

Art. plast.

2591 1^p

Encyklopädie

der

Photographie.

Heft 18.

Encyklopädie der Photographie.

Heft 78.

Das

Latente Bild.

Von

Dr. Lüppo-Cramer,

Leiter des Wissenschaftlichen Laboratoriums der Dr. C. Schlegelner-
Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M.

Mit zwei in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1911.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

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

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

Encyklopädie
der
Photographie.

Heft 78.

Das

Latente Bild.

Von

Dr. Lüppo-Cramer,

Leiter des Wissenschaftlichen Laboratoriums der Dr. C. Schleußner-
Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M.

Mit zwei in den Text gedruckten Abbildungen.



Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1911.



1925 ID 52

J. M. Eder

in Verehrung und Freundschaft

gewidmet.

Vorwort.

Die experimentellen Grundlagen dieses Buches reichen bis in das Jahr 1901 zurück. In diesem Zeitraum von 10 Jahren behandeln annähernd 200 Abhandlungen des Verfassers mehr oder weniger direkt das Problem des latenten Bildes.

Das vorliegende Buch will vor allen Dingen ein „lesbares“ sein und versucht, das positive Ergebnis jener Arbeiten in gedrängter Kürze allen zu vermitteln, die für die wissenschaftlichen Grundlagen der Photographie ein Interesse haben.

Mit Rücksicht auf den vorgesehenen Umfang des Buches mußten natürlich manche Ausführungen kürzer gehalten werden, als es vielleicht wünschenswert erscheinen mag, doch gibt der Literaturnachweis am Schlusse die Möglichkeit einer eingehenderen Orientierung.

Der Verfasser ist der Überzeugung, daß nunmehr die alte Frage nach der Natur des latenten Bildes, wenn auch vielleicht noch nicht in allen Einzelheiten endgültig geklärt, so doch zum mindesten insofern ihrer Lösung erheblich näher gebracht ist, als das Problem auf eine von Dogmen und unfruchtbaren Hypothesen freie Basis gestellt wurde.

Frankfurt a. M., Juli 1911.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite
Vorwort	VII
I. Das latente Bild	I
A) Die physikalische Veränderung der Silberhaloide durch die strahlende Energie	2
B) Die chemische Veränderung der Silberhaloide durch die strahlende Energie	21
II. Die Umkehrungserscheinungen	34
A) Die gewöhnliche Solarisation	34
B) Die Solarisationserscheinungen im roten Lichte. (Herschel-Effekt)	44
C) Die Umkehrungserscheinungen als Folge der Zer- stäubung. (Der Clayden-Effekt und seine Vari- anten)	55
Literaturnachweis und Anmerkungen	62

I. Das latente Bild.

Wenn man eine photographische Trockenplatte nach normaler Belichtung der Kassette entnimmt, so ist auf der Schicht auch bei sorgfältigster, selbst mikroskopischer Betrachtung nicht die Spur eines Eindruckes zu erkennen. Auch chemische Hilfsmittel versagen vollständig, um irgendeine Veränderung des Bromsilbers nachzuweisen. Selbst wenn man Dutzende von Platten für diesen Zweck opfern würde, so würde die gewöhnliche chemische Analyse kaum einen Unterschied gegenüber der unbelichteten Platte konstatieren können. Erst wenn man die Platte einige tausend Mal länger als die für die Herstellung eines Negatives erforderliche Zeit exponiert, läßt sich eine chemische Veränderung des Bromsilbers direkt feststellen; in diesem Falle haben wir jedoch auch nicht mehr den Ausgangspunkt für ein Negativ, sondern wir würden nach solch starken Belichtungen ein „Solarisations“-Positiv erhalten. Im weiteren Sinne gehört allerdings auch der Werdegang eines derartigen Solarisationsbildes zum Gegenstand dieses Buches, doch wollen wir uns zunächst zu demjenigen Veränderungsprodukte des Bromsilbers wenden, das dem normalen Negativ zugrunde liegt.

Das unsichtbare oder latente Bild war seit Beginn der Photographie ein Streitobjekt der Forscher. Besonders in früherer Zeit nahm man vielfach an, eben wegen der Unmöglichkeit eines direkten Nachweises einer chemischen Veränderung der bildgebenden Substanz,

daß überhaupt nur eine physikalische Veränderung des Bromsilbers bzw. Jodsilbers bei der Belichtung eintrete. Als später der Nachweis geliefert wurde, daß sicherlich eine chemische Veränderung des Silberhaloides durch den photochemischen Prozeß stattfände, ließ man die physikalische Umwandlung, obgleich diese ebenso sicher festgestellt war, meist wieder ganz außer acht und diskutierte fast nur noch die verschiedenen Möglichkeiten der chemischen Natur des belichteten Halogensilbers.

Die Untersuchungen des Verfassers haben ergeben, daß das latente Bild weder ausschließlich chemisch, noch lediglich physikalisch zu interpretieren ist, sondern daß beide Arten von Veränderungen des Bromsilbers nebeneinander hergehen. Es ergibt sich daher eine Einteilung des ersten Grundproblems in zwei gesonderte Teile: A) die physikalische, B) die chemische Veränderung der Silberhaloide durch das Licht und andere Arten strahlender Energie, wie Röntgen- und Radiumstrahlen.

A) Die physikalische Veränderung der Silberhaloide durch die strahlende Energie.

Daß das Licht nicht nur chemische, sondern auch mechanische Wirkungen ausübt, ist lange bekannt. Viele Mineralien, wie Realgar, Rotspießglanzerz, Zinnober, werden durch das Licht mechanisch verändert¹⁾. Es wird auch mehrfach berichtet, daß gewisse Sorten von Diamanten, z. B. die in Südafrika gefundenen „rauchigen“ Varietäten, fast immer in Stücke zerfallen, wenn sie ans Licht kommen²⁾.

Etwas genauer und zuverlässiger bekannt war seit den Anfängen der Photographie die mechanische Wirkung des Lichtes auf das Jodsilber. Schon im Jahre 1839, kurz nach der öffentlichen Bekanntgabe der Erfindung

Daguerres, entdeckte Donné, daß die über Joddampf geräucherte Silberplatte im Lichte eine auffallende Änderung ihrer Struktur erlitten hatte, indem die vorher feste Schicht sich als Pulver abreiben ließ³⁾. Die eingehendste Untersuchung über diese Phänomene verdanken wir Carl Schultz-Sellack⁴⁾, der im Jahre 1871 schrieb: „Über die chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch das Licht.“

Schultz-Sellack studierte die den damaligen Photographen ganz geläufige⁵⁾ mechanische Wirkung des Lichtes zunächst bei den Kristallen der Silberhaloide, die im Lichte schnell zu Pulver zerfallen, ihren Glanz verlieren und trübe werden. Er stellte weiter fest, daß auch die äußerst feine amorphe gelbliche Jodsilberschicht eines jodierten Glassilberspiegels im Sonnenlichte in wenigen Minuten trübe wird und dabei verschiedene Farben annimmt, die er als Resultate einer verschiedenen Beugung des Lichtes in der Schicht der immer kleiner werdenden Teilchen des Jodsilbers erklärte. O. Wiener⁶⁾ nennt die verschiedenen Farben einer solchen Jodsilberschicht Zerteilungsfarben und hat die Größe derartiger zersplitterter Jodsilberkörnchen sogar mikroskopisch messen können. Er bestimmte den Durchmesser der durch Lichtwirkung zerteilten Körnchen zu 1μ , die Zwischenräume zu 0μ bis etwa 3μ ; durch sie hindurch erschien die gelbe, noch unversehrte Jodsilberschicht. Wiener bestätigte auch die von Schultz-Sellack gemachte Angabe, daß nur die violetten und ultravioletten Strahlen diese mechanische Zerteilung hervorzubringen vermögen, d. h. dieselben Strahlen, die das Jodsilber auch chemisch verändern. Die Trübung des Jodsilbers im Lichte ist auch neuerdings noch von H. Scholl (s. u.) wieder bestätigt und eingehend untersucht worden.

Schultz-Sellack zog in den Kreis seiner Untersuchungen auch Jodsilberkollodiumschichten und konstatierte auch bei diesen die analoge mechanische Veränderung; er beschreibt zugleich sehr interessante Versuche, aus denen hervorgeht, daß es hier sehr auf die „Korngröße“, wie wir heute sagen, ankommt, um das Phänomen in die Erscheinung treten zu lassen. Ja, als eine Stütze seiner Auffassung, daß die Lichtwirkung, die sich als Strukturänderung äußert, nur auf eine Änderung der Teilchengröße zurückzuführen ist, schildert Schultz-Sellack eine Versuchsserie, wie er die verschiedenen „Beugungsfarben“ auch ohne Mitwirkung des Lichtes durch eine bloße Veränderung der Jodsilberfällung innerhalb der Kollodiumhaut erhält.

Schultz-Sellack scheint die Beobachtung Donnés, daß man das belichtete Jodsilber direkt abreiben kann, nicht gekannt zu haben. Er sagt wenigstens in seiner Einleitung, daß eine physikalische Veränderung der photographischen Schicht bis dahin durch keinen Versuch direkt erwiesen sei. Wie der Verfasser feststellte, geben nun gerade die jodierten Silberspiegel das Phänomen der photomechanischen Zerstäubung ungleich besser als die Daguerreotypplatten. Wenn man sich in der Herstellung von Silberspiegeln ein wenig eingeübt hat, wofür ich die überall zitierte alte Vorschrift von Boettger am meisten empfehle, ist der Versuch sehr einfach anzustellen. Da er zu den schönsten photographischen Experimenten gehört, mag er hier etwas genauer beschrieben werden.

Die Silberspiegel werden über eine Schale mit festem Jod gelegt, worauf sich in kurzer Zeit eine Umwandlung des Silbers in Jodsilber vollzieht, das in diesem Zustande eine gelblichweiße, klar durchsichtige, in der Aufsicht glänzende Schicht darstellt. Wird eine solche Platte unter einem recht kontrastreichen Negativ 5 bis

10 Minuten dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so zeigt sich das Jodsilber in den belichteten Stellen getrübt, es bleibt aber gelblichweiß und zeigt keine Spur von Verdunkelung. In der Aufsicht sind die belichteten Stellen matt. Überfährt man nun die ganze Schicht

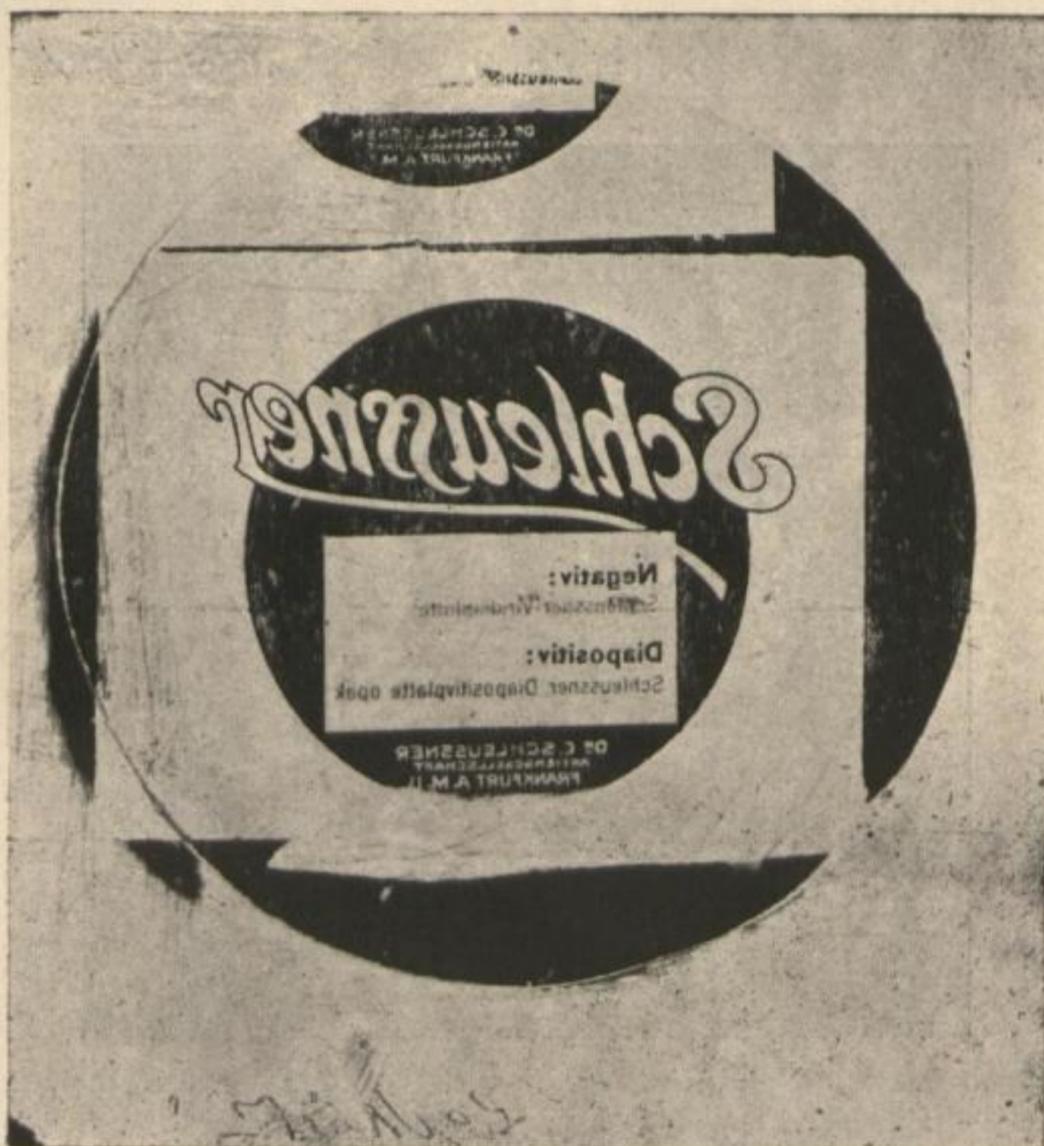


Fig. 1. Reines Zerstäubungsbild aus Jodsilber, natürliche Größe.

unter leichtem Druck mit einem Wattebausch oder dergl., so geht an den belichteten Stellen alles Jodsilber als feiner Staub los, während das unbelichtete Jodsilber fest haften bleibt. Man erhält so ein scharfes Bild von reinem Jodsilber auf dem bloßen Glase. Um das helle Bild direkt kopierfähig zu machen, kann man es einige Augenblicke über eine Schale mit Schwefelammonium legen, durch dessen Dampf das helle Jodsilber in braun-

schwarzes Schwefelsilber übergeführt wird. Die vorstehende Fig. 1 stellt einen direkten Kontaktabdruck von einer solchen Platte dar.

Es gibt wohl kaum einen überzeugenderen Beweis für die Tatsache, daß das Jodsilber durch die Belichtung mechanisch verändert wurde. Die Fig. 2 zeigt auch ein Mikrophotogramm der durch Belichtung zerteilten Jod-

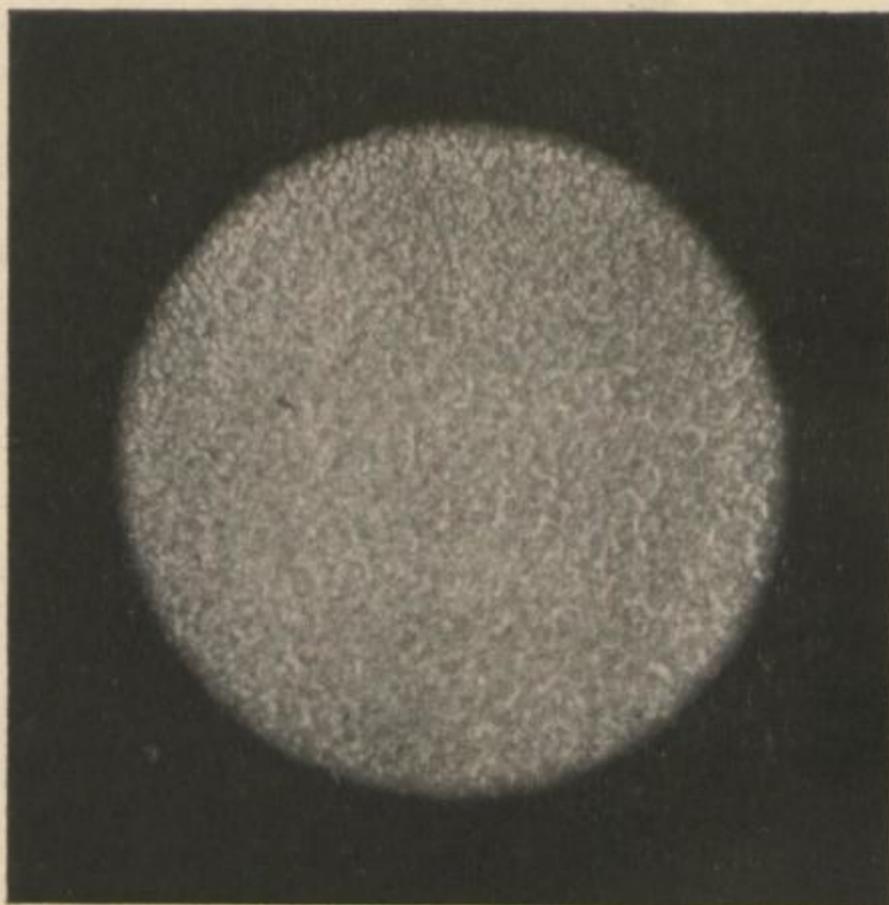


Fig. 2. Mikrophotogramm des zerstäubten Jodsilbers, 1100 fach vergrößert.

silberschicht. Die Vergrößerung ist eine etwa 1100 fache; vor der Belichtung erscheint die Schicht noch völlig homogen.

