaren Zeit vollendet.

Dazu kommt noch, dass die enorm verdünnten Lösungen der Rapidentwickler bald ihre Wirksamkeit verlieren, sie können sogar infolge von Oxydation an der Atmosphäre noch vor Vollendung des Negatives unwirksam werden.

Handelt es sich nur um die Entwicklung fast normal belichteter Platten, so ist eine so bedeutende Verdünnung nicht nötig, und man kann irgend eine mässig verdünnte Lösung als Standentwickler benutzen. Solche Lösungen mit z. B. 0,25 Proz. Metol oder 0,15 Proz. Amidol sind wiederholt empfohlen worden. Sie sind aber nicht brauchbar für Platten, die vielleicht bedeutend überbelichtet sind.

Für die Entwicklung von Platten, die kurz oder auch viel zu lange exponiert sein können, ist daher folgender Vorgang empfehlenswert<sup>1)</sup>: Man bringt sie in eine mässig verdünnte Lösung eines langsamen Entwicklers und beobachtet die Entstehung des Bildes; werden die ersten Bildspuren schon zeitig sichtbar, so liegt eine bedeutende Überexposition vor, daher man die Platte in eine mässig konzentrierte, mit viel Bromsalz versetzte Lösung bringt; deutet aber das späte Erscheinen der ersten Bildspuren auf eine kurze Belichtung, so kann man die Entwicklung in der verdünnten Lösung

---

1) In der ersten Auflage dieses Heftes wurde der Vorgang nicht ganz passend als „Zeitentwicklung“ bezeichnet.

vollenden, oder man beendet den Prozess, um Zeit zu ersparen, in einem Rapidentwickler.

Für den Prozess eignet sich, wie schon oben erwähnt wurde, am besten das Glycin, Hydrochinon lässt sich durch Bromsalze zu wenig beeinflussen, daher man zu starker Verdünnung gezwungen ist. Bei Verwendung von Hydrochinon ist es auch nicht tunlich, Platten, deren Entwicklungsbeginn auf eine knappe Belichtung schliessen lässt, mit einer zweiten, kräftig wirkenden Lösung zu vollenden, weil bei diesem Versuch in der Regel Verschleierung eintritt. Auch der oft zu beobachtende gelbe Farbschleier ist eine Eigentümlichkeit des Hydrochinons, die seinen Wert sehr einschränkt.

Schon bei alleiniger Verwendung eines mässig verdünnten Glycinentwicklers lassen sich bedeutende Expositionsfehler ausgleichen. Ein Entwickler mit etwa 0,2 Proz. Glycin wurde vom Verfasser<sup>1)</sup> als Glycin-Standentwickler für Landschafts- und Innenaufnahmen bei zweifelhaft richtiger Exposition empfohlen, er liefert bei ziemlich bedeutender Überexposition noch vollkommen brauchbare Negative und ruft knapp exponierte Platten noch verhältnismässig rasch hervor mit denselben Schatteneinzelheiten wie ein Rapidentwickler.

Behandelt man jedoch Platten, die sich in dieser Lösung als zu lange belichtet zeigen, mit einem kalten, bromreichen Entwickler, so lassen sich zuweilen bei 300 und selbst 500fachen Überexpositionen noch kopierfähige Matrizen erzielen.

Diese Zahlen sind aber nur zutreffend bei der Aufnahme von Objekten mit grellen Kontrasten und bei der Benutzung kräftig arbeitender Platten. Sie wurden bei Versuchen mit Lumière-Platten gegen eine sonnenbeleuchtete Architektur, also unter sehr günstigen Ver-

---

1) Molls photographische Notizen 1893.

hältnissen ermittelt. Bei trübem Wetter, besonders aber bei verschleierten Fernsichten, besteht keineswegs dieser Spielraum in der Belichtungsdauer. In solchen Fällen muss unbedingt annähernd richtig exponiert werden, denn von dem vorhandenen, geringen Kontrast darf nicht viel verloren gehen, was ja bei einer Überexposition doch unvermeidlich ist.

Bei Versuchen, welche Dr. Lüppo-Cramer mit einer Gipsbüste vor grauem Hintergrund ausführte, gelang es z. B. nur, eine 20 bis 30fache Überexposition auszugleichen. Die Differenzen zwischen Licht und Schatten bei einem in zerstreutem Licht stehenden Objekt sind eben mit den Kontrasten einer direkten Sonnenbeleuchtung gar nicht zu vergleichen.

