Ein neues Verfahren zum Verstärken und Tonen von Photographien.

Von Gymnasiallehrer Albert Neugschwender.

PROGRAMM

des

Königl. Humanistischen Gymnasiums Lohr a. M.

für das

Schuljahr 1909/10.

Druck von J. M. Richter's Königl. bayer. Hofbuchdruckerei, Würzburg.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Ein neues Verfahren zum Verstärken und Tonen von Photographien.

Von Gymnasiallehrer Albert Neugschwender.

PROGRAMM

des

Kgl. Humanistischen Gymnasiums Lohr a. M.

für das

Schuljahr 1909/10.

Bibliothek des Städt. Gymnasiums * Düsseldorf *

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

UNIVERSITÄTS- UND LANDESBIBLIOTHEK DÜSSELDORF

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Ein neues Verfahren
zum
Verstärken und Tonen von Photographien.

Bei Experimenten auf dem Gebiete der Farbenphotographie, die allerdings nach dem Bekanntwerden der Lumièreschen Erfindung nicht mehr weiter verfolgt wurden, machte der Verfasser vorliegender Abhandlung eine Beobachtung, die einer näheren Untersuchung wert zu sein schien.

Es war ein photographisches Negativ mittels einer Lösung von rotem Blutlaugensalz gebleicht, hierauf mit einer Lösung von Zinnchlorür behandelt und dann mit Salmiakgeist übergossen worden. Dabei nahmen die Stellen des Negativs, welche ursprünglich schwarz waren, eine kräftig braune Färbung an, gleichzeitig wurden auf der Platte Einzelheiten bemerkbar, von denen vorher keine Spur zu sehen war; das Negativ war also kräftig verstärkt worden. Wurde eine auf Bromsilbergelatinepapier hergestellte Photographie ebenso behandelt, so nahm das Bild einen tiefbraunen Ton an.

Es wurde nun eine Reihe von Experimenten über die physikalische und chemische Beschaffenheit dieser Braunfärbung sowie über deren Verwendbarkeit für photographische Zwecke angestellt.

Zunächst wurde die braune Substanz in freiem Zustande, also unabhängig von der Einbettung in Gelatine, dargestellt und zwar wurden anfangs genau dieselben Operationen vorgenommen, die zur Silberschicht des photographischen Negativs und zur braunen Substanz führen. Nachdem mittels Silbernitrat und Bromkalium Bromsilber hergestellt war, wurde dasselbe nach dem Auswaschen kräftig belichtet, mit Hydrochinon+Soda zu grauem Silberpulver reduziert und dann mit rotem Blutlaugensalz behandelt. Dabei entstand weisses Ferrozyansilber. Dies wurde mit einer Lösung von Zinnchlorür übergossen und hierauf etwas Ammoniakflüssigkeit hinzugegeben. Dabei ergab sich sofort eine tiefbraune Flüssigkeit. Später wurde das Ferrozyansilber ausschliesslich aus Silber-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

nitrat und Ferrozyankalium hergestellt. Dabei zeigte sich, dass es nötig ist mit überschüssigem Silbernitrat zu arbeiten, weil bei überschüssigem Ferrozyankalium das Ferrozyansilber sich nicht als flockiger Niederschlag absetzt, sondern in der Flüssigkeit suspendiert bleibt und auch bei langem Stehenlassen und beim Erwärmen nicht ausfällt. Verfolgt man die Entstehung der braunen Flüssigkeit genauer, so sieht man, dass die mit Zinnchlorürlösung übergossenen weissen Flocken von Ferrozyansilber beim Zusetzen von Ammoniak zunächst braun werden und dann sich zum Teil mit brauner Farbe lösen. Aus dieser Lösung setzt sich nach einiger Zeit ein dichter brauner Niederschlag ab, während die überstehende braune Flüssigkeit mit der Zeit heller wird, manchmal auch ihre Farbe vollständig verliert und bläulichweiss opaleszierend wird. Die braune Flüssigkeit besitzt grünen Oberflächenschimmer, der meist nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit bemerkbar ist. Besonders lang hält sich die braune Farbe, wenn bei der Herstellung nicht eine klare Lösung von Zinnchlorür, sondern eine solche mit freischwebenden, ungelösten Teilchen verwendet wird. Trennt man den Niederschlag von der braunen Flüssigkeit und übergiesst ihn mit verdünnter Salzsäure, so wird er heller braun bis gelb ohne sich zu lösen. Erst wenn man sehr viel konzentrierte Säure verwendet, erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die allmählich grün, dann blau wird. Versetzt man die abgegossene braune Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure, so bilden sich rasch rostbraune Flocken, während die Flüssigkeit farblos wird. Denselben Vorgang bewirkten auch andere Säuren sowie Salmiak (Chlorammonium), letzteres erst nach längerer Zeit.

Da nun die braune Substanz weder in Salpetersäure sich löst noch mit Salzsäure einen Niederschlag von weissem Chlorsilber bildet, kann sie kein Silberoxyd sein, wie man zunächst wegen der braunen Farbe annehmen könnte.

Nun aber gibt es einen eigentümlichen Zustand der Materie, in welchem sich die verschiedensten Stoffe Säuren und Salzen gegenüber ebenso verhalten wie die fragliche braune Flüssigkeit.