Die Vermutung, daß bei der photographischen Wirkung des Lichtes außer der später zu besprechenden Halogenabspaltung oder auch anstatt dieser eine mechanische Zersplitterung stattfindet, ist auch in späterer Zeit oft geäußert worden. So sprach Bredig⁷⁾ auf Grund seiner bekannten elektrischen Zerstäubungsversuche und der Arbeiten von Lenard und Wolf⁸⁾

über die Zerstäubung vieler Körper durch ultraviolettes Licht die Ansicht aus, daß auch die Wirkung des gewöhnlichen Lichtes auf ein Zerstäuben der lichtempfindlichen Körper zurückgeführt werden könne. „Diese Körper erhalten dadurch eine größere Oberfläche und damit größere Reaktionsgeschwindigkeit für heterogene Reaktionen, also auch für die Bildentwicklung (Silbersalze) oder für die Oxydation durch Sauerstoff (Schwefelblei usw.), abgesehen von der mit der Oberflächenzunahme verbundenen Vergrößerung der freien Energien“ (Bredig l. c.). Auch Eder⁹⁾ sprach sich für die Auffassung aus, daß sowohl chemische, als physikalische Vorgänge bei der Entstehung des latenten Lichtbildes sich geltend machen könnten. Auch an die von Arrhenius¹⁰⁾ nachgewiesene Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitvermögen der Silberhaloide ist hier zu erinnern.

Neuerdings hat The Svedberg¹¹⁾ über die Zerstäubung eingehendere Untersuchungen mit Hilfe des Ultramikroskopes angestellt, die das überraschende Ergebnis hatten, daß eine ganze Reihe von Metallen, wie Blei, Silber, Zinn und Kupfer, durch ultraviolettes Licht und Röntgenstrahlen, ja sogar schon durch alle gewöhnlichen Lichtquellen, in ganz kurzer Zeit zerstäubt werden. Es sei einer der wichtigsten Versuche The Svedbergs hier angeführt:

„Wird eine reine Silberplatte in eine flache Glasschale hineingelegt, mit einer dünnen Schicht von Wasser oder reinem Alkohol bedeckt und in einer Entfernung von einigen Zentimetern von oben her der Strahlung einer Heraeusschen Quarzglas-Quecksilberbogenlampe ausgesetzt, so zeigt die Flüssigkeit, im Ultramikroskop betrachtet, nach wenigen Minuten das charakteristische Aussehen einer kolloiden Lösung. Mit einer kreisrunden Silberplatte von 60 mm Durchmesser, über welche

10 ccm reinster Alkohol geschichtet wird, ist die Wirkung nach 15 Minuten so stark, daß die Flüssigkeit schon in Schichtdicken von ein paar Zentimetern schwach braungelb erscheint.“

Besonders wertvolles Material zur Stütze der Tatsache, daß die heterogensten Körper durch strahlende Energie nicht nur chemisch, sondern auch mechanisch („in ihrem Dispersitätsgrade“, wie die neuere Kolloidchemie sagt) verändert werden können, hat in einem erst vor kurzem erschienenen Werke: „Das Radium und die Farben“ der Mineraloge C. Doelter¹²⁾ geliefert. Das Material ist zu reichhaltig, als daß hier näher darauf eingegangen werden könnte. Es genüge die Angabe, daß nach den Forschungen Doelters eigentlich ebenso oft eine Änderung des Dispersitätsgrades der verschiedensten Körper als eine chemische Zersetzung anzunehmen ist, besonders bei der Einwirkung des Radiums, der ultravioletten Strahlen, wie auch der Röntgenstrahlen.

Es sei hier nebenbei auch auf die interessanten Wirkungen hingewiesen, die der elektrische Funke auf zahlreiche Kolloide ausübt. Auch hier sind mechanische Veränderungen an der Oberfläche nachzuweisen. Gaedicke¹³⁾ hatte zuerst angegeben, daß auch auf reiner (silberfreier) Gelatine mit silberhaltigen Reduktionsgemischen Funkenbilder physikalisch entwickelt werden können. Der Verfasser¹⁴⁾ dehnte diese Untersuchungen weiter aus und fand, daß auch auf Lacken, Glas, Kautschuk durch den elektrischen Funken Veränderungen entstehen, die man entweder durch physikalische Entwickler oder aber auch durch Einstäuben mit Graphit, Talkum usw. oder durch Wasserdampf direkt sichtbar machen kann.

Ein direkter Beweis für eine mechanische Veränderung der Silberhaloide durch das Licht in den

heute gebräuchlichen Gelatineschichten konnte nicht leicht geliefert werden aus Gründen, die sich weiter unten ergeben. Ich gelangte jedoch auf einem Umwege zu dem, wie mir scheint, sicheren Nachweise einer durch das Licht aller Wellenlängen erfolgenden mechanischen Zerteilung des Bromsilbers in den modernen Trockenplatten. Das Versuchsmaterial in dieser Richtung ist zu reichhaltig, als daß es eingehend hier mitgeteilt werden könnte, ich beschränke mich daher auf die hauptsächlichsten Punkte und verweise im übrigen auf meine Originalpublikationen, vor allem auf die Zusammenstellung in meinem Buche: „Die Röntgenographie in ihrem photographischen Teil“ (Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1909).

Zehnder¹⁵⁾, M. P. Villard¹⁶⁾, sowie Luther und Uschkoff¹⁷⁾ hatten die Beobachtung gemacht, daß das latente Bild der Röntgenstrahlen im Tageslichte ohne Anwendung eines photographischen Entwicklers direkt sichtbar wurde, eine Erscheinung, die wir in folgendem der Kürze halber als „Lichtentwicklung“ bezeichnen wollen. Von den genannten Autoren hatte niemand einen Erklärungsversuch für das Phänomen unternommen. Der Verfasser, der sich zunächst besonders mit den von Luther und Uschkoff beschriebenen Versuchen beschäftigte, fand, daß das latente Röntgenstrahlenbild, sowie auch das latente Bild der Radiumstrahlen, des ultravioletten Lichtes und der kurz intermittierenden Funkenbelichtung auf gewissen Bromsilbergelatineplatten (Schleußner-Diapositiv) sich in einer ausgesprochenen rötlichen Farbe durch das Tageslicht „entwickelte“. Wenn auch die Farbe der „Photohaloide“ noch ein nicht ganz gelöstes Problem ist, so ist es doch eine Erfahrungstatsache, daß die rote Anlauffarbe von Brom- und Chlorsilber meist auf ein sehr feines Korn deutet. Die auffallende Anlauffarbe der latenten

Bilder der aufgezählten Energiearten im Tageslichte, die auf denselben Schichten nach gewöhnlicher Belichtung nicht auftritt, führte mich nun auf die Vermutung, daß das Bromsilber nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen usw. in feinere Aggregate zerstäubt sein könnte. Diese Vermutung wurde durch das Verhalten jener durch Licht entwickelten Bilder gegen Oxydationsmittel bestätigt. Übergießt man ein durch Lichtentwicklung erhaltenes Röntgenstrahlenbild, das unter den angegebenen Bedingungen sich schön rot auf grünlichgrauem Grunde abhebt, mit Chromsäurelösung, so bleichen die von den Röntgenstrahlen getroffenen Stellen zu weißem Bromsilber aus, der nur belichtete Teil dagegen bleibt intakt. Im Sinne Bredigs hat also das durch die X-Strahlen usw. zerstäubte Bromsilber eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, und die rasche Veränderung des latenten Röntgenstrahlenbildes im Lichte und seine rote Farbe zeigen, daß ein feiner zerteiltes Bromsilber vorliegt, das mit der Vergrößerung seiner spezifischen Oberfläche das Halogen leichter entweichen läßt. Auch zahlreiche andere Reaktionen sprechen für die Richtigkeit der Zerstäubungstheorie, soweit es sich um die latenten Bilder der Röntgenstrahlen, der Radiumstrahlen und des ultravioletten Lichtes handelt.

Ich hatte nun weiter beobachtet, daß auch das latente Bild des gewöhnlichen Lichtes durch Licht „entwickelt“ werden kann, ohne daß ein Reduktionsmittel im gewöhnlichen Sinne ins Spiel tritt. Allerdings ist es bei dieser „Entwicklung des latenten Lichtbildes durch Licht“ notwendig, daß man die Platte nach der ersten Belichtung in die Lösung irgendeines Körpers legt, der imstande ist, Brom zu absorbieren, z. B. von Natriumnitrit oder Silbernitrat. Später fand ich, daß das latente Lichtbild auch dann im Tageslichte zum Vorschein kommt, wenn man es unter Oxydations-

mitteln belichtet. Diese Bilder sind aber nicht, wie bei der Lichtentwicklung unter Silbernitrat usw., dunkel auf hellem Grunde, sondern sie zeichnen sich hell auf dem dunkleren, vorher unbelichteten Grunde ab.

Es geht aus diesen Reaktionen und dem Verhalten der „lichtentwickelten“ Lichtbilder gegen Oxydationsmittel hervor, daß die Reaktionsfähigkeit des Bromsilbers auch durch das Licht erhöht worden ist, daß also auch das gewöhnliche Tageslicht eine mechanisch zerteilende Wirkung ausübt, wenn auch in erheblich schwächerem Maße als die Röntgenstrahlen, die Radiumstrahlen und das sehr kurzwellige Licht.

Nun bietet die Erklärung der Entwicklung des Lichtbildes durch Licht aber doch eine recht große Schwierigkeit. Wenn man bedenkt, wie verschwindend gering die Lichtmenge ist, die die Platte erhalten hat, um ein noch latentes Bild aufzunehmen, gegenüber den enormen Lichtquanten, die bei der Nachbelichtung zur Wirkung gelangen, ohne daß der erste Lichteindruck verwischt wird, so ist es schwer verständlich, warum das Licht die postulierte mechanische Zerteilung nicht auch unter den erwähnten Lösungen mehr ausführen sollte. Dann könnte aber die Differenzierung des ersten Lichteindruckes gegenüber dem der diffusen Nachbelichtung doch nicht bestehen bleiben. Auf die Lösung dieses Problems führte mich ein Passus bei Schultz-Sellack, der folgendermaßen lautet:

„Die Gegenwart einer kleinen Menge von freiem Jod ist für den Vorgang der mechanischen Veränderung des Jodsilbers nötig; durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Räuchern mit schwefliger Säure oder Baden mit jodabsorbierenden Substanzen wird die Empfindlichkeit für diese Veränderung fast ganz aufgehoben, durch wiederholtes Räuchern mit Jod aber immer wieder hergestellt.“

„Es ist bemerkenswert, daß die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze, die Aufhebung der Kohäsion der Moleküle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molekülen, am geringsten ist.“

Die Schultz-Sellackschen Befunde, daß halogenabsorbierende Agenzien die mechanische Lichtwirkung verhindern, halogenzuführende sie aber unterstützen, zeigen sich nun auch bei der Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine durch Licht recht eklatant, und damit erklärt sich auch die Wirkung der chemischen Agenzien bei der Hervorrufung durch Licht (vergl. hierzu S. 15).

Der in dem zitierten Passus von Schultz-Sellak ausgedrückte Antagonismus zwischen der mechanischen und chemischen Veränderung des Jodsilbers zeigt sich auch besonders deutlich in dem Einflusse der organischen Kolloide.

Die oben erwähnte Möglichkeit eines mechanischen Abreibens des Jodsilberbildes fällt bei den von Schultz-Sellack auch besonders untersuchten Kollodiumschichten fort, auch zeigen diese Schichten die Trübung bei weitem nicht so eklatant, wie die jodierten Spiegel. Diese Beeinträchtigung des Zerstäubungsphänomens durch Kollodium usw. erschien Schultz-Sellack als ein besonderer Beweis dafür, daß durch die Lichtwirkung die Teilchen des Jodsilbers mechanisch zersplittert würden, wie er denn auch angibt, daß ein Lacküberzug die mechanischen Jodsilberbilder beständig mache, gewissermaßen „fixiere“, weil jener Überzug die Teilchen hindere, sich zu trennen und einen größeren Raum einzunehmen.

Dieser Auffassung Schultz-Sellaks hat später Scholl¹⁸⁾ eine andere gegenübergestellt. Scholl schließt aus einer Reihe interessanter Versuche, daß die

Überzüge von Lack, Kollodium, Wasserglas dadurch hindernd auf die Trübung des Jodsilbers im Lichte wirken, daß sie den Sauerstoff fernhalten, der bei diesem Vorgange katalytisch wirken soll. Scholl findel weiter in Übereinstimmung mit Schultz-Sellack, daß die Gegenwart von freiem Jod besonders stark die Trübung des Jodsilbers im Lichte beschleunige. Während aber Schultz-Sellack die Wirkung des freien Jods dadurch erklärt, daß dieses der chemischen Veränderung des Jodsilbers entgegenwirke, will Scholl auch dem Jod eine positiv katalytisch beschleunigende Rolle bei der Zerstäubung zuschreiben, die noch stärker sei, als die des Sauerstoffes.

Ich habe durch eine Reihe von Versuchen eine Entscheidung zwischen den Auffassungen von Schultz-Sellack und von Scholl herbeizuführen gesucht. Wieder erstere ganz allgemein ausspricht, verhindern halogenabsorbierende Agenzien die mechanische Veränderung, sie begünstigen dagegen die chemische. In dieser Beziehung dürfen wir aber nicht den Begriff der Halogenabsorption mit dem der Reduktion verwechseln, wie es in einem alten Streite über den Begriff der chemischen Sensibilisatoren geschah, wobei von H. W. Vogel das Silbernitrat als typisches Halogenabsorptionsmittel angeführt wurde. Nun zeigt sich, daß die Zerstäubung des bindemittelfreien Jodsilbers auch durch Übergießen der Schicht mit einer einprozentigen alkoholischen Silbernitratlösung (dann trocknen!) vollständig verhindert und statt dessen die chemische, durch die Entwicklung mit Quecksilberdampf oder naszierendem Silber nachweisbare chemische Zersetzung im Lichte eingeleitet wird. Die mechanische Zerteilung des Jodsilbers wird also hier durch ein Mittel verhindert, das wohl in keiner Weise besonders geeignet ist, den Sauerstoff auszuschließen, wie man es unter Zugrundelegung der Schollschen

Hypothese annehmen sollte. Auch ein anderer Versuch spricht durchaus zugunsten der Erklärung Schultz-Sellacks. Übergießt man einen jodierten Silberspiegel mit einer Schicht von Kollodium, dem man freies Jod zugesetzt hat, so wird auch hierdurch die Trübung des Jodsilbers fast völlig verhindert. Würde die Schollische Annahme zutreffen, daß der Überzug von Kollodium usw. die Zerstäubung nur dadurch verhindert, daß er den vermeintlich katalytisch wirkenden Sauerstoff fernhält, so würde die Beimischung von freiem Jod, das nach Scholl noch stärker katalytisch wirken sollte als der Sauerstoff, doch einen Ersatz für den abgehaltenen Sauerstoff liefern müssen. Es scheint mir hieraus hervorzugehen, daß die Schultz-Sellacksche Erklärung die richtige ist, das nämlich die Überzüge von Kolloiden rein mechanisch die Teilchen an der Trennung und Volumvergrößerung hindern.

Die Beeinträchtigung der mechanischen Zerteilung der Jodsilberschicht im Lichte durch Überzüge von Kolloiden ist eine ganz allgemeine und wird schon durch außerordentlich geringe Quantitäten von Dextrin, Gummiarabikum und Gelatine bewirkt. Schon die minimale Schicht, die durch Übergießen mit einer 0,01 prozentigen Gelatinelösung und nachfolgendes Abschleudern der Lösung und Eintrocknen auf der Jodsilberschicht verblieb, äußerte sich derart, daß erst nach einer $\frac{1}{2}$ stündigen Belichtung im Tageslicht eine schwache Trübung des Jodsilbers eintrat, während unter gleichen Verhältnissen die nicht übergossene Schicht schon nach 10 Minuten vollständig getrübt und gänzlich abreibbar war. Fast noch auffallender erscheint es, daß die Überzüge der genannten Kolloide nicht nur die Zerstäubung beeinträchtigen, sondern auch positiv die chemische Zersetzung stark beschleunigen. Während die durch vollständige Jodräucherung von Silberspiegeln gewonnenen

Schichten so außerordentlich unempfindlich gegen die durch Quecksilberdampf oder Hervorrufung z. B. mit dem Metolsilberverstärker nachweisbare chemische Lichtwirkung sind, daß Schultz-Sellack die „photographische Empfindlichkeit“ solcher Platten geradezu verneint, erhält man auf den mit Dextrin, Gummi oder Gelatine überzogenen Schichten schon nach relativ kurzen Expositionen entwickelbare Bilder. Man wird hier eine Wirkung der Kolloide im Sinne der chemischen Sensibilisation vielleicht nicht ganz von der Hand weisen können, wenn auch von einer besonders starken Affinität gerade des Jods zu jenen Kolloiden nichts bekannt ist. Mir scheint indessen, daß sich auch bei diesen für die Entstehung chemischer Bilder ausschlaggebenden Wirkungen der organischen Kolloide der von Schultz-Sellack bereits in aller Klarheit ausgesprochene Antagonismus zwischen mechanischer und chemischer Veränderung des Jodsilbers durch das Licht bemerkbar macht: Wenn die mechanische Veränderung des Jodsilbers verhindert wird, so wird die zugeführte strahlende Energie für die chemische Zersetzung verbraucht, und umgekehrt.