Weiter ist zu bemerken, dass diese Zahlen nur dann erhalten werden können, wenn jene Platte, deren Expositionszeit als Mass für die Überbelichtung der anderen dient, tatsächlich nicht länger als nötig belichtet wurde.

Exponiert man z. B.  $\frac{1}{2}$  und 10 Sekunden, so kann die kurz belichtete Platte tadellos, die zweite aber ganz unbrauchbar sein, und man könnte schliessen, dass sich nicht einmal eine 20fache Überexposition korrigieren lasse.  $\frac{1}{2}$  Sekunde war aber vielleicht keine knappe Belichtung, sondern schon eine bedeutende Überexposition, und der Spielraum in der Exposition liegt nicht zwischen  $\frac{1}{2}$  und 10 Sekunden, sondern vielleicht zwischen  $\frac{1}{50}$  und 5 Sekunden.

Die verdünnte Glycinlösung hält sich viele Stunden vollkommen unverändert, daher es keinem Anstande unterliegt, in derselben Flüssigkeit eine grössere Anzahl von Platten hintereinander zu entwickeln.

Der Glycinentwickler bleibt weiter stets farblos, er liefert Negative von rein grauer Farbe und gibt nur selten Veranlassung zur Entstehung von Farbschleiern. Glycin

hält in jeder Form, auch bei Gegenwart von ätzenden Alkalien, eine nicht zu hohe Temperatur, sowie eine gute Platte vorausgesetzt, auch bei langer Entwicklung die Schatten klar und bedarf aus diesem Grunde keines Zusatzes von Bromid. Erst bei Temperaturen über 20 Grad C. ist ein kleiner Zusatz von Bromkalium nötig. Die mit Glycin entwickelten Negative sind zwar kräftig und liefern kräftige Drucke, sind dabei aber immer weich und harmonisch und zeigen gut ausgebildete Spitzlichter. Glycin hat nur wenig Neigung, übermässig gedeckte, sogen. verwachsene Lichter zu bilden und unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Hydrochinon. Zu diesen hervorragenden Eigentümlichkeiten des Glycins kommt noch der Umstand, dass es auch für die Entwicklung von Bromsilberpapieren, Chlorsilberdiapositiven und Kollodium-Emulsionsplatten vorzüglich verwendbar ist, denn auch bei diesen Verwendungen kommen die charakteristischen Vorzüge des Glycins; seine Unempfindlichkeit gegen Expositionsfehler, der Farbenreinheit der Bilder und die fast fehlende Neigung zur Schleierbildung zur vollen Geltung.

Die Entwicklungsgeschwindigkeit des Glycins ist wesentlich von der Temperatur der Flüssigkeit abhängig, und dieser Umstand ist oft als Mangel des Glycinentwicklers angesehen worden. Tatsächlich bedeutet er aber einen Vorteil, da er eine Regelung der Geschwindigkeit, ein Abstimmen des Entwicklers, ohne Änderung seiner Zusammensetzung gestattet.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass nur die Dauer des Entwicklungsprozesses, nicht aber die Eigentümlichkeiten des Negatives durch die Temperatur beeinflusst werden.

Während mit gewissen Entwicklern bei niedrigerer Temperatur keine genügende Deckung zu erzielen ist, andere wieder in warmen Lösungen Schleier verursachen,

gibt Glycin zwischen 0 Grad und 20 Grad fast gleiche Negative.

Nur für sehr kurz exponierte Platten ist das Brenzkatechin dem Glycin vorzuziehen. Es arbeitet ebenso klar, aber noch weicher und ohne Tendenz zu übermäßigen Kontrasten.

Man kann daher die Rapidität des Brenzkatechins durch Verwendung konzentrierterer Lösungen voll ausnutzen, während Glycin verdünnt werden muss, um eine zu kräftige Deckung der Negative zu vermeiden.

Für die Entwicklung überbelichteter Platten ist jedoch das Brenzkatechin auch als Pottasche-Entwickler wenig geeignet. Es fehlt ihm die Modifikationsfähigkeit des Glycins und die deckende Kraft des Hydrochinons. Der verdünnte Entwickler oxydiert überdies rasch und verliert bald seine Wirksamkeit.