Der beschriebene Antagonismus führt bei Brom- und Chlorsilber auf die Deutung einiger Erscheinungen durch den topographisch verschiedenen Vorgang in dem einzelnen lichtempfindlichen Korn.

Bei Gegenwart von halogenabsorbierenden Substanzen findet eine photochemische Zersetzung des Silberhaloids offenbar in der Hauptsache an der Oberfläche des Kornes statt. Dies ist nicht nur a priori wahrscheinlich, sondern folgt auch aus der geringeren Widerstandsfähigkeit der durch Belichtung unter bromabsorbierenden Agenzien erhaltenen Färbung des Bromsilbers gegen Oxydationsmittel gegenüber den ohne Sensibilisatoren erhaltenen Schwärzungen. Erfolgt die Belichtung

des Halogensilbers in Abwesenheit von Sensibilisatoren, so kann die strahlende Energie, die nicht schon in der Hauptsache an der Oberfläche des Kornes verbraucht wird, auch im Innern wirken, sie zersplittert das Korn mechanisch und gibt dadurch auch dem Halogen im Innern des Kornes Gelegenheit zur Abspaltung. Daß die Abspaltung des Halogens nicht etwa umgekehrt die Ursache der mechanischen Zerteilung sein kann, ist bereits von Scholl bewiesen worden. Es entstehen also bei Abwesenheit halogenabsorbierender Agenzien Silberkeime auch im Innern des Kornes, während bei Gegenwart von Sensibilisatoren die Keimbildung hauptsächlich an der Kornoberfläche erfolgt.

Nun ist es von großer Bedeutung, daß, ähnlich wie bei der gewöhnlichen photographischen Entwicklung, die durch Belichtung entstandenen Silberkeime auch die weitere photochemische Zersetzung des Bromsilbers in Gegenwart von Bromabsorptionsmitteln beschleunigen.

Diese interessante Tatsache läßt sich eindeutig, d. h. unabhängig von der durch die Belichtung eintretenden physikalischen Veränderung des Bromsilbers, feststellen, wenn man die Silberkeime anstatt durch Belichtung „künstlich“ in das Bromsilberkorn hineinbringt, d. h., wenn man durch Adsorption hergestelltes Photobromid verwendet. Legt man eine, wie früher von mir beschrieben¹⁹⁾, hergestellte Photobromidgelatineplatte mit 0,05 % *Ag*, bezogen auf das *AgBr*, neben einer silberfreien Bromsilbergelplatte der analogen Darstellungsweise in eine Schale mit irgendeinem Bromabsorptionsmittel (Nitrit, Silbernitrat, Hydrochinon), so färbt sich im Lichte die ursprünglich nur sehr schwach rosa gefärbte Photobromidplatte sehr rasch intensiv blauviolett, während die reine Bromsilberplatte außerordentlich viel langsamer anläuft. Gegen Oxydationsmittel ist jenes

blauviolette Photobromid vollkommen widerstandsfähig, es verhält sich also wie der unter Sensibilisatoren durch Licht entwickelte Lichteindruck, während das von Anfang an in Gegenwart von Halogenabsorptionsmitteln angelaufene Bromsilber gleicher Kornstruktur durch oxydierende Agenzien zum größten Teile ausgebleicht wird.

Die Entwicklung des latenten Lichtbildes durch Licht in Gegenwart von Sensibilisatoren ist also nicht allein der mechanischen Zersplitterung des Bromsilberkornes, sondern auch dem Umstande zuzuschreiben, daß das bei der ersten Belichtung gebildete Silber als Keim für die weitere photochemische Zersetzung wirkt. Das klarere Hervortreten des Bildes bei der Nachbehandlung mit Chromsäure usw. erklärt sich wieder dadurch, daß das ausschließlich unter den Sensibilisatoren belichtete Bromsilber fast nur an der Kornoberfläche zersetzt ist, während das Silber des durch Licht entwickelten ersten Lichteindruckes innerhalb des Kornes verteilt und deshalb widerstandsfähig gegen den oxydativen Angriff ist. Interessant ist bei Emulsionen bestimmter Kornstruktur, z. B. der Schleußner-Diapositivplatte, die Erscheinung, daß bei jenen Versuchen der erstmalig trocken belichtete Bildteil mehr blau, der nur unter den Sensibilisatoren belichtete dagegen mehr rot anläuft. Wenn man hierzu den Zusammenhang zwischen Farbe und Größe der Silberteilchen²⁰⁾ in Betracht zieht, so steht auch hiermit das Verhalten der verschiedenen Bildteile gegen Oxydationsmittel im Einklang.

Nun liegen die Verhältnisse bei den analogen Reaktionen des Röntgenstrahlenbildes scheinbar wesentlich anders. Indessen ist der Unterschied kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller. Wie ich früher²¹⁾ beschrieben habe, verhält sich das latente Röntgenstrahlenbild auf gewöhnlichen hochempfindlichen Platten in bezug auf seine Entwickelbarkeit durch Licht

unter halogenabsorbierenden Agenzien nicht grundsätzlich anders als das latente Lichtbild. Das Bromsilber solcher Schichten wird auch durch die starke zerstäubende Wirkung der Röntgenstrahlen nicht so weit zersplittert, daß sein Photobromid die Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel verliert, es entstehen daher bei der Entwicklung des Röntgenbildes durch Licht bei nachfolgender Chromsäurebehandlung ebenso Negative wie bei der gleichen Behandlung des Lichtbildes. Erst bei Schichten bestimmter Kornstruktur macht sich ein anscheinend prinzipieller Unterschied zwischen Licht- und Röntgenstrahlenbild bemerkbar. Auf solchen Schichten wird die durch Licht hervorgerufene Färbung der von den X-Strahlen getroffenen Bildteile durch Chromsäure zerstört, und zwar auch die bei Gegenwart eines Sensibilisators erhaltene. Die Zerstäubung ist hier also so weit gegangen, daß das bei der Nachbelichtung entstandene Silber sozusagen überall offen liegt und deshalb der Oxydation zugänglich ist. Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei den synthetisch hergestellten Photobromiden wieder: aus dem Gemisch der Sole von Bromsilber und Silber löst Salpetersäure das Silber sofort gänzlich heraus, während nach erfolgter Ausflockung das Photobromid vollständig widerstandsfähig ist. Besonders überzeugend in dieser Richtung ist aber ein Versuch, den ich vor einigen Jahren²²⁾ an kolloider Bromsilbergelatine anstellte. Die auf solchen Schichten unter einem Sensibilisator erhaltene photochemische Färbung wurde zwar durch Oxydationsmittel ausgebleicht, nachdem aber die von der Platte abgekratzte Schicht mit Schwefelsäure bis zur Ausflockung des Photobromids gekocht war, zeigte dieses vollkommene Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure.

Wie aus meinen Untersuchungen über das latente Röntgenstrahlenbild auf Emulsionen verschiedener

Reifungsstadien²³⁾ hervorgeht, spielen geringfügige Unterschiede im Kornwachstum eine erhebliche Rolle beim Zustandekommen der Zerstäubungsbilder der Röntgenstrahlen, und dementsprechend sind auch die Angaben der Literatur hier mehrfach, allerdings wohl nur scheinbar, einander widersprechend. Es zeigt sich hier recht auffällig, wie mannigfach die Erscheinungen sind und wie schwierig deren Deutung wird, wenn bei einem Prozeß mehrere Vorgänge nebeneinander herlaufen, die man kaum ganz voneinander wird isolieren können. Wenn es auch wohl schon keinem Zweifel unterliegt, daß selbst das noch unbelichtete Bromsilberkorn der photographischen Platte kein homogenes System sein kann, so ist doch die Heterogenität noch bei weitem gewisser und vieldeutiger, nachdem der Lichtstrahl oder der Röntgenstrahl in das Korn hineingefahren ist. Und wenn es auch als erwiesen gelten darf, daß bei der Bestrahlung sowohl eine mechanische Zersplitterung als auch die chemische Zersetzung eintritt, so entziehen sich doch die näheren Details dieser Vorgänge und deren Bedeutung für den Entwicklungsprozeß noch ganz unserer Kenntnis. Eine Vermutung, inwiefern bei der gewöhnlichen Entwicklung des Lichtbildes die Zerstäubung eine Rolle spielen mag, habe ich „Photogr. Korresp.“ 1910, S. 377, ausgesprochen.

Wenn auch die mechanische Veränderung der Silberhaloide durch das Licht in den modernen photographischen Präparaten bis jetzt im allgemeinen nur in der geschilderten Weise indirekt nachzuweisen ist, so sind doch auch direkt sichtbare Strukturveränderungen möglich. Zehnder hatte a. a. O. eine Strukturänderung der Bromsilbergelatine unter dem Einfluß von Kanalstrahlen beobachtet, und der Verfasser fand, daß bei direkter Einwirkung elektrischer Entladungen die Silberhaloide sowie auch Quecksilberjodid in Form von Gelatine-

emulsionsplatten eine direkt (makroskopisch) erkennbare Strukturänderung erleiden. Daß unter denselben Umständen auch kolloide Silbergelatine offensichtlich in ihrem Dispersitätsgrade verändert wird, ist nach den Arbeiten von Bredig, The Svedberg u. a. an sich nicht auffallend, nur deswegen von einigem besonderen Interesse, weil das starke Schutzkolloid hier zugegen ist. Auch Carey Lea²⁴⁾ hatte durch elektrische Entladungen bereits sein „allotropisches“ Silber in „gewöhnliches“ umgewandelt. Lea hat auch die Veränderung der verschiedenen Formen seines kolloiden Silbers unter dem Einflusse von Licht studiert und dabei des öfteren Andeutungen über die Analogien bei der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide eingeflochten. Über die Lichtempfindlichkeit des kompakten Silbers hat später im Anschluß an ältere Arbeiten Mosers²⁵⁾ Waterhouse²⁶⁾ umfassende wertvolle Studien angestellt. Auch eine Beobachtung von H. W. Vogel²⁷⁾ gehört noch hierher. Vogel beobachtete bei den Silberspiegeln der weißen Gartenkugeln, daß diese mit der Zeit grau werden und das Silber zerfällt. Dies geschieht besonders auf der vom Sonnenlichte getroffenen Südseite.

Eine direkt erkennbare Veränderung der Struktur von Bromsilbergelatineplatten unter dem Einflusse von Röntgenstrahlen usw. konnte ich nicht feststellen, doch hatte W. Scheffer die Liebenswürdigkeit, meine durch Licht entwickelten Röntgenbilder mikroskopisch zu untersuchen. Bei genügender Auflösung im Dunkelfeld erwies es sich zunächst als notwendig, die zu der Herstellung der Platten verwendete Gelatine zu reinigen, was ich durch Klärung der Gelatine mit Eiweiß bewerkstelligte. Unter diesen Umständen konnte Scheffer deutliche Anzeichen einer durch die Röntgenstrahlen erfolgten Zersplitterung des Bromsilberkornes beobachten.

Erst vor kurzem hat nun auch H. Siedentopf bei seinen im folgenden Kapitel eingehend zu besprechenden Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf Bromsilber im Kardioidultramikroskop die Zerstäubung des Bromsilbers innerhalb einer Gelatineemulsion direkt beobachten können. Danach ist also die Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte heute keine bloße Theorie mehr, sondern eine bewiesene Tatsache.

B) Die chemische Veränderung der Silberhaloide durch die strahlende Energie.

Die im ersten Abschnitt besprochene mechanische Zersplitterung der Silberhaloidsalze durch die strahlende Energie kann das Zustandekommen des photographischen Entwicklungsbildes allein nicht erklären. Es war nämlich schon im Jahre 1858 von Young²⁸⁾ entdeckt worden, daß das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium sich auch noch entwickeln ließ, wenn man nach der Belichtung die Platte zunächst vom Jodsilber durch „Fixierung“ befreite. Die modernen Bromsilbergelatineplatten verhalten sich ebenso, wie von R. Ed. Liesegang, Kogelmann und später von zahlreichen anderen Autoren festgestellt wurde. Der Verfasser konstatierte auch beim latenten Bilde der Röntgen- und Radiumstrahlen die Entwickelbarkeit nach primärem Fixieren. Natürlich kann man eine vom Bromsilber durch die „primäre Fixierung“ befreite Platte nicht mehr in der üblichen Weise „chemisch“ entwickeln, sondern man muß in diesem Falle zur sogen. „physikalischen“ Entwicklung greifen, indem man ein lösliches Silbersalz mit einer geeigneten reduzierenden Substanz mischt. In einem solchen Gemisch scheidet sich das Silber aus übersättigter Lösung aus und schlägt sich an den durch die Belichtung des Bromsilbers entstandenen Keimen nieder.

Hierbei ist es nun im Prinzip gleichgültig, ob die Schicht noch das ursprüngliche Bromsilber enthält oder ob dieses durch Thiosulfat usw. entfernt wurde. Behandelt man aber ein primär fixiertes latentes Lichtbild mit einem geeigneten Silberlösungsmittel, so läßt sich die Schicht nicht mehr physikalisch entwickeln. Hieraus geht hervor, daß die Abscheidung des Silbers aus der übersättigten Lösung an das Vorhandensein eines silberhaltigen Keimes gebunden ist, der auch schon vor der Fixierung der Platte vorhanden sein muß und der die Entwicklung, auch die gewöhnliche chemische, auslöst.

Die chemische Natur dieser auslösenden Keime in der belichteten Platte ist bis heute das hauptsächlichste Streitobjekt der Forscher geblieben. Da schon früh gefunden wurde, daß das latente Lichtbild durch starke Salpetersäure und andere Oxydationsmittel nicht ganz zerstört wird, so glaubte man, annehmen zu müssen, daß das Belichtungsprodukt kein Silber sein könnte. Man erfand daher schon im Jahre 1843²⁹⁾ die Silber-subhaloide, die noch heute in der photographischen Literatur eine große Rolle spielen. Diese hypothetischen Substanzen waren stets willkommen, wenn man eine der zahlreichen verwickelten Reaktionen des Lichtbildes erklären wollte. Da man aber keine einzige Reaktion jener Subhaloide mit Sicherheit kennt, so konnte man mit hypothetischen Reaktionen dieser hypothetischen Körper ungestraft operieren, was immer eine bedenkliche Sache ist, zumal wenn sich allzu phantasiebegabte Köpfe auf derartige Probleme werfen.

Die Subhaloidtheorie des latenten Bildes wäre, zumal bei dem Vorhandensein von Potentialmessungen durch Luther³⁰⁾ und Baur, die auf die Existenz von Subhaloiden der Formel $Ag_2\text{-Hal}$ zu deuten scheinen und bei der von Guntz erwiesenen und neuerdings auch von Wöhler und Rodewald³¹⁾ bestätigten Existenz

eines Silbersubfluorides Ag_2Fl , sehr wohl diskutierbar gewesen, wenn man mit der Annahme dieser Substanzen in der photographischen Wissenschaft etwas erreicht hätte. Dies war aber nicht der Fall, und man sah sich genötigt, zur „Erklärung“ der Phänomene nicht nur ein Subbromid usw., sondern deren gleich eine ganze Anzahl, je nach Bedarf, anzunehmen. Am weitesten ging neuerdings in dieser Richtung Trivelli³²⁾, der jedem Silberhaloid nicht weniger als vier stöchiometrisch verschiedene „Subhaloide“ zur Seite gibt, denen er sogar auch bestimmte Farben glaubt verleihen zu dürfen. So soll „ α -Subbromid“ Ag_8Br_7 und grün, „ β -Subbromid“ Ag_8Br_6 und blau, „ γ -Subbromid“ Ag_8Br_5 und rot, „ δ -Subbromid“ Ag_8Br_4 und gelb sein!

Im Jahre 1899 hatte R. Abegg³³⁾ erneut darauf aufmerksam gemacht, daß die Subhaloidhypothese des latenten Lichtbildes nicht hinreichend begründet sei und gezeigt, daß schon verdünntere Lösungen von Salpetersäure das latente Bild schwächen. Später wurden von Eder³⁴⁾ nach dieser Richtung eingehende und auch quantitative Untersuchungen angestellt, wobei sich ergab, daß man das latente Bild auf Bromsilber weder kurzweg als „zerstörbar“, noch als „unzerstörbar“ bezeichnen darf. „Vielmehr wird das schwach belichtete latente Lichtbild auf reinem Bromsilber durch Salpetersäure binnen weniger Minuten zerstört, nicht aber das reichlicher belichtete, welches nicht zerstört, sondern nur geschwächt wird.“ (Eder a. a. O.)

In dem lebhaften Streite über das latente Bild hat man die Tatsache, daß nur ein Teil des Belichtungsproduktes des Bromsilbers gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig ist, meist fast ganz außer acht gelassen, doch werden wir später sehen, daß gerade der lösliche Teil derjenige ist, der für die photographische Bildentwicklung der entscheidende ist. Übrigens ist die

Erscheinung, daß das Adsorbens das Adsorbendum nur teilweise in besonders fester „Bindung“ aufnimmt, einen anderen dagegen in mehr lockerem Zusammenhange enthält, eine bei Adsorptionsvorgängen mehrfach beobachtete. Man vergleiche Wo. Ostwalds³⁵⁾ Untersuchungen über die Kautschukvulkanisation, sowie insbesondere meine Arbeit³⁶⁾: Das Silber als Farbstoff, aus der hervorgeht, daß auch bei der Anfärbung von Wolle und Seide mit kolloidem Silber ganz analoge Vorgänge zu verzeichnen sind wie bei der Photohaloidbildung.

Von großer Bedeutung für die Kenntnis des latenten Bildes waren die Resultate der Forschungen Carey Leas³⁷⁾, daß die Photohaloide, die durch zahlreiche Methoden synthetisch, d. h. ohne Mitwirkung des Lichtes, erhalten werden können, identisch mit den Belichtungsprodukten der Silberhaloide sind. Wir haben also in den Photohaloiden ein in beliebigen Mengen leicht herstellbares Material, um die Natur auch der Belichtungsprodukte des Bromsilbers usw. studieren zu können. Anschließend an die Arbeiten Leas konnte ich in meiner Monographie: Kolloidchemie und Photographie den Nachweis erbringen, daß man die Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber mit Silber auffassen muß und daß auch keinerlei Anlaß mehr vorliegt, den gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigen Teil des latenten photographischen Bildes für etwas anderes als eine ganz analoge Verbindung anzusehen.

Die Vermutung, daß die Photohaloide Adsorptionsverbindungen im Sinne van Bemmels u. a. seien, äußerte wohl zuerst R. Lorenz³⁸⁾. Für meine Auffassung der Photohaloide haben sich auch neuerdings von Weimarn und W. Reinders³⁹⁾ ausgesprochen, während von einigen Photochemikern noch unentwegt mit mehreren Sub-

haloiden operiert wird. Wir haben hier eine Analogie zu der historischen Tatsache, daß auch das kolloide Silber zuerst von mehreren Seiten als ein Suboxyd aufgefaßt wurde, bis Carey Lea u. a. diese Meinung richtigstellten. Es unterliegt kaum einem berechtigten Zweifel mehr, daß mit der weiteren Verbreitung der kolloidchemischen Grundgedanken auch die Photochemiker ihre ziemlich dogmatischen „Subhaloide“ werden fallen lassen müssen, zumal diese Körper, wie schon Abegg⁴⁰⁾ bemerkte, „eine recht unfruchtbare Vergangenheit zu verzeichnen haben“.

Die Vorgänge der photographischen Entwicklung lassen sich nur gut an Emulsionen der Silberhaloide studieren, da die schutzkolloidfreien Salze bei der Reduktion sich viel zu rasch und unregelmäßig verändern, als daß ein eingehendes Studium der Erscheinungen an diesen überhaupt möglich wäre. Es gelang mir, durch Peptisation der synthetisch hergestellten Photobromide durch Bromionen in Gelatine in sich homogene feinkörnige Photobromidemulsionen zu erzeugen. Die Vorschriften hierzu finden sich in der „Photographischen Korrespondenz“ (1909, S. 397, 415, 526). Diese schön rot gefärbten Schichten zeigen ein eigenartiges Verhalten. Sie werden im Lichte nicht dunkler, sondern das Photobromid bleicht scheinbar zu reinem Bromsilber aus. Für diese Erscheinung bleibt keine andere Erklärung übrig, als daß das aus dem Innern des Kornes hervordiffundierende Brom das oberflächlich adsorbierte Silber bromiert. Es findet dabei in der Gesamtheit des Kornes natürlich ein fortgesetzter Bromverlust statt, wie sich auch durch die Entwicklung nach primärem Fixieren nachweisen läßt; die scheinbare Ausbleichung des Photobromides rührt nur daher, daß das Reduktionsprodukt keine so lebhaftere Farbe mehr hat, die den Silberhaloiden schon durch Bruchteile eines Prozentes

an kolloidem Silber erteilt wird, sobald sich dieses in geeigneter Verteilung befindet. Interessant ist, daß die Menge an kolloidem Silber, die Bromsilber unlöslich fest adsorbiert, ungefähr in derselben Größenordnung steht, wie die adsorbierte Menge vieler organischer Farbstoffe, die als Farbensensibilisatoren Verwendung finden. So adsorbiert frisch gefälltes Bromsilbergel durchschnittlich 0,16 % von dem Rotsensibilisator Pina-chrom. Wir haben hier eine Bestätigung des von The Svedberg⁴¹⁾ studierten Verhältnisses der färbenden Kraft von verschiedenen, chemisch ganz ungleichen kolloiddispersen Phasen.

Photobromidgelatine wird ohne Lichtzutritt durch photographische Entwickler rasch und vollständig reduziert; wenn man die Platten aber belichtet, so nimmt die Fähigkeit zur Entwicklung sukzessive ab, so daß man auf diesen Schichten direkte Positive erhält, wie übrigens auch schon Carey Lea von seinen bindemittelfreien Produkten bekannt war. Das Analogon finden wir bei der in einem besonderen Abschnitt noch näher zu besprechenden photochemischen Solarisation des Bromsilbers: Bei langer Belichtung der gewöhnlichen photographischen Platte erhalten wir ein „umgekehrtes“ Bild. Verhindert man die Wirkung des frei werdenden Broms bei der Belichtung auf das im ersten Stadium des photochemischen Prozesses nur an der Oberfläche gebildete Silber, indem man das Halogen chemisch adsorbiert werden läßt durch irgendeinen bromaufnehmenden Körper, wie Silbernitrat, Sulfit, Hydrochinon, Nitrit u. a. m., so findet keine Umkehrung mehr statt, weder bei dem durch Belichtung mit Silberkeimen versehenen Bromsilber, noch bei dem synthetisch hergestellten Produkt. Auch bei der Nachbehandlung mit starken Oxydationsmitteln verhält sich das solarisierend belichtete Bromsilber genau wie das „künstlich“ mit Silber „angefärbte“,

ferner wirken Bromsilberlösungsmittel (Vidalversuch) ganz gleich bei den beiden auf so verschiedene Weise hergestellten Arten von Adsorptionsverbindungen.

Die Darstellung von Photochloridgelatine beschrieb ich in meinem Buche: Kolloidchemie und Photographie, S. 99. Es ist vom kolloidchemischen Standpunkte interessant, daß eine glatte Peptisation von Photochlorid nicht mehr möglich zu sein scheint, daß dagegen meine Herstellungsmethode von Photochloridgelatine, wobei die Adsorption des kolloiden Silbers durch das Chlorsilber nicht von der Gelatine verhindert wird, bei Photobromid wieder unausführbar ist.

Die Photochloridgelatine, die ähnlich wie die Photobromidschicht rosarot gefärbt ist, zeigt gegenüber der photographischen Entwicklung ein Verhalten, das zunächst dagegen zu sprechen schien, daß auch hier ein Analogon zu dem durch die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber gebildeten Photochlorid vorliegt. Photochloridgelatineplatten werden durch Entwicklerlösungen nämlich im unbelichteten Zustande nicht reduziert und auch nicht physikalisch entwickelt; nach einer vorausgegangenen Belichtung erhält man aber völlig klare „normale“, d. h. nicht umgekehrte Bilder. Wie bei Photobromid wirkt aber das adsorbierte kolloide Silber, das die spektrale Absorption ja beträchtlich ändert, als ein „optischer Sensibilisator“. Während Bromsilber und Chlorsilber in der Hauptsache nur blauviolett empfindlich sind, zeigen die Photohaloide eine Empfindlichkeit für das ganze sichtbare Spektrum, so daß Eder⁴²⁾ auf Grund seiner an meinen Platten vorgenommenen spektralanalytischen Untersuchungen das kolloide Silber als einen idealen panchromatischen Sensibilisator bezeichnet.

Die Eigenschaft der Photochloridemulsion, im unbelichteten Zustande nicht entwickelbar zu sein, stellt

nur scheinbar einen Gegensatz zu dem Verhalten der Belichtungsprodukte des Chlorsilbers dar. Behandelt man eine belichtete Chlorsilberplatte mit stark oxydierenden Lösungen, so verliert auch das so entstandene Photochlorid seine „Keimeigenschaft“, insofern als die Schicht nun imstande ist, erneut ein Lichtbild aufzunehmen, wobei nun auch der durch die erste Belichtung entstandene Silberkeim als optischer Sensibilisator wirkt. Auch bei belichtetem Bromsilber finden wir diese Verhältnisse wieder, die am deutlichsten bei einer Reaktion in die Erscheinung treten, die zuerst von E. Albert⁴³⁾ bei Kollodiumemulsionen beschrieben und als „Albert-Versuch“ mehrfach diskutiert wurde. Der Albert-Versuch besteht im folgenden. Behandelt man eine unter einer Skala belichtete Trockenplatte mit einem Oxydationsmittel, z. B. zweiprozentiger Chromsäurelösung, wäscht gründlich und belichtet von neuem diffus, so erhält man bei der Entwicklung eine glatte Umkehrung des ursprünglichen latenten Bildes. Mit zunehmender Menge an unlöslich fest adsorbiertem Silber nimmt also die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ab, ein Verhalten, das sich ebenfalls bei den synthetisch hergestellten Photohaloiden wiederfindet⁴⁴⁾ und wohl so zu deuten ist, daß die Fähigkeit des Silberhaloides, Silber zu adsorbieren, nur eine geringe ist und mit zunehmender Silbermenge abnimmt. Mit dieser Abnahme der Adsorptionsfähigkeit scheint auch die Abnahme der Neigung zur Bildung neuer Silberkeime, also die Verminderung der Lichtempfindlichkeit, in engem Zusammenhange zu stehen.

Die synthetisch hergestellte Photobromidgelatine wird, wie wir oben sahen, durch die Entwickler ohne vorausgegangene Belichtung leicht reduziert. Dieses, von dem des Photochlorides wieder abweichende Verhalten erklärt sich einfach durch die verschiedene Her-

stellungsart der Schichten, die zur Folge hat, daß in den Photobromidschichten nicht alles durch Oxydationsmittel überhaupt angreifbare Silber entfernt wurde, während dies nach der Art der Gewinnung des Photochlorides allerdings der Fall war. Dieser noch lösliche Teil des Silbers ist nun aber, wie schon oben angedeutet wurde, für den photographischen Entwicklungsprozeß der entscheidende. Wie der Albert-Versuch bei dem durch Belichtung erhaltenen Photobromid, sowie die erwähnte Aufhebung der umkehrenden Wirkung des Lichtes auf der synthetisch gewonnenen Photobromidgelatine durch Nachbehandlung mit starken Oxydationsmitteln zeigt, sind die reinen Photohaloide relativ schwer entwickelbar, sie werden aber leicht chemisch wie physikalisch hervorgerufen, wenn neben dem ganz unlöslich fest adsorbierten Silber auch noch mehr oder weniger „freies“ Silber zugegen ist. Diesem freien resp. weniger fest gebundenen Silber ist in allen Fällen in erster Linie die Entwicklung zuzuschreiben, ob es sich um Chlor- oder Bromsilber, um synthetisch oder durch Belichtung entstandene Photohaloide handelt.

Von ganz außerordentlich großer Bedeutung für die Theorie des latenten Bildes sind die Forschungen von H. Siedentopf⁴⁵⁾ über Lichtreaktionen im Kardioidultramikroskop, einem Instrument, das die direkte Beobachtung photochemischer Vorgänge gestattet, die durch das ältere Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy noch nicht ermöglicht waren. Zerstäubungsvorgänge von auffallendem Charakter beschreibt der Forscher zunächst von dem Farbstoff Benzopurpurin. Die im Kardioidultramikroskop zunächst grünen Fäden von 1 bis 2 cm Länge „zerfliegen“ bei der Belichtung sofort in zahllose kleine farblose Kügelchen, die schnell kleiner und kleiner werden, um darauf

ganz zu verschwinden. Oft bleibt bei größeren Fädchen ein weißliches Gerüst von kleinerer Ausdehnung zurück, das sich im Lichte nicht weiter verändert. Im Dunkeln färben sich diese weißlichen Reste wieder mit Benzopurpurin grün an, wobei sie sich meistens merklich verlängern. Diese grünen Neubildungen von Benzopurpurin sind in mancher Beziehung flüssigen Kristallen ähnlich, sie zerstäuben bei neuer Belichtung sofort wieder. Die Erscheinung tritt nur im intensiv beleuchteten Sehfelde auf und nicht bei rotem Lichte.“

Die interessantesten Beobachtungen am Benzopurpurin, sowie am kolloiden Golde und Platin veranlaßten Siedentopf, die Lichtreaktionen am Halogensilber zu studieren, wobei Resultate gewonnen wurden, die für die Kenntnis des photographischen Vorganges von ganz außerordentlicher Bedeutung sind.

Siedentopf fällte Bromsilber bei Gegenwart von nur so wenig Gelatine aus, daß das Ganze noch flüssig blieb, aber durch Erhöhung der inneren Reibung die störende Brownsche Molekularbewegung doch passend verkleinert wurde, um eine ruhige Beobachtung der Vorgänge zu ermöglichen. Bei der großen Wichtigkeit der Siedentopfschen Beobachtungen seien diese hier ausführlich mitgeteilt:

„Im ultramikroskopischen Bilde bemerken wir viele kleine weiße *AgBr*-Teilchen, die in mäßiger, mehr oszillatorischer Molekularbewegung sind. Farbige Teilchen sind zunächst nicht darunter. Nach wenigen Sekunden bilden sich unter dem Einfluß der Belichtung vereinzelt bunte Teilchen, und zwar zuerst rote und gelbe, dann viele grüne. Diese nehmen an Zahl zu, und man bemerkt auch, daß manchmal dasselbe Teilchen nicht dauernd seine Farbe beibehält, sondern diese innerhalb weniger Sekunden noch ändert. Dabei nimmt auch die Helligkeit der Teilchen zu. Schließlich bilden

sich sehr viele blauviolette Teilchen. Von den anfänglich vorhanden gewesenen weißlichen Teilchen ist nichts mehr übrig geblieben. Sie sind durch das Licht quantitativ in polychrome Teilchen verwandelt. Der Vorgang spielt sich in weniger als 1 Minute ab. Das neue Bild hat eine verblüffende, natürlich nur äußere Ähnlichkeit mit den Strukturbildern einer Autochromplatte nach Lumière. Es dominieren violette, grüne und rote Teilchen. Freilich sind auch manche Teilchen mit anderer Farbe dazwischen.

Der Vorgang spielt sich wieder nur in dem scharf umgrenzten Sehfeld ab, so weit es belichtet ist, wie wir durch Verschieben des Präparates leicht konstatieren. Über die Abhängigkeit der Farbe der Teilchen von der Farbe der Beleuchtung werde ich später berichten. Die blauvioletten Teilchen bilden sich um so mehr, je verdünnter die Lösung ist. In konzentrierteren Lösungen oder bei Überschuß von Silber bilden sich keine blauvioletten, sondern vorwiegend nur rote und gelbe Teilchen. Das gleiche ist der Fall, je länger man die Suspension stehen läßt. In gereifter Emulsion ist das Korn einige μ groß. Die blendend weißen Teilchen werden im Fokus nicht bunt, wohl aber bekommen sie eine rauhe Oberfläche, mit Ausstrahlungen.

Setzt man die Bestrahlung nach der Ausscheidung der polychromen Teilchen weiter fort, so blassen sie allmählich ab, wie auch die *Au*- und *Pt*-Teilchen. Hierbei zeigt sich die Tendenz, kenntlich an der vermehrten Brownschen Bewegung, die Flocken wieder zu peptisieren. Die Teilchen werden aber nicht so hellweiß, sondern behalten einen weißgelblichen Farbton; von der vorhergehenden Polychromie ist nichts mehr zu sehen. Auch hier ist Oxydation zu vermuten. Im Dunkeln bleiben die bunten Teilchen auch nach 24 Stunden unverändert.

Zusatz von Entwicklungsflüssigkeit zu einer nur schwach belichteten Brom- oder Chlorsilbersuspension ruft ebenfalls quantitativ die bunten Farben hervor. Überschuß von Bromkali verzögert den Vorgang.

Die Zersetzung von Chlorsilber-Gelatinesuspension durch Licht liefert im wesentlichen dasselbe Bild, nur sind etwas mehr gelbe und grüne Teilchen zu sehen. Das ganze Bild ist noch bunter. Die Reaktion geht schneller als mit Bromsilber vor sich. Mit Jodsilber konnte ich bunte Teilchen nicht erhalten.

Das polychrome Endprodukt stellt sicher metallisches Silber dar, da graue kolloide Silberlösungen nach Carey Lea, Bredig usw. dasselbe Bild zeigen. Freilich versteht man unter metallischem Silber, sogen. „graues“ Silber. Vom Standpunkte der Ultramikroskopie muß aber darauf hingewiesen werden, daß eine graue Farbe auch stets zustandekommt, wenn ein Gemisch vieler, sehr kleiner violetter, grüner und roter, sowie noch blauer und gelber Teilchen vorliegt. Erst wenn besondere Reduktionsprozesse gewisse Teilchengrößen und -Formen im Sinne meiner Annahme über die Beziehungen zwischen Form und Farbe der Teilchen bei der Entstehung bevorzugen, können statt der grauen die bekannten farbigen Silbersorten entstehen. Auch kolloide Silberlösungen sehen meist schmutziggrau aus und lassen die Farbenpracht nicht ahnen, die das ultramikroskopische Bild enthüllt. Die genauere Erklärung der Polychromie des Silbers ist, wie l. c. näher auseinandergesetzt ist, von der Anwendung und Erweiterung der ausgezeichneten Mieschen Theorie auf Silberteilchen zu erwarten.“

Siedentopf hat seiner ausführlichen Abhandlung in den „Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft“ (l. c.) eine sehr interessante Tafel in Farbedruck beigegeben, die die Reduktion des Bromsilbers zu polychromen Silberteilchen im Kardioidultramikroskop

schematisch darstellt; auch meinem Referate über die Siedentopfsche Arbeit in der „Photographischen Korrespondenz“ (1910, Juniheft, S. 271) wurde eine Reproduktion dieser schönen Tafel beigelegt.