### 3. Vorschriften für die Entwicklung.

#### A) Entwickler-Rezepte.

##### a) Konzentrierter Glycinentwickler mit Pottasche.

55 g Natriumsulfit und 10 g Glycin werden in 40 ccm Wasser gelöst und 55 g Pottasche zugesetzt.

Der Zusatz der Pottasche muss allmählich erfolgen, da die Flüssigkeit — besonders wenn sie warm ist — unter Kohlensäure-Entwicklung aufbraust.

Man kann auch das Natriumsulfit in warmem Wasser lösen, dann die Lösung in einer Reibschale mit Glycin und der Pottasche verreiben.

Es resultieren etwa 75 ccm einer dünnbreiigen Flüssigkeit, die sich unverändert aufbewahren lässt und zum Gebrauche nur mit Wasser zu verdünnen

ist<sup>1)</sup>. Dabei muss die Flüssigkeit tüchtig aufgeschüttelt werden, und es darf keineswegs nur die klare Lösung, vom Bodensatz abgegossen, in Verwendung kommen.

Der Entwickler bleibt auch in angebrochenen Flaschen monatelang unverändert, und wenn er sich auch mit der Zeit braun färbt, so verliert er durchaus nichts an Wirksamkeit.

Der bräunlich gewordene Glycinentwickler bietet den nicht zu unterschätzenden Vorteil, dass er die Platte gegen das vielleicht zu helle Licht im Entwicklungsraume schützt. Bei Verwendung orthochromatischer, besonders rotempfindlicher Platten ist aus diesem Grunde der braun gewordene Entwickler dem farblosen vorzuziehen.

b) Konzentrierter Glycinentwickler mit Ätzkali.

14 g Kaliummetabisulfit und 14 g Ätzkali werden in 80 ccm Wasser gelöst und 10 g Glycin in kleinen Quantitäten zugesetzt.

Man erhält etwa 100 ccm einer schwach gelblichen Lösung, die an der Atmosphäre zwar nicht so unverändert bleibt, wie der konzentrierte Pottasche-Entwickler, aber viel besser haltbar ist, als die meisten anderen fertig gemischten Entwickler.

c) Konzentrierter Brenzkatechinentwickler  
mit Pottasche.

10 g Kaliummetabisulfit und 15 g Pottasche werden in 40 ccm Wasser gelöst, dann 6 g Brenzkatechin<sup>2)</sup> zugefügt.

1) Einen Glycin-Tubenentwickler erhält man durch Verreiben der oben angegebenen Quantitäten Natriumsulfit, Pottasche und Glycin mit so viel Glycerin, dass ein Brei von passender Konsistenz entsteht. Dieser Entwickler ist selbst in offenen Gefäßen lange Zeit unverändert haltbar.

2) Das für den Entwickler geeignete, reine Brenzkatechin wird jetzt von mehreren Fabriken, so z. B. von den Höchster Farbwerken, zu relativ niederem Preise geliefert.

Man bringt diese Lösung in eine Reibschale und fügt 35 g gepulverte Pottasche zu. Es entsteht eine dünnbreiige Flüssigkeit, die beinahe ebenso gut wie der Glycinentwickler haltbar ist.

d) Brenzkatechin-Rapidentwickler  
nach Dr. L. Ellon.

Man löse:

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| A) Natriumsulfit . . . . . | 100 g,   |
| Ätznatron . . . . .        | 14 „     |
| in Wasser . . . . .        | 300 ccm. |
| B) Brenzkatechin . . . . . | 20 g,    |
| in Wasser . . . . .        | 100 ccm. |

Nachdem alles gelöst ist, giesst man die Lösung B in die Ätznatronlösung. Die Mischung wird sofort auf kleine Flaschen gefüllt und gut verkorkt.

In sorgfältig geschlossenen Flaschen ist der Entwickler sehr lange Zeit haltbar; an der Luft färbt er sich ziemlich rasch braun, ohne jedoch — wenigstens anfänglich — an Entwicklungsfähigkeit einzubüssen.

**B) Vorgang bei der Entwicklung.**

1. Sehr kurze Momentaufnahmen und Porträts  
im Atelier.

In diesen Fällen ist eine Überexposition ausgeschlossen, daher man einen rasch wirkenden Entwickler anwenden kann.

Man benutzt den Brenzkatechin-Rapidentwickler d mit 10 Teilen, oder den Glycin-Ätzkalientwickler b mit 25 Teilen Wasser verdünnt.