Fassen wir die gewonnenen Ergebnisse zusammen, so folgt aus ihnen zunächst, daß die synthetisch durch Adsorption von Silber an Halogensilber gewonnenen Photosalze in all den mannigfaltigen photographischen Reaktionen ein durchaus analoges Verhalten zeigen wie die durch Belichtung veränderten Normalhaloide, daß also kein zwingender Grund mehr vorhanden ist, in der photographischen Wissenschaft die „Subhaloide“ zu Hilfe zu rufen, selbst wenn diese einwandfrei als existierend nachgewiesen wären. Die direkten Beobachtungen Siedentopfs geben ferner eine der mächtigsten Stützen für die Richtigkeit der Silberkeimtheorie. Andererseits ergeben die geschilderten Reaktionen, daß die im ersten Abschnitt dieses Buches besprochene mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze im Lichte für den photographischen Entwicklungsprozeß nicht ausschlaggebend sein kann, sondern daß die chemische Veränderung, die Bildung von Silberkeimen, das Wesentlichste ist.

Daß aber die Zerstäubung der Silberhaloide unter dem Einflusse der strahlenden Energie sich doch auch unter Umständen bei dem Entwicklungsprozeß bemerkbar macht, werden wir in einem späteren Abschnitt zu erörtern Gelegenheit haben.

II. Die Umkehrungserscheinungen.

A) Die gewöhnliche Solarisation.

Das Phänomen der Solarisation wurde schon im vorigen Abschnitt gestreift, da die Kenntnis der Natur des normalen latenten Bildes die Stützen, die sich aus den Solarisationserscheinungen ergeben, nicht entbehren kann. Das vorliegende Kapitel beschränkt sich daher darauf, neue Gesichtspunkte aufzustellen, die zu einem weiteren Verständnis der Solarisation führen.

Durch zahlreiche Untersuchungen ist festgestellt worden, daß solarisierend belichtete Bilder durch Nachbehandlung mit einem Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure, Persulfat) wieder „normal entwickelbar“ werden, so daß nun nicht mehr ein Solarisationspositiv, sondern wieder ein normales Negativ entsteht. Diese Umwandlung des Bildes ist bisher meist so gedeutet worden, daß die nicht entwickelbare Substanz des solarisierten Bildes durch die Oxydationsmittel in eine andere Substanz übergeführt werde, die wieder entwickelbar sei. Ich will hier nicht die Frage ventilieren, ob es überhaupt wissenschaftlich zulässig ist, zur „Erklärung“ vorläufig nicht ganz verständlicher Erscheinungen eine Anzahl von hypothetischen Körpern zu proklamieren, deren Nichtexistenz zu beweisen man dem Ungläubigen überläßt. Es genügt die Feststellung, daß man auch zur Erklärung des in Rede stehenden Phänomens der Wiedenumkehrung des Solarisationsbildes keine neuen chemischen Körper braucht.

Man belichte (am besten dünn gegossene) hochempfindliche Trockenplatten 20 Minuten bei hellem Tageslichte unter dem Chapman Jonesschen Plate-Tester. Man hebt die eine Platte (a) vorläufig auf und badet die andere (b) 15 Minuten lang in der von Eder⁴⁶⁾ angegebenen Chromsäuremischung, wäscht darauf 1 Stunde in fließendem Wasser und entwickelt alsdann beide Platten nebeneinander in Metol-Soda. Platte a schwärzt sich sehr bald und zeigt schon nach 2 Minuten ein ziemlich kräftiges Solarisationsbild. Sie wurde noch weitere 2 Minuten lang entwickelt und gab dann ein gutes kontrastreiches Umkehrungsbild von Feld 1 bis 22. Nach gleicher Entwicklungsdauer von 4 Minuten läßt die mit Chromsäure behandelte Platte b erst den Beginn der Hervorrufung erkennen. Die Entwicklung dieser Platte wurde 15 Minuten lang ausgedehnt. Platte b zeigt von Feld 1 bis 12 noch das solarisierte, von 13 bis 23 dagegen ein „normales“ Bild, d. h. die Felder von 13 bis 23 sind wieder dunkel auf dem helleren Grunde. Zur Illustrierung dieses Vorganges brauche ich nur auf die von Eder a. a. O. veröffentlichten Skalenbilder hinzuweisen, die die partielle Aufhebung der Umkehrung in ähnlicher Weise zeigen. Die Aufhebung der Solarisation hat also im vorliegenden Falle nur in dem schwächer belichteten Teile des Bildes stattgefunden, während die stärker solarisierend belichteten Partien als solche erhalten bleiben. Vergleicht man nun die Felder von 13 bis 23 auf den beiden Platten unabhängig von deren Umgebung, um Kontrastwirkungen zu vermeiden, so ergibt sich aufs deutlichste, daß hier von einer Umwandlung der „Substanz des solarisierten Bildes“ in eine andere „leichter reduzierbare“ gar keine Rede sein kann. Schon die für die Platte b erforderliche viel längere Entwicklungsdauer, die auch von Eder erwähnt wird, schließt jene Deutung eigentlich

schon aus. Trotz der längeren Hervorrufungsdauer bei b (15 Minuten gegenüber 4 Minuten) zeigt sich, daß die Felder 13 bis 23 bei der Platte a noch erheblich stärker gedeckt sind als bei b. Die Umkehrung des Bildes „vom Positiv ins Negativ“ kommt vielmehr offenbar nur dadurch zustande, daß der Grund des Bildes, d. h. der am wenigsten vom Lichte veränderte Teil der Platte infolge der Behandlung mit Chromsäure seine leichte Entwickelbarkeit eingebüßt hat, so daß die Zahlen hier allerdings dunkel auf hellerem Grunde erscheinen.

Im Prinzip dieselbe Erscheinung erhält man bei noch erheblich weiter getriebener Solarisation; die Verhältnisse ändern sich auch nur scheinbar, wenn man eine noch kräftiger oxydierende Lösung, wie z. B. die von Eder angegebene Chromsäure-Salpetersäuremischung bei nicht allzu weit getriebener Solarisation verwendet. In diesem Falle kann man bei genügend langer Entwicklungsdauer eine vollständige „Umkehrung“ des Solarisationsbildes in das normale erzielen, wie dies aus Eders Fig. 7 a. a. O. S. 26 hervorgeht. Hier sind aber, um leidlich gedeckte normale Bilder zu erhalten, recht lange Entwicklungszeiten erforderlich. Weiß⁴⁷⁾ brauchte bei seinen Versuchen in solchem Falle 40 Minuten lang; ich selbst mußte nach $\frac{1}{4}$ stündiger Behandlung des stark solarisierend belichteten Bildes mit Chromsäure-Salpetersäuremischung über 1 Stunde lang in Metol-Soda entwickeln, um kräftig geschwärzte normale Bilder zu erzielen. Es handelt sich hierbei also niemals um eine leichtere Reduzierbarkeit der veränderten Substanz des solarisierten Bildes, sondern die Solarisationsbilder sind nach der Behandlung mit Chromsäure unter allen Umständen bedeutend schwerer reduzierbar. Durch die Einwirkung des Oxydationsmittels haben aber stets die schwächer belichteten Teile des Bildes ihre Ent-

wickelbarkeit fast völlig verloren und somit müssen „normale“ Bilder zustande kommen.

Es ergibt sich also, daß die Aufhebung der Solarisation durch oxydierende Agenzien nicht dadurch erklärt werden kann, daß das Solarisationsprodukt zu einem leichter reduzierbaren Körper oxydiert wird. Vielmehr entfernt das Oxydationsmittel mehr oder weniger weitgehend die weniger fest adsorbierten Anteile des Silbers im Photobromid, wobei aber ein Teil stets unlöslich fest adsorbiert bleibt. Dieses von löslichem Silber befreite Photobromid ist erheblich schwerer reduzierbar als vor der Behandlung mit Oxydationsmitteln; da aber die oxydierenden Agenzien die weniger belichteten Stellen am stärksten angreifen, so bleibt deren Entwicklung noch viel stärker zurück als die der stärker belichteten und somit muß es zur Entwicklung von „normalen“ Bildern kommen.

Für die Erkenntnis des photochemischen Vorganges bei der Entstehung des Solarisationsbildes erster Ordnung ist es auch von besonderer Bedeutung, daß sich die Bildumkehrung mehrmals nacheinander wiederholt.

Von dem Astronomen Janssen wurde im Jahre 1880 bei Gelegenheit von Sonnenaufnahmen beobachtet, daß die mehrfache Wiederholung der Solarisationserscheinungen, wie sie schon Moser bei der Daguerreotypie beobachtet hatte, sich auch auf Trockenplatten erhalten läßt. Janssen erzielte eine zweite Umkehrung und darauf wieder einen „neutralen Zustand“. Die Umkehrungsperioden lassen sich aber noch erheblich weiter verfolgen. Man muß nur einen kleinen Kunstgriff anwenden, um die Erscheinungen zu isolieren, und es empfiehlt sich, recht hochempfindliche Bromsilberemulsionen zu verwenden, die man nur in recht dünner Schicht gießt.

Belichtet man derartige Platten diffus im Tageslichte eine halbe Stunde lang, so befindet sich die Schicht weit im Gebiete der ersten Solarisation. Belichtet man nun eine derartig vorbestrahlte Platte unter einer geeigneten Skala (Chapman Jones-Sensitometer) im Tageslichte weiter und zwar 1 bis 2 Stunden, so erhält man bei der Entwicklung ein Bild, das die letzten zwei bis drei Skalenreihen dunkel auf hellerem Grunde, die am stärksten belichteten Felder dagegen heller auf dem dunkleren Grunde erscheinen läßt. Wir haben also eine Platte, auf der der Grund die erste Umkehrung, die letzten Zahlen die zweite und die ersten die dritte Umkehrung der Solarisation zeigen.

In einer derartig bis ins Gebiet der dritten Umkehrung belichteten Platte hat man nun ein bequemes Maß, um weitere Platten durch eine diffuse Vorbelichtung zunächst bis ins Gebiet der dritten Umkehrung zu bringen. Eine Anzahl Platten wurde also diffus neben einer (zuerst bis zur Solarisation diffus vorbelichteten und dann unter der Skala bis zur dritten Umkehrung belichteten) Kontrollplatte vorbelichtet. Solche Platten wurden alsdann unter der Skala z. B. 4 Stunden bei hellem Tageslichte exponiert und ergaben bei der Entwicklung recht deutliche Bilder von weiteren drei Umkehrungsperioden. So zeigt eine meiner Platten beispielsweise von Feld 25 bis 5 ein ziemlich gut gedecktes dunkles Bild auf hellerem Grunde, von 4 bis 2 werden die Felder wieder deutlich heller als der Grund und in dem ersten Felde tritt wieder eine erneute Verdunkelung ein. Wir haben hier also zweifellos eine vierte und fünfte Umkehrung und den Beginn der sechsten.

Was die Erklärung dieser anscheinend sehr verwickelten Umkehrungserscheinungen anlangt, so werden dieselben einigermaßen verständlich, wenn man die Sache nicht chemisch-ällzuchemisch auffaßt, sondern,

um einen treffenden Ausdruck R. Ed. Liesegangs zu gebrauchen, an die „Anatomie“ des Bromsilbers denkt.

Denken wir uns das Bromsilberkorn als eine Kugel, die chemisch, d. h. bei der Entwicklung, zwar nur von der Oberfläche aus angegriffen werden kann, in der aber der Lichtstrahl gewiß überall Zutritt hat und wirken kann. An der Oberfläche der Kugel wird der durch die photochemische Reaktion entstehende Bromdruck am geringsten sein und nach dem Innern mehr und mehr steigen, da hier das Brom nicht so leicht entweichen kann. An der Oberfläche bilden sich zuerst die Silberkeime, die die Entwicklung einleiten. Bei längerer Belichtung dringt, wie meine Untersuchungen über synthetisch hergestellte Photobromide zeigen, aus einer tieferen Schicht des Kornes das Brom nach und führt das oberflächlich adsorbierte Silber wieder in Bromsilber über. Die äußerste Oberfläche verliert also ihre Entwickelbarkeit: Erste Umkehrung der Solarisation. Die mehrfachen Wiederholungen der Umkehrungsperioden kann man sich nun so vorstellen, daß das, was sich zunächst in der äußersten Schicht des Kornes abspielt, nach und nach in weiteren, sagen wir konzentrischen Lagen der Bromsilberkugel sich wiederholt. Dabei sind allerhand Möglichkeiten vorstellbar, die aber vorläufig kaum einem Experimente zugänglich sind und die daher nur den geringen Wert aller unkontrollierbaren Hypothesen haben. Es ist z. B. denkbar, daß bei der Belichtung bis zur zweiten Umkehrung das bei der ersten Solarisation oberflächlich regenerierte Bromsilber abermals wieder entwickelbar wird; aber man kann ebensogut annehmen, daß das regenerierte Bromsilber der ersten Umkehrung bei der Entwicklung des Negativs zweiter Ordnung überhaupt keine Rolle spielt und der Entwickler sich nur eine tiefere Schicht der Bromsilberkugel zunutze macht. Es ist auch daran zu denken,

daß nach den Untersuchungen in Kapitel I bei der Belichtung des Bromsilbers außer der Bromabspaltung auch eine Zerstäubung des Kornes in feinere Aggregate eintreten kann, wodurch die Verhältnisse besonders kompliziert werden. Immerhin glaube ich, daß die von mir im Vorstehenden nachgewiesene sechsfache Wiederholung der Umkehrungserscheinung sich leichter und ungezwungener „anatomisch“-physikalisch verstehen läßt als durch die Annahme von zahlreichen hypothetischen chemischen Körpern, die abwechselnd, „paar oder unpaar“, „Keimeigenschaft“ besitzen oder nicht.

Bei der Entwicklung solarisiert belichteter gewöhnlicher Trockenplatten tritt bekanntlich zu Beginn der Hervorrufung zunächst das normale (nicht umgekehrte) Bild auf, das je nach der Geschwindigkeit der Entwicklung früher oder später in das Solarisationsbild umschlägt. Das Bild läßt sich in jenem ersten Stadium als „normales“ fixieren⁴⁸⁾. Der Vergleich mit einer nur fixierten (d. h. nicht entwickelten), solarisiert belichteten Kontrollplatte zeigt hierbei deutlich, daß tatsächlich eine Reduktion auf den solarisiert belichteten Bildstellen eingetreten ist, wenn es auch, selbst bei verzögerter Entwicklung, nicht gelingt, jenem Bilde eine erhebliche Deckkraft zu erteilen.

Eine brauchbare Erklärung für das Auftreten des normalen Bildes im Beginn der Hervorrufung solarisierter Schichten ist bisher nicht gefunden worden, doch führten mich meine Untersuchungen über die Schichten aus peptisiertem Bromsilbergel⁴⁹⁾ auf eine Deutung und weitere experimentelle Prüfung des Phänomens.

Wie ich a. a. O. ausführte und wie besonders deutlich aus der von E. Stenger⁵⁰⁾ gelieferten Schwärzungskurve zu ersehen ist, sind jene Schichten außerordentlich gut geeignet, die Phänomene der Solarisation rein

zum Ausdruck zu bringen. Bei der Entwicklung der solarisierten Bilder auf derartigen Schichten tritt nun aber niemals im Beginn der Hervorrufung das normale Bild auf, so daß man die Ursache jener Erscheinung in Bedingungen suchen muß, die wohl bei den gewöhnlichen handelsüblichen Trockenplatten, nicht aber bei dem peptisierten Gel vorliegen.

Eine mikroskopische Betrachtung des Kornes der peptisierten Bromsilberschicht läßt nun leicht erkennen, daß in diesen ein ganz gleichmäßig großes Korn vorhanden ist, während bekanntlich in den Platten des Handels von dem Fabrikanten bewußt oder unbewußt Körner verschiedenen Reifungsgrades erzeugt worden sind, wie sich z. B. aus den von mir veröffentlichten Mikrophotogrammen⁵¹⁾ ersehen läßt⁵²⁾.

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß die in einem niedrigeren Reifungsstadium befindlichen, im Durchschnitt wohl die kleineren Körner der gewöhnlichen Trockenplatten das normale Bild liefern, das zu Anfang der Entwicklung solarisiert belichteter Schichten vor dem Umschlagen in das Solarisationsbild aufzutreten pflegt. Die kleineren Körner sind eben noch nicht solarisiert und werden auch wegen ihrer größeren spezifischen Oberfläche rascher entwickelt als die größeren, sie können also im Anfang der Entwicklung bereits ein Bild liefern, ehe die Entwicklung des solarisierten Bildes in die Erscheinung tritt, das dann natürlich bald das schwache normale Bild überdeckt.

Die Richtigkeit dieser Überlegung geht ganz eklatant aus Versuchen mit Platten hervor, die ich besonders zu diesem Zwecke herstellte. Es wurde eine hochempfindliche Bromsilberemulsion bereitet, wobei nach Möglichkeit vermieden wurde, daß sich Körner wesentlich verschiedenen Reifungsgrades darin befanden. Eine derartige Emulsion wurde mit 20⁰/₀ einer sehr feinkörnigen, für

Diapositivplatten bestimmten Emulsion gemischt. Während die ungemischte, grobkörnige Emulsion sehr ähnlich wie bei den Platten aus peptisiertem Gel keine Spur von normaler Entwicklung nach solarisierender Belichtung erkennen ließ, ließ sich auf der „gemischten“ Emulsion zunächst ein so kräftiges und sogar relativ gut graduiertes normales Bild entwickeln, wie es nach meinen Erfahrungen auf Platten des Handels nach solarisierender Belichtung niemals zu erhalten ist. Bei längerer Entwicklung schlug natürlich auch hier das Bild in das solarisierte um, indem auch die langsamer entwickelnden groben Körner reduziert wurden. Man erkennt bei diesen Vergleichsversuchen auch deutlich, daß nur infolge des Vorhandenseins der Körner verschiedenen Reifungsgrades der „neutrale Zustand“ bei der Solarisation so lange anhält. Eine glatte Umkehrung kann eben erst zustande kommen, wenn die Schwärzung der noch ein normales Bild liefernden Körner das Solarisationsbild nicht mehr verdeckt. Weil bei jener „ungemischten“ Emulsion wie bei der aus peptisiertem Bromsilber jene Überdeckung durch das noch normale Bild weniger lichtempfindlicher Körner nicht eintritt, so fällt hier der Solarisationsast der Schwärzungskurve so viel steiler ab als bei den für die Zwecke der Praxis hergestellten Handelsplatten.

Da die Möglichkeit der normalen Entwicklung solarisierter Schichten schon zu allerhand Spekulationen über das Phänomen der Solarisation selbst benutzt wurde, ist es nicht unwichtig, daß es sich hier nur um eine sekundäre Erscheinung handelt, die mit dem Problem der Solarisation an sich nichts zu tun hat.

Die besonders präparierten Platten mit gleichmäßig großem Korn lassen, wie zu erwarten war, auch die höheren Perioden der Solarisation in klarerer Weise hervortreten, als die gewöhnlichen Handelsplatten mit

ihrem Gemisch aus Körnern verschiedener Reifungsstadien. Schon bei recht kurzen Belichtungen (20 bis 30 Sekunden Tageslicht unter der Jonesskala) geben diese Schichten eine glatte erste Umkehrung auf allen 25 Feldern. Trotz ihrer viel größeren Empfindlichkeit (16^0 Scheiner) gegenüber den Platten aus peptisiertem Bromsilbergel tritt die zweite Umkehrung bei diesen Schichten allerdings außerordentlich viel schwerer ein. Bei einer Belichtung von etwa 2 Stunden im diffusen Tageslicht (in den Mittagsstunden wolkenloser Septembertage) lieferten die Platten aber sehr schön nicht nur die zweite, sondern auch die dritte Umkehrung. Es sei erwähnt, daß die dritte Umkehrung auf Trockenplatten von anderen Autoren überhaupt noch nicht beschrieben wurde und dass auch die zweite Umkehrung hauptsächlich nur bei direkten Aufnahmen der Sonne erhalten wurde.

Da die zweite und dritte Umkehrung auf den gekennzeichneten Platten besonders regelmäßig und sicher erhalten werden konnte, habe ich die Erscheinung etwas genauer studiert.

Zunächst ist es wichtig, daß die zweite und dritte Umkehrung auch bei primärer physikalischer Entwicklung erhalten wird, daß andererseits aber nach primärer Fixierung keinerlei Umkehrungserscheinung auftritt, sondern daß das nach der primären Fixierung verbleibende direkt sichtbare Bild durch den Metol-Silberverstärker sich proportional dem vorhandenen Silber verstärkt. Imprägnierung der Platte mit einem Halogenabsorptionsmittel, wie Natriumnitrit, verhindert das Zustandekommen irgendeiner Umkehrung. Selbst wenn eine nicht imprägnierte Kontrollplatte bereits Anzeichen der vierten Umkehrung aufwies, wurde auf der Nitritplatte noch ein kräftiges normales Bild erhalten. Auch wenn eine Platte diffus bis zur dritten und vierten Umkehrung belichtet und darauf mit Nitrit imprägniert

wurde, ließen sich bei relativ kurzen Belichtungen (einige Minuten Tageslicht unter der Jonesskala) wieder dunkle Bilder auf hellem Grunde entwickeln.

Badet man die bis zur dritten Umkehrung belichtete Platte in Chromsäurelösung, so erscheint nicht nur bei nachfolgender Hervorrufung die erste Umkehrung aufgehoben, sondern es bleibt auch die zweite und dritte Periode der Solarisation aus; man erhält ein kräftiges, normal graduiertes Bild der ganzen Skala ohne irgendwelche Umkehrungserscheinungen. Auch bei diesen Versuchen muß die mit Chromsäure behandelte Platte allerdings sehr viel länger entwickelt werden als die Kontrollplatte (40 Minuten gegenüber 6 Minuten). Die höheren Perioden der Umkehrung verhalten sich also gegen Oxydationsmittel wie die erste Umkehrung.

B) Die Solarisationserscheinungen im roten Lichte (Herschel-Effekt).

Seit der Zeit der Daguerreotypie haben die Umkehrungserscheinungen im Rot ein besonderes Interesse beansprucht. Diese älteren Arbeiten habe ich im Zusammenhang mit den Becquerelschen Phänomenen in mehreren Arbeiten unter Angabe der Literatur eingehend besprochen⁵³⁾ und wende mich hier zunächst zu der von Villard⁵⁴⁾, Millochau⁵⁵⁾, sowie Schaum⁵⁶⁾ und Volmer beobachteten Umkehrung im roten Lichte auf Bromsilbergelatineplatten, dem sogen. Herschel-Effekt.

Nach den oben mitgeteilten günstigen Erfahrungen an Platten mit gleichmäßig gereiftem Korn war zu vermuten, daß diese Schichten auch die Erscheinungen der Umkehrung im Rot mit größerer Promptheit und Deutlichkeit liefern würden als die gewöhnlichen Handelsplatten. Mit diesem Material habe ich daher zunächst die zitierten früheren Untersuchungen über Solarisations-

erscheinungen im Rot wieder aufgenommen und nach einigen Richtungen hin erweitert.

Untersuchungen über die Wirkung einzelner Spektralregionen sollen natürlich nach Möglichkeit im Spektrographen vorgenommen werden. Da aber bei der langsamen Wirkung des roten Lichtes recht lange Expositionen erforderlich und längere Serien von Parallelversuchen daher mit Schwierigkeiten verknüpft sind, so kommt man mit einem geeigneten Surrogat weiter. Da spektrographische Vorversuche zeigten, daß dichte Rubinglascheiben, kombiniert mit einer doppelten Schicht von Methylviolettgelatine (zur Absorption des Gelb) auch bei sehr langen Expositionen in intensivem Bogenlichte wirklich nur rotes Licht durchließen, stellte ich mir eine Anzahl lichtdicht schließender Kästen her, die ein derartig kombiniertes rotes Fenster trugen. In diesen Kästen hatte jeweils ein Chapman Jones Plate-Tester Platz, unter dem die Platten alsdann im Tageslicht belichtet wurden. Wie die weiter zu beschreibenden Versuche ergeben, ist gerade die passende Abstufung der Lichtmenge von Wichtigkeit, um die Umkehrungserscheinungen auch im Rot richtig zu deuten. Die oben erwähnten besonders präparierten Bromsilberplatten wurden zunächst mit Kerzenlicht in der beim Jonestester gegebenen Anordnung 10 Sekunden lang diffus vorbelichtet und dann im allgemeinen $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde unter der Rotscheibe von hellem Oktobertageslicht bestrahlt. Die Platten zeigen dann bei sorgfältiger Betrachtung mit ausgeruhtem Auge bei rotem Lichte in den ersten Feldern der Skala eine allerdings sehr schwache Dunkelfärbung. Nach der Entwicklung zeigen sich die vier letzten Reihen der Skala heller auf dunklerem Grunde, während in der ersten Reihe wieder eine weitere Verdunkelung zu konstatieren ist, die kräftiger wird und sich weiter nach den Feldern schwächerer Belichtung erstreckt, wenn man die Belichtung

unter der Rotscheibe weiter treibt. Wir erhalten also auch im roten Lichte eine erste und eine zweite Umkehrung der Solarisation oder den Herschel-Effekt mit einer zweiten Periode der Umkehrung.

Nach primärem Fixieren geben die Platten sowohl in saurem Metol-Silberverstärker wie in der bekannten Rhodansilbermischung ein schwaches, aber deutliches Bild der ersten $1\frac{1}{2}$ Skalenreihen dunkel auf hellerem Grunde, ein Beweis, daß, wie bei der gewöhnlichen Solarisation, auch bei fortgesetzter Wirkung des roten Lichtes in der Gesamtheit des Kornes ein weiter fortgesetzter Reduktionsprozeß stattgefunden hat, wenn derselbe auch, wie die geringen Spuren einer vor der Entwicklung direkt erkennbaren Verdunkelung zeigen, nicht sehr tief gegangen sein kann. Über den Zustand der nicht ganz so weit belichteten letzten Skalenreihen, die bei gewöhnlicher Entwicklung den Herschel-Effekt, d. h. eine Aufhellung geben, kann das Ausbleiben einer Differenzierung bei der Entwicklung nach primärem Fixieren nicht mit genügender Sicherheit Aufschluß geben, da die physikalische Entwicklung grobkörniger Schichten im allgemeinen mehr auslösendes Silberkeimmaterial beansprucht als die gewöhnliche Entwicklung⁵⁷⁾, das Ausbleiben einer sekundären Entwicklung also nichts Sicheres über eine etwa doch stattgehabte Reduktion in der Gesamtheit des von dem Herschel-Effekt in seinem ersten Stadium veränderten Kornes aussagen kann.

Wichtig für die Deutung des Vorganges beim Herschel-Effekt ist, wie bei der gewöhnlichen Solarisation, das Verhalten von Schichten, die mit Bromabsorptionsmitteln imprägniert wurden. Wie ich schon bei meinen spektrographischen Versuchen über das Villard-Phänomen mitteilte⁵⁸⁾, haben Halogenabsorptionsmittel, die die gewöhnliche Solarisation vollständig verhindern, auf die Solarisation im Rot einen auffallend geringen, wenn auch

deutlich nachweisbaren Einfluß. Die Versuche in der beschriebenen neuen Anordnung ergaben insofern analoge Resultate, als die erste Umkehrung beim Herschel-Effekt durch eine Imprägnierung mit Nitrit nur verhältnismäßig sehr wenig beeinträchtigt wurde. Dagegen ist außerordentlich interessant, daß die zweite Umkehrung des Herschel-Effektes durch das Nitrit bedeutend unterstützt wurde, indem die mit diesem Bromabsorptionsmittel imprägnierten Schichten die Schwärzung der zweiten Umkehrung nicht nur intensiver, sondern auch mehrere Skalenfelder weiter lieferten als die nicht imprägnierten Kontrollplatten. Auf die beschriebene, allerdings ganz minimale direkte Schwärzung der Felder mit der zweiten Umkehrung des Herschel-Effektes hatte eine vorherige Imprägnierung weder mit Nitrit, noch mit Silberziträt einen Einfluß.

Imprägnierung der Schichten mit Bromkalium übe auf den Herschel-Effekt eine starke Wirkung aus: die Ausbleichung in der ersten Periode wird erheblich unterstützt, die zweite Umkehrung aber ganz verhindert⁵⁹⁾. Wir begegnen hier denselben Verhältnissen, wie ich sie bei der gewöhnlichen Solarisation auf Platten aus peptisiertem Bromsilbergel⁶⁰⁾ beobachtete, bei denen ebenfalls die erste Umkehrung durch Bromkalium unterstützt, die zweite dagegen verhindert wurde. Ein analoges Verhalten der Bromsilberkollodiumschichten ist bekanntlich schon von Abney⁶¹⁾ beobachtet worden.

Weisen also die photochemischen Reaktionen beim Herschel-Effekt einerseits eine völlige Analogie zur gewöhnlichen Solarisation auf, so besteht doch andererseits ein auffallender Unterschied. Während nämlich die gewöhnliche Solarisation stets mit einer erheblichen, direkt erkennbaren Schwärzung der Schicht parallel läuft und auch durch den physikalisch entwickelbaren Rückstand nach primärem Fixieren sich eine ziemlich weit

gegangene Silberbildung dokumentiert, ist dies, wie aus den oben besprochenen Versuchen hervorgeht, bei der Umkehrung im Rot nicht der Fall. Hierauf hat wohl zuerst Eder⁶²⁾ ausdrücklich hingewiesen.

Die teilweise schon von den alten Daguerreotypisten⁶³⁾ erkannte und später besonders von Abney vertretene Anschauung, daß im Blauviolett wie im Rot sowohl eine reduzierende als auch eine oxydierende Wirkung des Lichtes eintrete, die oxydierende aber im Rot relativ viel stärker sei als im Blau, führt auf die Deutung der beschriebenen Erscheinungen. Allerdings ist wohl die von Abney angenommene Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft bei diesen Prozessen bedeutungslos, und anstatt von den reduzierenden und oxydierenden Wirkungen des Lichtes bei der Zersetzung der Silberhaloide wird man zutreffender von den progressiven und regressiven Reaktionen sprechen. Bei diesen Reaktionen müssen wir nun besonders wegen der mehrmals sich nacheinander wiederholenden Umkehrungen die „Anatomie“ des Bromsilberkornes berücksichtigen, wie ich bereits oben betont habe. Der regressive Teil des Prozesses braucht nämlich nicht allein auf einer einfachen Wiedervereinigung des abgespaltenen Broms mit demjenigen Silber zu beruhen, mit dem es von vornherein verbunden war, sondern eine Rückbildung von Bromsilber kann auch dadurch erfolgen, daß das bei fortgesetzter Belichtung aus tieferen Schichten des Kornes hervordiffundierende Brom an der Oberfläche bereits gebildetes Silber wieder in Bromsilber überführt. Daß ein solcher Vorgang eintreten kann, beweist das Verhalten der synthetisch hergestellten Photobromide, bei denen ich nach Lage der Dinge keine andere Möglichkeit einer Bromierung des „künstlich“ an der Oberfläche adsorbierten Silbers sehe als die angedeutete. Eine derartige Bromsilberrückbildung an der Oberfläche ist also

mit einer fortgesetzten Reduktion des Bromsilbers in der Gesamtheit des Kornes verbunden.

Die Solarisation im Blau unterscheidet sich nun dadurch auffällig von der im Rot, daß im ersteren Falle die Tendenz zur Progression die zur Regression länger überdauert, während im zweiten Falle viel eher ein Gleichgewichtszustand sich einstellt. Es wird also im Rot schon bei einer viel geringeren Bromabspaltung in der Kornesamtheit an der bei der Entwicklung zunächst ausschließlich in Betracht kommenden Kornoberfläche eine Umkehrung des Prozesses eintreten als im Blau. Da aber die Wiederholung der Umkehrungsvorgänge wahrscheinlich in verschiedenen Lagen des (einzelnen) Kornes nacheinander erfolgt, so wird man annehmen dürfen, daß die Dicke der Schicht (des einzelnen Kornes), die bis zur ersten Umkehrung verändert ist, bei der Solarisation im Blau größer ist als bei der im Rot. Die geringe direkte Schwärzung der selbst bis zur zweiten Umkehrung des Herschel-Effektes belichteten Platte, die viel geringere Aufhellung bei der Entwicklung gegenüber der bei der Solarisation im Blau, sowie auch das beschriebene Verhalten bei der Entwicklung nach primärem Fixieren sprechen durchaus für diese Erklärung, wenn auch nicht bestritten werden soll, daß gerade im Rot auch vielleicht eine teilweise Wiedervereinigung des Broms mit dem Silber derselben Bromsilbermoleküle erfolgen kann, in denen die Komponenten ursprünglich zusammen waren.

Die relativ viel leichtere Umkehrung des Prozesses im Rot¹⁾ zeigt sich besonders deutlich auch bei Vergleichen vorbelichteter Platten, die einerseits ohne Filter, andererseits unter der Rubinglasscheibe skalenseitig belichtet waren. Während im weißen Lichte bei gleicher Vorbelichtung wie oben noch eine erhebliche Steigerung

1) Absolut genommen erfolgt die Solarisation im Blau natürlich enorm viel rascher als im Rot.

der Schwärzung eintritt, bevor die Solarisation erfolgt, tritt der Herschel-Effekt unter gleichen Umständen ohne jenes Vorstadium ein und eine Vorbelichtung muß viel kürzer bemessen werden, wenn das rote Licht noch eine weitere Schwärzung zur Folge haben soll, ehe die Umkehrung eintritt. Immerhin übt das rote Licht im Prinzip auch dieselbe reduzierende Wirkung aus wie das blaue. Auch auf ungefärbten und nicht vorbelichteten Platten läßt sich bei genügend langer Belichtung ein kräftiges normales Bild des durch das beschriebene Rotfilter durchgelassenen Bandes des Spektrums erhalten. Als Farbensensibilisator kann nun, wie ich es mehrfach betont habe, auch das kolloide Silber angesehen werden, das nach Eder⁶⁴⁾ sogar ein idealer panchromatischer Sensibilisator ist. Das kolloide Silber kann nun ja entweder durch direkte Adsorption oder auch durch eine Vorbelichtung im Bromsilber erzeugt werden. In seiner Eigenschaft als optischer Sensibilisator übt das Silber ebensowenig wie ein organischer Farbstoff einen prinzipiellen Einfluß auf das Zustandekommen einer Umkehrung aus, vielmehr erfüllt der Farbstoff lediglich die Aufgabe, daß er das Bromsilber für weitere spektrale Zonen empfindlich macht, ob hierauf nun eine Progression oder eine Regression der Bromsilberzersetzung erfolgt. Nach der Bildung des kolloiden Silbers innerhalb des Bromsilbers durch Belichtung erhält also dieses eine Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen, und es kommt vor allem auf den Grad der Vorbelichtung und die Korngröße des Bromsilbers an, ob dieses bei weiterer Belichtung noch mit weiterer Schwärzung oder schon mit einer Umkehrung reagiert⁶⁵⁾. Besonders bei feinkörnigen Platten, die durchschnittlich schwer solarisieren, läßt sich leicht zeigen, daß eine Vorbelichtung hier empfindlicher für Rot macht, ohne daß deshalb schon ein Herschel-Effekt auftritt. Schleußner-Dia-

positivplatten wurden 20 Sekunden lang mit Kerzenlicht in $\frac{3}{4}$ m Entfernung diffus bestrahlt und dann neben einer unvorbelichteten Kontrollplatte unter geeichten Jonesskalen und dem beschriebenen Rotfilter eine Stunde lang dem Tageslichte ausgesetzt. Bei der Entwicklung gab die nicht vorbelichtete Platte 12^0 Jones, die vorbelichtete 18^0 , wobei allerdings der Grund ziemlich stark verschleiert war. Im Prinzip ist diese Steigerung der Rotempfindlichkeit natürlich derselbe Vorgang wie bei der action continuatrice der weniger brechbaren Strahlen im Sinne Becquerels⁶⁶⁾, nur daß bei jenem Becquerelschen Phänomen in engerem Sinne, wie es von den alten Praktikern benutzt wurde, nicht eine diffuse, sondern eine abgestufte Vorbelichtung und dann eine diffuse Nachbelichtung unter gelbem oder rotem Glase erfolgte, wobei dann die vorher belichteten Schichtstellen wegen ihrer durch den panchromatischen Sensibilisator Silber geweckten Farbenempfindlichkeit rascher weiter photochemisch zersetzt wurden. Es sei hierzu bemerkt, daß Spektrumaufnahmen auf den erwähnten Diapositivplatten durch das Rubinglas-Methylviolettfilter die action continuatrice in genau demselben Spektrumbande zeigten, wie die „action destructive“, den Herschel-Effekt.