Die Temperatur soll etwa 15 Grad betragen; ein Zusatz von Bromkalium muss vermieden werden. Schleiern die Platten, so benutzt man kaltes Wasser zum Ansetzen der Lösung.

An Stelle des Glycin-Ätzkalientwicklers kann auch der Pottasche-Glycinentwickler b mit Ätznatronzusatz benutzt werden. Man mischt:



|                                  |          |
|----------------------------------|----------|
| Wasser . . . . .                 | 100 ccm, |
| konzentrierter Glycinentwickler  | 3 „      |
| Ätznatronlösung 1 : 10 . . . . . | 2 „      |

Im Brenzkatechinentwickler ist die Platte in 3 bis 4 Minuten ausentwickelt, der Glycinentwickler fordert etwa die doppelte Zeit, der Charakter der Negative ist der gleiche. Die Glycinlösung erhält sich mehrere Stunden unverändert, und es können daher in derselben mehrere Platten hintereinander hervorgerufen werden. Der verdünnte Brenzkatechinentwickler verliert dagegen ziemlich rasch seine Rapidität, daher es empfehlenswert ist, höchstens zwei Platten in derselben Lösung zu entwickeln.

## 2. Ungefähr richtig exponierte Platten.

Bei Gruppen im Freien, Innen- und Blitzlichtaufnahmen, Momentaufnahmen, Architekturen, kontrastreich beleuchteten Landschaften u. s. w. verwendet man den Glycin- oder Brenzkatechin-Pottasche-Entwickler mit der 15 bis 20fachen Menge Wasser verdünnt. Beide Entwickler arbeiten sehr klar, Brenzkatechin etwa doppelt so schnell. Bei Temperaturen über 20 Grad wird Bromkalium (5 bis 10 Tropfen einer Lösung 1 : 10 auf 100 ccm Entwickler) zugefügt.

Fürchtet man einen gröberen Fehler in der Exposition, so ist es besser, Glycin zu verwenden, das man mit 50 bis 80 Teilen Wasser verdünnt; die Entwicklung geht bei 1 : 50 noch verhältnismässig rasch vor sich und dauert bei mittlerer Temperatur 20 bis 30 Minuten.

Wie schon wiederholt bemerkt wurde, sind derartig verdünnte Lösungen auch für die Entwicklung kurz belichteter Platten anstandslos brauchbar, sie wirken zwar langsam, bringen aber schliesslich genau dieselben Details wie die Rapidentwickler.

Man kann daher jede Platte, mag sie kurz oder lang belichtet sein, unbesorgt in der verdünnten Glycin-

lösung entwickeln, doch unterliegt es keinem Anstande, Platten, die man wegen der trägen Entwicklung als kurz belichtet erkannt hat, in einer Rapid-Entwicklerlösung zu vollenden.

Während der Entwicklung mit verdünnten Lösungen ist es dringend geboten, die Tasse bedeckt zu halten, da sonst infolge der Einwirkung des Dunkelkammerlichtes unfehlbar ein Schleier auftreten würde.

Hat man eine grössere Zahl Platten zu entwickeln, so ist die Verwendung eines Nutentroges sehr zweckmässig. Derartige Standentwicklungsgefässe sind gegenwärtig aus Porzellan im Handel, und noch zweckmässiger sind die Blechtröge mit aufhebbarem Platteneinsatz, die von J. Hauff in Feuerbach eingeführt wurden.

In derartigen Trögen lassen sich acht oder zwölf Platten — je nach dem Format — einstellen, und ein gut schliessender Deckel entzieht sie gänzlich dem schädlichen Einflusse des Dunkelkammerlichtes. Die im Trog befindliche Flüssigkeit bietet der Atmosphäre nur eine geringe Oberfläche, verändert sich daher infolge der Oxydation nur sehr langsam, und die in der Lösung vorhandenen festen Teilchen, z. B. von den Platten herührende Gelatinepartikeln, setzen sich am Boden ab und sind unschädlich für die senkrecht stehenden Platten.

Diese Art der Standentwicklung ermöglicht das Hervorrufen einer grossen Zahl Platten in sehr kurzer Zeit. Die Platten werden nebeneinander in die Glycinlösung gestellt und zeitweilig zur Hälfte herausgehoben, um sich vom Fortschritt der Entwicklung zu überzeugen. Die fertig gewordenen Platten werden oberflächlich abgespült und fixiert, was am besten in einem zweiten Nutentrog geschieht, und der im Entwicklungstrog freigewordene Raum wird wieder mit frischen Platten beschickt.

Während also die sonst üblichen Methoden der Standentwicklung mit enorm verdünnten Rapidentwicklern

äusserst zeitraubend sind, weil das Hervorrufen 5 bis 10 Stunden dauert, lassen sich in der eben beschriebenen Weise 50 bis 60 Platten in etwa 3 Stunden bequem bewältigen. Die Glycinlösung bleibt den ganzen Tag brauchbar und braucht nicht erneuert zu werden.

Man hat der Standentwicklung zuweilen den Vorwurf gemacht, dass sie zur Entstehung von Streifen und marmorartigen Flecken Veranlassung gibt. Dieser Fehler kann allerdings bei diesem Verfahren auftreten, wenn man die Platten oder Films vor dem Einstellen in den Trog mit Wasser ab gespült hat. Die adhären den Wassertropfen ziehen sich dann in der ruhig stehenden Flüssigkeit längs der Schicht nach aufwärts, wodurch die Gleichmässigkeit der Entwicklung gestört wird. Die Platten sind daher trocken in den Entwickler zu bringen; war man aber aus irgend einem Grunde gezwungen, sie früher abzuspülen, so müssen sie wiederholt auf- und abbewegt werden.

3. Aufnahmen, die vielleicht sehr bedeutend überexponiert sind.

Solche Platten findet man besonders bei Aufnahmen von Landschaften mit weiter Fernsicht, die selbst bei einer scheinbar kurzen Belichtung enorm überexponiert sein können. Man verwendet in diesem Falle nachstehende Modifikation der eben beschriebenen Standentwicklung.

Der Entwicklungstrog wird mit:

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| Wasser . . . . .                  | 1000 ccm, |
| Pottasche-Glycin . . . . .        | 12 „      |
| Bromkaliumlösung 1 : 10 . . . . . | 2 „       |

beschiekt und die Flüssigkeit auf 8 bis 10 Grad C. abgekühlt, was am einfachsten durch direkte, in die Lösung gebrachte Eisstückchen geschieht.

Man bringt die Platten in den Entwickler und beobachtet die Zeit bis zum Auftreten der ersten Bildspuren, woraus man auf die Expositionszeit schliessen und eventuell die weitere Behandlung der Platte dieser entsprechend wählen kann. Werden die ersten Bildspuren erst nach 15 Minuten<sup>1)</sup> sichtbar, so ist die Platte richtig belichtet oder doch nicht gar zu bedeutend überexponiert; in diesem Falle vollendet man die Entwicklung am besten in derselben Lösung, sie wird in 1 bis 1½ Stunden beendet sein.

Erscheinen die ersten Bildspuren vor 15 Minuten, so liegt eine bedeutende Überexposition vor, man hebt die Platte, ohne zu zögern, aus der Lösung und bringt sie, ohne sie abzuspülen, in eine Tasse mit konzentriertem, sehr bromidreichem und mit Eis gekühltem Entwickler von nachstehender Zusammensetzung:

|                                 |          |
|---------------------------------|----------|
| A) Wasser . . . . .             | 100 ccm, |
| konzentrierter Glycinentwickler | 4 „      |
| Bromkaliumlösung 1 : 10 . . .   | 4 „      |

Sind dagegen nach Verlauf von 30 Minuten noch keine Bildspuren sichtbar, so war die Platte knapp exponiert, man setzt die Entwicklung in einer schnell arbeitenden Lösung fort. Die Platte wird, ohne sie abzuspülen, in einen Rapidentwickler gebracht und, wie oben unter 1. angegeben, behandelt.

Eine Nachwirkung des bromidhaltigen Anfangsentwicklers ist nicht zu fürchten, da ein so verdünntes Bromkalium-Vorbad die Entwicklung einer kurz belichteten Platte in keiner Weise schädigt.

Operiert man in dieser Art, so sind selbst bei sehr bedeutenden Expositionsfehlern noch brauchbare, gut

---

1) Die bis zum Sichtbarwerden der ersten Bildspuren nötige Zeit hängt wesentlich von der Plattensorte ab und muss durch Versuche ermittelt werden. Die obigen Zahlen wurden bei Benutzung von Lumière-Platten erhalten.

kopierende Negative zu erzielen. Bei bedeutender Überbelichtung besitzen die Negative eine bräunliche Färbung, was ihrer Kopierfähigkeit zum Vorteil gereicht und ihre oft nicht ganz ausreichende Dichtigkeit vermehrt.