Da also ein feinkörniges Bromsilber unter genau denselben Bedingungen, die beim groben den Herschel-Effekt geben, eine action continuatrice liefern kann, und die Platten des Handels stets aus einem Gemisch von Körnern sehr verschiedenen Reifungsgrades zusammengesetzt sind, so kann es sehr leicht vorkommen, daß man auf manchen Emulsionen so leicht keinen Herschel-Effekt erhält.

Neben einer Verdeckung des Herschel-Effektes durch die action continuatrice in den kleineren Körnern kann auch die zweite Umkehrung der Solarisation im Rot

sehr leicht ein Ausbleiben des eigentlichen Herschel-Effektes verursachen, da, wie wir oben sahen, im Rot die zweite Umkehrung sehr rasch auf die erste folgt und zumal bei Spektralaufnahmen ohne genügende Abstufung der Lichtmengen es sehr leicht möglich ist, daß eine weitere Verdunkelung schon eingetreten ist, ehe man noch die Aufhellung hat beobachten können.

Wie ich schon früher⁶⁷⁾ ausgeführt habe, tritt auch die Grundbedingung für den Herschel-Effekt, die optische Sensibilisierung durch das kolloide Silber, nach einer Vorbestrahlung mit gewöhnlichem Lichte bei weitem nicht in dem Maße ein wie nach der Bestrahlung mit X-Strahlen im Villard-Phänomen, weil die Röntgenstrahlen infolge ihrer größeren zerstäubenden Wirkung ein Photobromid erzeugen, in dem das Silber in feinerem Dispersitätsgrade vorhanden ist und daher stärkere optische Sensibilisierung ausübt. Wozu noch kommt, daß auch unabhängig von der Farbe des Lichtes die Vorbestrahlung mit Röntgenstrahlen und den verwandten Energien eine größere Disposition zur Umkehrung bedingt, wie ich in einer Arbeit⁶⁸⁾: Über Villard- und Clayden-Effekt ausgeführt habe. In der Reproduktion einer Spektralaufnahme, die ich meinen Untersuchungen über die optische Sensibilisierung des Bromsilbers durch Röntgenstrahlen⁶⁹⁾ beigegeben habe, ist übrigens die zweite Umkehrung im Rot neben der im Blau deutlich zu sehen. Auch die Angabe von Gargam de Moncetz⁷⁰⁾, daß er nach einer Vorbelichtung mit X-Strahlen außer der von Villard beschriebenen Umkehrung im Rot im ultraroten Bezirk λ 920 bis 1150 wieder eine action continuatrice konstatierte, dürfte wohl so aufzufassen sein, daß hier eine zweite Umkehrung vorliegt, und es ist nicht ohne Interesse, daß der genannte Forscher nach einer Vorbestrahlung mit gewöhnlichem Lichte diesen Effekt nicht erhielt.

Eine stärkere Wirkung der Röntgenstrahlen gegenüber der des gewöhnlichen Lichtes als Vorbestrahlung für den Herschel-Effekt, die ich auf die nachweisbar viel stärkere Zerstäubung des Bromsilbers durch die X-Strahlen zurückgeführt habe, ist also nicht zu bestreiten und ist auch neuerdings von Volmer⁷¹⁾ wieder festgestellt worden. Ein Spezialfall der zweiten Umkehrung liegt wohl auch in einem Versuche von Volmer (a. a. O. S. 29) vor, der Platten solarisierend vorbelichtete und dann im roten Lichte eine erneute Verdunkelung erhielt. Diese Erscheinung ist leicht zu erhalten. Es wurden wieder die Schichten mit gleichmäßig großem Korn solarisierend (1 Minute lang im Tageslichte) diffus vorbelichtet und dann unter Skala und Rotscheibe $\frac{1}{2}$ Stunde lang dem Tageslichte ausgesetzt. Schon vor der Entwicklung zeigte sich eine Skalenreihe dunkler auf hellerem Grunde, und bei der Entwicklung wurden zwei Skalenreihen in ziemlich starker Schwärzung erhalten. Auch nach primärem Fixieren ließen sich auf derartig belichteten Platten dunkle Bilder auf hellerem Grunde erzielen, ja bei genügend langer Belichtung im Rot war nach dem primären Fixieren das Bild noch direkt sichtbar, so daß also sicher bei jenem Volmerschen Experimente eine zweite Umkehrung der Solarisation als Folge einer fortgesetzten Reduktion des Bromsilbers vorliegt.

Trotz der besprochenen Unterschiede ist der Herschel-Effekt im Grunde natürlich nichts als die Solarisation im roten Lichte, und die Diskussion über die Existenz dieses Phänomens war zum Teil ein Streit um Worte, da die Möglichkeit der Solarisation im Rot ja von niemandem bezweifelt wurde⁷²⁾. Dies hat vor kurzem auch Wilder D. Bancroft⁷³⁾ in seinen Untersuchungen: *The Electrochemistry of Light* ausgeführt. Bancroft sagt hier unter anderem: „Now I know, that the Herschel-Effekt cannot exist and

does not exist; but I know to get what is called the Herschel-Effekt. — The blue will reverse before the red and we then have a special reversing effect due to the blue, provided we ignore the fact of an over-exposure. If we expose still longer, the red end will also reverse, but we may easily reach the point at which the blue has reversed again giving the second negative. We then have a positive at the red end and a negative at the blue end. If we omit all reference to the time of exposure, we have a beautiful instance of 'the antagonistic effect of red light'. So far as our experiments go this is the whole thing. Abney is right and so is Lüppo-Cramer."

In der Hauptsache sind diese Bemerkungen Bancrofts gewiß zutreffend, und es liegt also eigentlich auch kein Grund vor, der Solarisation im Rot eine besondere Bezeichnung als „Herschel-Effekt“ zu geben, zumal seit der irrtümlich angestrebten Identifizierung dieses Phänomens mit dem Clayden-Effekt eine Verwirrung in der Nomenklatur dieser Erscheinungen eingetreten ist.

Von den oben beschriebenen Versuchen über die Beeinflussung der Umkehrung im Rot durch chemische Agenzien ist besonders das Resultat auf mit Nitrit imprägnierten Schichten von Bedeutung. Wir sahen hier, daß die erste Umkehrung durch das Bromabsorptionsmittel wenn auch nur wenig, so doch immerhin deutlich beeinträchtigt, daß aber andererseits die zweite Umkehrung dadurch erheblich beschleunigt wird. Die erste und die zweite Umkehrung im Rot verhalten sich also prinzipiell verschieden. Mit meiner Deutung der mehrfach sich wiederholenden Umkehrungsperioden, daß nacheinander in verschiedenen Lagen des Bromsilberkornes sich der Vorgang der Silberkeimbildung und der Wiederbromierung desselben durch das aus den

tieferen Schichten des Kornes nachdiffundierende Brom wiederholt, steht jene Wirkung des Nitrites sowohl wie die des Bromides im schönsten Einklang. Da im Rot die Tendenz zur Regression relativ stark ist, so können Bromabsorptionsmittel hier bei weitem nicht so stark gegen die Umkehrung wirken wie im Blau, doch befördern sie die zweite Umkehrung beträchtlich, weil diese wieder als ein erneuter Reduktionsvorgang aufzufassen ist, der durch die gebotene Möglichkeit einer Entfernung des Broms natürlich unterstützt wird. Der Reduktionsvorgang, der bei der zweiten Umkehrung stattfindet, wird andererseits durch Bromsalzgegenwart während der Belichtung beeinträchtigt, die Regression bei der ersten Umkehrung dagegen unterstützt. Die Wirkung von *KBr* während der Belichtung äußert sich bei den gewöhnlichen Solarisationsvorgängen im weißen Lichte, wie oben erwähnt, auf geeigneten Emulsionen in derselben Weise wie bei den Umkehrungen in Rot, dagegen lassen Halogenabsorptionsmittel bei der gewöhnlichen Solarisation es überhaupt nicht zu Umkehrungserscheinungen kommen, das Brom wird sukzessive absorbiert, und es tritt eine tiefgehende direkte Zersetzung des Bromsilbers vom Rande des Kornes ausgehend ein, wie man direkt mikroskopisch beobachten kann⁷⁴).

C) Die Umkehrungserscheinungen als Folge der Zerstäubung. (Der Clayden-Effekt und seine Varianten.)

Die Umkehrungserscheinungen, die als Clayden-Effekt bezeichnet werden, habe ich in meinem Buche *Die Röntgenographie*⁷⁵) bereits eingehend besprochen und muß die Kenntnis dieser Untersuchungen hier voraussetzen, um den diesem Buche gesteckten Rahmen nicht allzusehr zu erweitern.

Als Clayden-Effekt wurde ursprünglich ausschließlich das Phänomen der „schwarzen Blitze“ bezeichnet, d. h. die Umkehrungserscheinung, welche auftritt, wenn auf eine „blitzartige“ Vorbelichtung eine Nachbelichtung mit „gewöhnlichem“ Lichte folgt. Da sich jedoch herausgestellt hat, daß in dieser Versuchsanordnung die elektrische Entladung oder die kurze intensive oder auch intermittierende Lichtwirkung auch durch Röntgenstrahlen, durch ultraviolettes Licht, durch Radiumstrahlen sowie auch durch scherenden Druck ersetzt werden kann, ohne daß das Phänomen der Umkehrung durch eine nachfolgende gewöhnliche Lichtwirkung grundsätzlich geändert wird, so kann man auch diese Erscheinungen als Clayden-Effekt im weiteren Sinne bezeichnen. Alle die genannten besonderen Energiearten sind ohne Anwendung irgendwelcher chemischer Agenzien durch Licht entwickelbar und kennzeichnen sich dadurch als Folgen einer starken Zerstäubung des Bromsilbers, das infolge seiner Zersplitterung in kleinere Aggregate eine größere spezifische Oberfläche erlangt hat.

Die Entwicklung der latenten Bilder jener Energiearten durch Licht ist nun in weitgehendem Maße unabhängig von einer Vorbelichtung mit gewöhnlichem Lichte, und diese Unabhängigkeit zeigt sich in auffälliger Weise auch dann, wenn man die latenten Bilder des Clayden-Effektes und seiner Varianten in gewöhnlicher Weise entwickelt. Hierfür liefern bereits die Untersuchungen Villards⁷⁶⁾ hinreichendes Material. Villard läßt auf seine X-Strahlenbilder bei mehreren Versuchen so große Mengen Licht nachher einwirken, daß er es zweifellos mit bereits solarisierten Schichten zu tun gehabt hat, auch entwickelt er ohne Anstand die Bilder bei Licht und betont wiederholt, daß man die Lichtmenge ja nicht zu gering dosieren (sogar die Platte von beiden Seiten belichten) soll, während er hinwiederum

die Exposition in den Röntgenstrahlen nicht ungewöhnlich groß bemißt.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Wirkung der X-Strahlen von den gewöhnlichen photochemischen Vorgängen zeigt auch ein Versuch von P. H. Eykman⁷⁷), illustriert durch eine Röntgenaufnahme, die ein direktes Positiv zeigt. Die Platte wurde vorher längere Zeit dem Tageslichte ausgesetzt und nach der Aufnahme bei Tageslicht entwickelt. Diese Modifikation des Villardschen Versuches habe ich genauer studiert und gefunden, daß man sowohl vor wie nach der Röntgenbestrahlung die Platte bis zu mehreren Minuten dem vollen Tageslichte aussetzen kann, ohne daß die kurze, „normale“ Bestrahlung mit Röntgenstrahlen dadurch vernichtet würde. Es wurden auf diese Weise vielmehr stets deutliche positive Bilder erhalten. Die Platte (Schleußner Gelbetikett) wurde dem vollen Tageslichte 1 Minute lang ausgesetzt, dann 10 Sekunden den Röntgenstrahlen exponiert, darauf wiederum 1 Minute lang ins Tageslicht gehalten, und dann entwickelt. Es spielt dabei auch keine Rolle, ob man bei dem üblichen Dunkelkammerlichte oder bei gelbem oder selbst bei Glühlicht entwickelt⁷⁸). Wenn man bedenkt, daß die in beiden Fällen der Belichtung bis weit in das Gebiet der Solariation reichende photochemische Veränderung des Bromsilbers das Röntgenbild nicht zum Verschwinden bringt, das doch in chemischer Beziehung, d. h. was die Halogenabspaltung anlangt, gar nicht in Betracht kommen kann gegenüber den enormen chemischen Substanzänderungen, die das Bromsilber durch die beiden starken Belichtungen erfuhr, so gibt dies nach meiner Empfindung einen außerordentlich überzeugenden Beweis dafür, daß es sich bei der eigenartigen Veränderung durch die X-Strahlen um etwas ganz prinzipiell anderes als um eine bloße chemische Veränderung handeln muß.

Jene Modifikation des Villardschen Phänomens erhält man im Prinzip anscheinend mit allen hochempfindlichen Platten des Handels, wenigstens gaben mir 14 verschiedene Marken das Phänomen, wenn auch mit recht verschiedener Prägnanz des Bildes. Diapositivplatten geben diese Variation, d. h. die in das Gebiet der Solarisation ragenden Erscheinungen wenig oder gar nicht, indem bei solchen Schichten meist nur eine gleichmäßige Schwärzung der ganzen Platte eintrat.

Wie die Wirkung der Röntgenstrahlen, zeigt sich auch die der intermittierenden Belichtung beim Clayden-Effekt in enormem Maße unabhängig von starken Vor- und Nachbelichtungen, was schon F. W. Glew⁷⁹⁾ beschreibt. Glew wandte Belichtungen von 1 bis 5 Minuten in 1 m Entfernung von einem Auerbrenner an, ohne daß seine kurzen Funkenbelichtungen von diesen gewaltigen Lichtmengen verdeckt wurden. Auch dies fand ich bei zahlreichen Versuchen bestätigt und beobachtete, daß sich auch hierbei hochempfindliche, leicht solarisierende Platten am besten eignen. Auch die Wirkung des nur diffusen Funkenlichtes, sowie auch die der Becquerel-Strahlen (Radium-Bariumkarbonat, selbst Urannitrat hatte denselben Effekt!) verhält sich ganz ebenso. In allen Fällen erhielt ich auf hochempfindlichen Platten umgekehrte Bilder, selbst wenn ich bis zu 10 Minuten lang helles Tageslicht auf die Platte fallen ließ, nachdem die Bestrahlung mit jenen eigenartigen Energien stattgefunden hatte; auch übt eine vorherige lange Belichtung keinen im Prinzip schädigenden Einfluß auf das Phänomen aus.

Die umkehrende Wirkung des Lichtes auf das latente Röntgenstrahlenbild, beim Clayden-Effekt usw. mit nachfolgender Entwicklung ist meistens als eine Verringerung der Lichtempfindlichkeit durch jene intermittierenden Energien gedeutet worden. Villard hin-

gegen fast die umkehrende Wirkung als eine Vernichtung des ersten Eindruckes durch den zweiten auf, indem er aus der Ähnlichkeit mit dem Herschel-Effekt bei den S. 52 besprochenen Spektralversuchen ganz allgemein auf eine Wesensgleichheit zu schließen scheint. In der Tat liegen die Verhältnisse hier recht kompliziert, wie aus folgendem hervorgeht.

Bestrahlt man eine Platte zu einem Teil mit Röntgenstrahlen und läßt dann vom Schwellenwert ansteigend gradatim verschiedene Lichtmengen auf die ganze Schicht einwirken, so zeigt sich nach der Entwicklung, daß erst bei einer bestimmten Lichtmenge der Umschlag vom Negativ ins Positiv erfolgt. Es geht daraus hervor, daß es sich nicht um eine einfache Verringerung der Empfindlichkeit der Platte durch die Röntgenstrahlenenergie handeln kann. Vergleicht man die Skalen der Schwärzungen indessen mit der nur von der Röntgenstrahlenenergie veränderten Schicht, so sieht man ebenso überzeugend, daß auch keine Verringerung oder gar Vernichtung der Röntgenstrahlenwirkung durch die Belichtung stattgefunden haben kann.