Nachstehendes Beispiel mag die Brauchbarkeit dieser Entwicklungsmethode zeigen: Gegen ein sonnenbeleuchtetes Gebäude wurden drei Platten hintereinander mit  $\frac{1}{50}$ , 1 und 10 Sekunden exponiert, dann in den verdünnten Glycinentwickler von 10 Grad C. gebracht, und das Auftreten der ersten Bildspuren beobachtet.

Die Platte mit 10 Sekunden Exposition zeigte schon nach 18 Minuten die ersten Bildspuren, wurde in den abgekühlten bromreichen Entwickler gebracht und benötigte dort 45 Minuten zur Vollendung. Das Negativ lieferte nach dem Verstärken eine noch brauchbare Kopie. Bei der zweiten Platte mit 1 Sekunde Belichtung wurden die ersten Bildspuren nach 15 Minuten sichtbar, sie wurde im Standentwickler belassen und war nach 75 Minuten vollendet. Das Negativ lieferte eine tadellose Kopie.

Die dritte Platte mit  $\frac{1}{50}$  Sekunde Exposition zeigte erst nach 30 Minuten schwach angedeutete Spuren eines Bildes und wurde im Ätznatronentwickler vollendet. Das Negativ war gleichfalls von tadelloser Beschaffenheit.

Die beiliegende Tafel zeigt das Resultat der kürzesten und längsten Belichtungsdauer.

Wie ersichtlich, war die Platte mit  $\frac{1}{50}$  Sekunde vollkommen asexponiert, und das mit 10 Sekunden erhaltene Bild macht zwar den Eindruck einer Überbelichtung, kann aber immerhin noch als brauchbar gelten. Mit Rücksicht auf die ganz enorme, mindestens 500fache Überexposition muss dieses Resultat gewiss als zufriedenstellend bezeichnet werden.

Belegen sich die Schatten bei der Entwicklung, so darf man sich durch diese Erscheinung nicht beirren

lassen und muss die Entwicklung unbedingt so lange fortsetzen, bis die Lichte tunlichste Dichtigkeit zeigen. Nach dem Fixieren ist dann das Negativ allerdings ziemlich dicht verschleiert, dabei aber doch kräftig durchgearbeitet. Solche Negative lassen sich durch Behandlung mit abschwächenden Lösungen leicht klären, und sollte dann die notwendige Kraft fehlen, so lässt sich diese durch Verstärken erzielen. Das Klären geschieht am besten mit rotem Blutlaugensalz in nachstehender Lösung:

Unterschwefligsaures Natrium 1 : 5 100 ccm,  
rotes Blutlaugensalz 1 : 10 . . . 10 „

Die Flüssigkeit wird besonders im Tageslicht bald unwirksam und ist dann durch Zusatz von Blutlaugensalz zu verstärken.

Man setzt das Abschwächen so lange fort, bis die Schatten genügend klar geworden sind, muss aber etwas früher unterbrechen, da sich der Prozess noch während des Waschens fortsetzt.

Fehlen dem abgeschwächten Negativ die Gegensätze, so wird mit Quecksilberchlorid, Uran oder mit Bromkupfer verstärkt.

Sehr bequem und sicher lässt sich die Verstärkung mit Rhodanquecksilber ausführen, das als gebrauchsfertige Lösung unter dem Namen „Agfa-Verstärker“ im Handel erhältlich ist.

Das eben beschriebene, sich auf das Verhalten kalter, mässig verdünnter Glycinlösungen gründende Entwicklungsverfahren wurde vom Verfasser für die Entwicklung photogrammetrischer Landschaftsaufnahmen ausgearbeitet und wird für diesen Zweck seit Jahren mit bestem Erfolge benutzt. Bei diesen Aufnahmen handelt es sich um eine Entwicklungsart, welche mit voller Sicherheit, auch bei nicht richtiger Exposition, brauchbare, kopierfähige Negative liefert, da die Wiederholung