Die Erscheinung, daß erst bei einer bestimmten Lichtmenge die Umkehrung erfolgt, findet sich wieder bei den Woodschen Versuchen, auch konstatierte B. Walter⁸⁰⁾ beim Clayden-Effekt analoge Verhältnisse. Endlich fand ich (bei Versuchen im Scheiner-Sensitometer), daß auch die Wirkung des scherenden Druckes erst bei einer bestimmten Lichtmenge sich als „Umkehrung“ äußert. Der Einfluß der physikalischen Veränderungen des Bromsilbers auf den Entwicklungsvorgang ist also ziemlich verwickelt, was aber eigentlich nicht überraschen kann, wenn man sich vergegenwärtigt, inwiefern hier wesentlich andere Verhältnisse vorliegen als bei den gewöhnlichen Umkehrungserscheinungen. Durch die Zerstäubung wird ein Bromsilber gebildet,

welches zweifellos eine geringere Korngröße und damit eine größere spezifische Oberfläche, wahrscheinlich eine ganz andere Struktur und sicherlich eine beträchtlich andere Schwärzungskurve haben wird als das ursprüngliche. Auf den Bildern, die bei der Entwicklung des Clayden-Effektes in die Erscheinung treten, haben wir nun aber ja stets mit zwei verschiedenen Bildern zu tun, nämlich 1) mit demjenigen, das allein durch gewöhnliches Licht entstand und 2) demjenigen, das sich aus der Wirkung der Nachbelichtung auf die zerstäubten Bildteile ergibt. Erst die Differenz dieser beiden Bilder ist das, was wir als Clayden-Effekt bezeichnen. Nun können Bromsilberkörner verschiedener Struktur eine total verschiedene Schwärzungskurve liefern, was sich z. B. in ganz besonders auffallender Weise auf meinen Platten aus peptisiertem Bromsilbergel⁸¹⁾ und den von E. Stenger⁸²⁾ hierzu gemessenen Schwärzungskurven im Vergleich zu der gewöhnlicher Handelsplatten zeigt. Zumal der Eintritt der Solarisation ist in ganz erheblichem Maße an die Kornstruktur gebunden und gerade in diesem Gebiete zeigen sich auch die Unterschiede in den beiden Schwärzungskurven, die den Clayden-Effekt im Stadium einer vorgerückteren Belichtung zusammen ausmachen. Diese Verhältnisse habe ich in einer ausführlichen Abhandlung⁸³⁾ beschrieben. Es ergab sich hier, daß bei den durch Röntgen- und Radiumstrahlen oder auch Funkenlicht veränderten Schichten viel leichter die Solarisation auftritt als auf den ursprünglichen Schichten nach einer bloßen Vorbestrahlung mit gewöhnlichem Lichte, so daß die Differenz zweier solcher Bilder auf einer Platte nebeneinander ziemlich groß wird und damit die Ursache zu recht kontrastreichen Bildern geben kann. Auch durch das Verhalten von Halogenabsorptionsmitteln zeigen sich die in einem nicht allzu frühen Stadium der Belichtung in die Erscheinung

tretenden Clayden-Effekte als die Folgen einer modifizierten Solarisation. Die voneinander abweichenden Schwärzungskurven der beiden Bilder des Clayden-Effektes und seiner Varianten in einem weiter fortgeschrittenen Belichtungsstadium lassen es nun ohne Schwierigkeit verständlich erscheinen, daß auch schon in einem früheren Stadium der Gesamtbestrahlung die Unterschiede in der Gradation der Bilder sich bemerkbar machen und damit den sich als solarisationsartige Umkehrung äußernden Clayden-Effekt schon bei sehr kurzen Belichtungen liefern können.

Literaturnachweis und Anmerkungen.

1. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 120.
2. Prometheus 1892, S. 398; zitiert nach Eders Jahrbuch f. 1893, S. 369.
3. Comptes rendus, Bd. IX, S. 376.
4. Poggend. Ann., Bd. 143, S. 439 (1871).
5. Siehe z. B. Robert Hunt, Researches on Light (London 1854); Edm. Becquerel, La Lumière (Paris 1868).
6. Wiedem. Ann., Bd. 55, S. 240 (1895).
7. Archiv f. wiss. Photogr., Bd. I, S. 40.
8. Ann. d. Physik, Bd. 47, S. 443 (1889).
9. Eders Handb. d. Photogr., Bd. II, S. 112 (1898).
10. Eders Jahrb. f. 1895, S. 201.
11. Kolloid-Zeitschr., Bd. VI, S. 129.
12. C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910, Verl. v. Th. Steinkopff.
13. Eders Jahrb. f. 1909, S. 153.
14. Photogr. Wochenbl. 1910, S. 121.
15. Ann. d. Physik, 4. Folge, Bd. XII, S. 413 (1903).
16. M. P. Villard, Les Rayons X et la Photographie. Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale (Paris 1900);
Le Role des diverses Radiations en Photogr. (Paris 1899);
Les Actions chimiques des diverses Radiations (Paris 1900).
17. Physikal. Zeitschr., 4. Jahrg. Nr. 30, S. 866.
18. Archiv f. wiss. Photogr., Bd. I, S. 241.
19. Photogr. Korresp. 1909, S. 397, 415, 526; 1910, S. 22.
20. Kolloid-Zeitschr., Bd. VII, S. 99; Photogr. Korresp. 1910, S. 337. Phot. Korr. 1911, S. 33, 270, 352; Kolloid-Zeitschr., Bd. VIII, S. 240.
21. Photogr. Korresp. 1910, S. 374.
22. Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., Dresden 1908, S. 82.
23. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr., Bd. XIII, S. 89.

24. Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908, S. 108; ferner S. 96, 102, 126 u. 142.
25. Poggend. Ann., Bd. 56, S. 210 (1842).
26. Photographic Journal, Bd. 34 Nr. 11, S. 197.
27. H. W. Vogel, Photochemie, 5. Aufl. herausgeg. von E. König, Berlin 1906, S. 23.
28. Hardwich, Manuel of Photogr. Chemistry, London 1861, S. 42.
29. Choiselat und Ratel nach Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 270.
30. Archiv f. wiss. Photogr., Bd. II, S. 41. Für die Frage nach der Natur des latenten Bildes haben meines Erachtens diese Potenzialmessungen nur eine geringe Bedeutung. Luther findet, „daß die Grenze des latenten und sichtbaren Eindruckes nur um 1 bis 2 Photometernummern verschieden sei“, daß „der Unterschied zwischen der Grenze des sichtbaren und latenten Bildes mithin von ungefähr derselben Größenordnung ist wie die übrigen Fehler“. Luther nimmt daher das Fehlen einer sichtbaren Änderung als Zeichen für das Nichteintreten einer chemischen Reaktion an. S. 49 l. c. wird ferner festgestellt, „daß zum Zerstören des latenten Bildes ein ebenso starkes Oxydationsmittel erforderlich ist wie zum Zerstören des sichtbaren, so daß also wahrscheinlich das latente Bild und das sichtbare — wenigstens bei Abwesenheit organischer Bindemittel — aus derselben chemischen Verbindung bestehen.“ Luther hat übrigens selbst schon damals (1900, l. c. S. 63) die Frage als eine noch „durchaus offene, noch nicht definitiv erledigte“ erklärt und erwähnt, daß neuere Versuche teils für, teils gegen die Existenz von Subhaloiden sprechen. In einem vor kurzem gehaltenen Vortrag (Photogr. Rundschau 1910, S. 221) hat Luther sich über den gegenwärtigen Stand der Frage nach der Natur des latenten Bildes geäußert und einige der alten Argumentationen, die für die Subhaloidtheorie angeführt zu werden pflegen, zum Teil selbst anscheinend nicht mehr für beweiskräftig gehalten. — Es ist ja selbstverständlich, daß die minimale chemische Substanzänderung, die für die Entstehung eines noch latenten Bildes ausreichend ist, auf jenem Wege der Potenzialmessung nicht erbracht werden und daß das direkt sichtbare Bild nicht mit dem latenten identifiziert werden

- kann. Luther weist in dem zitierten Vortrage übrigens auch auf die Unzulässigkeit der Übertragung der Gesetze der homogenen Kinetik auf heterogene Vorgänge hin. Vergl. hierzu auch die während der Drucklegung dieses Buches erschienenen interessanten Studien über die Photohaloide von W. Reinders, Chemisch Weekblad 1910, Nr. 46 und 48; 1911, Nr. 15.
31. Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd. 61, S. 54 (1909). Vergl. hierzu W. Reinders, Chemisch Weekblad 1910, Nr. 48.
 32. Koningl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1909, S. 724.
 33. Archiv f. wiss. Photogr., Bd. I, S. 16.
 34. Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien; math. - naturw. Kl., Bd. 114, Abt. IIa (1905).
 35. Kolloid-Zeitschr., Bd. VI, S. 136; vergl. dazu auch meine Abhandlung Kolloid-Zeitschr., Bd. VII, S. 304.
 36. Kolloid-Zeitschr., Bd. VIII, S. 42.
 37. Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908.
 38. R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905, II. Teil, S. 69. Es sei hier die historische Bemerkung eingefügt, daß die Adsorptionstheorie des latenten Bildes schon 1857 von Guthrie und Draper vorgeahnt wurde. Diese Forscher äußerten schon die Ansicht, daß durch Belichtung der Silberhaloide Silber entstände, das sich aber in einem gewissen passiven Zustande befände, weshalb es nicht von Salpetersäure gelöst werde. (Heyer, Unters. über d. hypothet. Silbersubchlorid, Leipzig 1902, S. 14.)
 39. P. P. von Weimarn, Kolloid-Zeitschr., Bd. V, S. 66. W. Reinders, Chemisch Weekblad 1910, Nr. 46 und 48; 1911, Nr. 15. Siehe auch meine Bestätigungen der Reindersschen Versuche, Phot. Korr. 1911, S. 311 und 355.
 40. loc. cit., S. 270.
 41. Kolloid-Zeitschr., Bd. IV, S. 169; Wo. Ostwald, Grundr. d. Kolloidchemie, Dresden 1909, S. 223.
 42. Photogr. Korresp. 1909, S. 279.
 43. Literatur und Details dieser Untersuchungen Phot. Korresp. 1909, S. 493.
 44. Vergl. meine Abhandlung im Atelier d. Photographen 1909, Heft 11.
 45. Kolloid-Zeitschr., Bd. VI, S. 3 (1910); Verh. d. Deutsch. Physikal. Ges., XII. Jahrg., S. 1 bis 42 (1910).

46. Eders Jahrb. f. 1903, S. 23.
47. Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. LIV, S. 341 (1906).
48. Eders Handb., Bd. III, 5. Aufl., II. Teil, S. 827.
49. Phot. Korresp. 1910, S. 443.
50. Phot. Korresp. 1910, S. 445.
51. Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 49 u. f.
Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., Dresden 1908,
Tafel I und II.
52. Der mehrfach ausgesprochenen Annahme, daß bei der
gewöhnlichen Entwicklung kleinere Körner das „Nähr-
material“ für die größeren liefern sollen, kann ich auf
Grund experimenteller Untersuchungen, die gelegentlich
veröffentlicht werden sollen, nicht beistimmen.
53. Phot. Korr. 1909, S. 269, 339, 579; Phot. Wochenbl. 1909,
S. 303.
54. Journal de Physique 1907, S. 369, 445.
55. Compt. rend., Bd. 142, S. 1407.
56. Max Volmer, Photogr. Umkehrungserscheinungen, Inaug.-
Diss., Leipzig 1910, S. 9.
57. Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, S. 106 u. f.
58. Phot. Wochenbl. 1909, S. 303.
59. Die Platten wurden natürlich vor der Entwicklung gründ-
lich gewaschen.
60. Phot. Korr. 1910, S. 22.
61. Eders Handb., 2. Aufl. 1891, II. Heft, S. 264.
62. Photogr. Korresp. 1903, S. 459; ausführlicher in Eder und
Valenta, Beitr. z. Photochem. und Spektralanalyse, Wien
1904, II, S. 174.
63. Die Literatur habe ich zusammengestellt Photogr. Korresp.
1909, S. 582.
64. Photogr. Korresp. 1909, S. 279; vergl. auch meine Arbeit:
„Das Silber als Farbstoff“, Kolloid-Zeitschr., Bd. VIII, S. 42.
65. Die durch Anfärbung des Bromsilbers mit kolloidem Silber
hergestellte Photobromidgelatine ist in dieser Beziehung
besonders lehrreich. Wie aus Eders Spektralaufnahmen
auf meinen Photobromidplatten (Photogr. Korresp. 1909,
S. 346) hervorgeht, geben diese Schichten von Blau bis
ins Rot kontinuierlich ein umgekehrtes Bild, ohne
daß vorher irgend eine Schwärzungszunahme zu kon-
statieren wäre.
66. Vergl. meine Abhandlung Phot. Korr. 1909, S. 579.
67. Photogr. Wochenbl. 1909, S. 303.

Lüppo-Cramer, Das latente Bild.

68. Phot. Korr. 1910, S. 181.
69. Phot. Korr. 1909, S. 339.
70. Compt. rend., Bd. CXLVI, S. 1022 (1908).
71. a. a. O. (Anm. 56), S. 30.
72. Siehe Phot. Korr. 1906, S. 440. Auch meine Spektralaufnahmen (ohne Rotfilter!) auf Platten, die mit Röntgenstrahlen vorbestrahlt waren (Phot. Korr. 1909, S. 343; besser reproduziert in Proceedings of the Seventh International Congress of Applied Chemistry, London 1909, Sektion IX), zeigen deutlich, daß die Solarisation selbst in diesem Falle weit eher im Blau erfolgt als im weniger brechbaren Teil des Spektrums.
73. Journ. of Physical Chemistry, Bd. XIV, S. 303 (1910).
74. Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, S. 141.
75. Lüppo-Cramer, „Die Röntgenographie in ihrem fotogr. Teil“, Halle 1909, Verlag von Wilhelm Knapp.
76. M. P. Villard, Les Rayons X et la Photogr. (vergl. Anm. 16), S. 12.
77. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr., Bd. XIII, S. 300.
78. Über die hierher gehörigen Versuche von Nipher vergl. meine Abhandlung Phot. Korr. 1910, S. 130.
79. Eders Jahrb. f. 1900, S. 365.
80. Ann. d. Physik, IV. Folge, Bd. XXVII, S. 93 (1908).
81. Phot. Korr. 1910, S. 443.
82. Phot. Korr. 1910, S. 445.
83. Phot. Korr. 1910, S. 181.

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

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

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

54. Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren. Von Dr. E. Sedlaczek. Mk. 4.—.
55. Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten. Von Ernst Kempke. 2. Auflage. Mk. 1,20.
56. Das Arbeiten mit modernen Flachfilmpackungen. Von G. Mercator. Mit 8 Abbildungen. Mk. 1,—.
57. Das photographische Urheberrecht nach dem Gesetze vom 9. Januar 1907. Von Fritz Hansen. Mk. 2,40.
58. Photographische Probleme. Von Dr. Lüppo-Cramer. Mit 25 Photogrammen. Mk. 7,50.
59. Das Kopieren bei elektrischem Licht. Von A. Freiherrn von Hübl. Preis Mk. 1,80.
60. Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochromplatten. Von A. Freiherrn von Hübl. 2. Aufl. Preis Mk. 2,—.
61. Photographisches Lexikon. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mk. 4,50.
62. Die Photographie in den Tropen mit den Trockenplatten. Von Alfr. Saal. Preis Mk. 3,60.
63. Moderne photographische Kopierverfahren. Ozobromprozess und Bromsilberpigmentpapier; Oeldruck und Bromöldruck; Kattotypie; Pigmentgravüre. Von Dr. Erich Stenger. Mk. 2.
64. Die Panoramenapparate in ihren Vorzügen und Mängeln, sowie ihre Verwendung in der Praxis. Von Prof. Dr. F. Stolze. Preis Mk. 3,—.
65. Allgemeine Aesthetik der photographischen Kunst auf psychologischer Grundlage. Von Dr. phil. W. Warstat. Preis Mk. 3,—.
66. Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand. Von Prof. Dr. R. Luther. Preis Mk. 1,—.
67. Die Röntgenographie in ihrem photographischen Teil. Von Dr. Lüppo-Cramer. Mit einer Tafel in Farbendruck und 13 Abbildungen. Preis Mk. 4,20.
68. Photographische Aufnahmen vom Ballon aus. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Mietho. Mit einer Dreifarbenaufnahme. Preis Mk. 2,50.
69. Die Standentwicklung und ihre Abarten für den Amateur- und Fachphotographen. Von Hans Schmidt. Preis Mk. 2,40.
70. Die Praxis der Helmphotographen. Von Artur Rauff. Preis Mk. 1,80.
71. Die Spiegelreflexkamera, ihr Wesen und ihre Konstruktion. Von Anton Mayer. Preis Mk. 2,40.
72. Vorträge, gehalten auf dem Internat. Kongress für angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik, Dresden, 11.—15. Juli 1909. Im Auftrage des Arbeitsausschusses herausgegeben von R. Luther und H. Weisz. Preis Mk. 6,—.
73. Der Oeldruck. Von Dr. Franz Fuhrmann. Preis Mk. 2,80.
74. Die photographischen Lichtfilter. Von A. Freiherrn von Hübl. Preis Mk. 4,50.
75. Das Photographieren mit Blitzlicht. Von Hans Schmidt. Preis Mk. 3,60.
76. Die Photogrammetrie bei kriminalistischen Tatbestandsaufnahmen. Von Dr. Franz Eichberg. Preis Mk. 3,—.
77. Das Ausbleichverfahren (Farbenanpassungsverfahren). Von Dr. Fritz Limmer. Preis Mk. 6,—.

ARNO PABST
Buchbinderei * Kartonnagen
Dresden-N., Königstraße 6

Arch. plast. 2591 P

SLUB DRESDEN



3 2853042