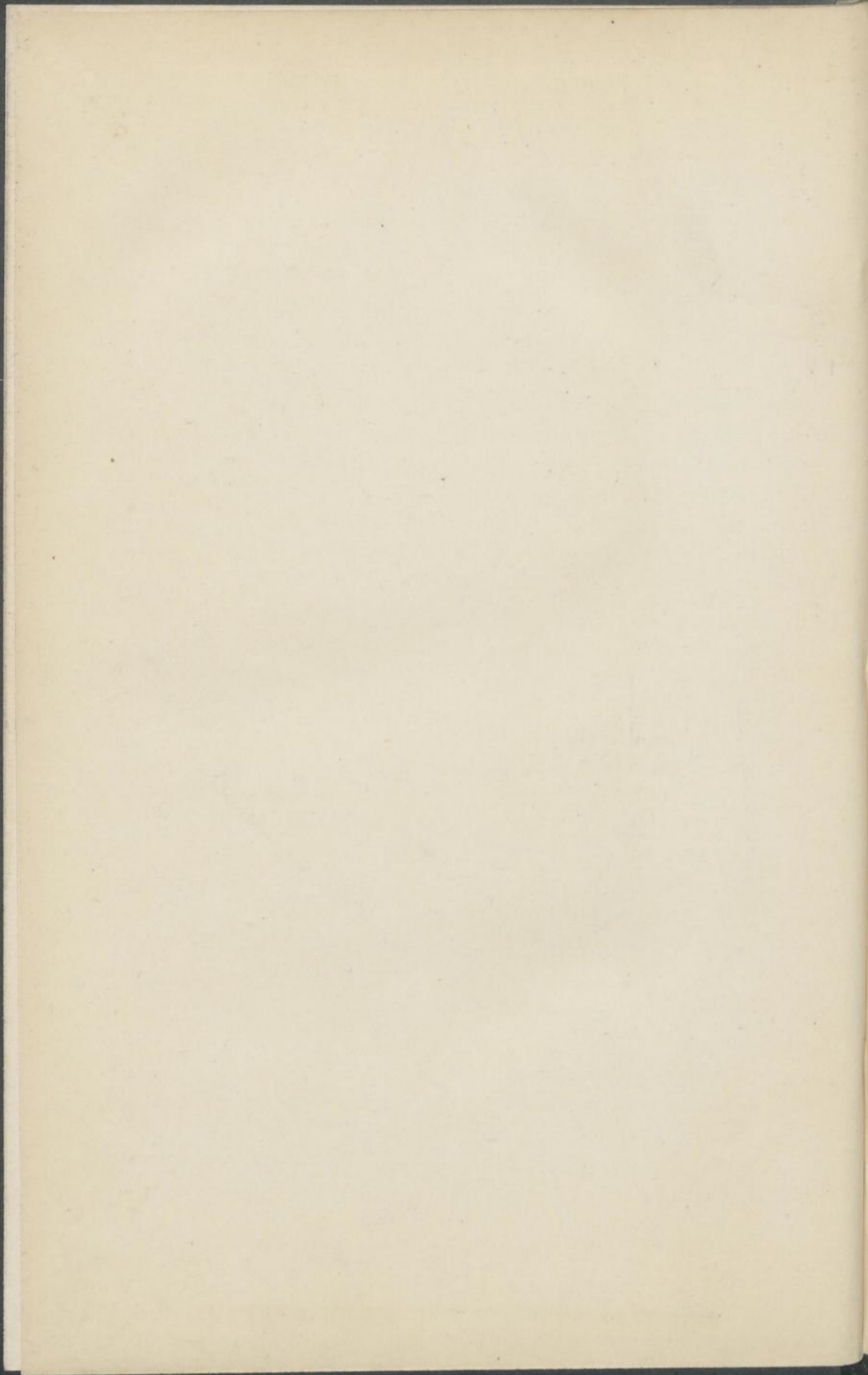
der Aufnahmen, die im Hochgebirge einen sehr bedeutenden Aufwand von Zeit und Mühe erfordern, meist ganz ausgeschlossen ist und das Fehlen selbst nur eines Bildes die ganze Arbeit in hohem Grade schädigt.

Da die Entwicklung der Platten nur partienweise, nach Abschluss einer Arbeitsperiode erfolgen kann, so musste überdies ein Verfahren gewählt werden, welches das Hervorrufen einer grossen Zahl Platten in kurzer Zeit ermöglicht. Tatsächlich lassen sich auch in dieser Weise 50 bis 60 Platten in etwa drei Stunden hervorrufen, was bei Verwendung eines Rapidentwicklers ganz unmöglich wäre.









HGB Leipzig

00 022 046