*) Es war der englische Forscher Graham, welcher bei seinen Untersuchungen über die Diffusion gelöster Körper durch tierische Membranen fand, dass gewisse Lösungen den gelösten Körper sehr rasch in reines Wasser diffundieren lassen, andere jedoch hiezu sehr lange Zeit brauchen oder gar keine Diffusion zeigen. Während

*) Zum Teil nach Dr. A. Müller „Die Theorie der Kolloide“ und Lottermoser „Über anorganische Kolloide“.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

nun der erstbezeichneten Gruppe Lösungen solcher Körper angehören, die in krystallinischer Form bekannt sind, zählen zur Gruppe der langsam diffundierbaren nur Lösungen amorpher Körper. Graham teilte demnach sämtliche löslichen Körper in die rasch diffundierenden Krystalloide und die langsam diffundierenden Kolloide, letztere so genannt nach ihrem typischen Vertreter, dem Leim (griech. kolla). Manche wasserunlöslichen Körper, wie Kieselsäure, Ferrihydrat, Arsentrisulfid, scheinen nun unter bestimmten Verhältnissen sich im Wasser zu lösen — eine Erscheinung, die schon längere Zeit bekannt ist. Derartige Lösungen erweisen sich bei der Prüfung auf ihre Diffusionsfähigkeit als kolloide Lösungen.

Für kolloide Lösungen ist ferner charakteristisch, dass sie eine sehr grosse Unempfindlichkeit gegen chemische Reagentien zeigen, sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen und durch Zusatz von Elektrolyten, Säuren wie Salzen, den gelösten Körper in unlöslicher Form ausscheiden. Graham bezeichnete die kolloide Auflösung selbst als Sol (solutio), und zwar als Hydrosol, wenn die lösende Flüssigkeit Wasser ist, den sich ausscheidenden unlöslichen Körper nannte er Gel, nach dem Wort Gelatine. Den Vorgang der Ausflockung nennt man auch Koagulation. Manchmal gelingt es aus dem Hydrosol einen festen Körper herzustellen, der mit Wasser wieder Hydrosol bildet; einen solchen festen Körper nennt man dann festes Hydrosol. Auch gibt es Mittel um Hydrogele in den löslichen Zustand überzuführen. Eine derartige Umwandlung nennt man nach Graham Peptisierung (von peptein verdauen).

Die Herstellung der kolloiden Lösungen geschieht entweder dadurch, dass man von wässerigen Lösungen ausgeht, diese dann meist mit reduzierenden oder oxydierenden Substanzen behandelt, oder dass man den betreffenden Körper, der in kolloide Lösung gebracht werden soll, als Kathode eines Lichtbogens unter Wasser verwendet und dabei elektrisch zerstäubt.

Betrachtet man nun eine derartige Lösung mit freiem Auge, so scheint sie vollkommen homogen zu sein. Selbst unter dem Mikroskop zeigen sich keine heterogenen Bestandteile. Erst mit dem Ultramikroskop sind Teilchen von minimaler Grösse erkennbar. Nach Bredigs Angaben haben diese bei einer kolloiden Silberlösung einen Durchmesser von $38 \cdot 10^{-7}$ cm, bei kolloidem Gold $49—52 \cdot 10^{-7}$ cm, bei Platin $48 \cdot 10^{-7}$ cm. Dabei zeigt sich, dass diese suspendierten Teilchen in beständig vibrierender Bewegung sich befinden, welche beim Zusetzen eines Elektrolyten aufhört.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Nimmt man nun an, dass diese Wimmelbewegung die Ursache des Schwebens der suspendierten Teilchen ist, so ist es erklärlich, dass diese auf Zusatz eines Elektrolyten der Schwerkraft folgend zu Boden sinken.

Was nun die grosse Trägheit kolloider Lösungen gegen chemische Reagentien betrifft, so wird sie mit der enormen Oberflächenvergrösserung der in feinstem Verteilungszustand befindlichen Substanz in Beziehung stehen. Denn es ist eine bekannte Erscheinung, dass chemische Vorgänge an der Berührungsstelle von Flüssigkeit und festem Körper viel langsamer vor sich gehen als im Innern der Flüssigkeit.

Unter den zahlreichen bis jetzt dargestellten Kolloiden interessiert an dieser Stelle vor allem das kolloide Silber. Dies wurde zuerst hergestellt von dem amerikanischen Forscher Carey Lea (1889). Eine seiner Methoden besteht darin, dass ein wasserlösliches Silbersalz, z. B. Silbernitat, mit einer alkalischen Lösung eines Ferrozyannatrium-Doppelsalzes einer organischen Säure versetzt wird. So erhält man beim Versetzen von 200 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung mit einem Gemisch von 200 ccm einer 30%igen Eisenvitriollösung und 250 ccm einer 40%igen Natriumzitratlösung, welches durch 50 ccm einer 10%igen Sodalösung alkalisch gemacht wurde, einen blaulilafarbenen Niederschlag, der sich langsam absetzt und nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit sich in reinem Wasser mit tiefblutroter Farbe löst. Versetzt man diese rote Flüssigkeit mit etwas Salpeter- oder Salzsäure, so bilden sich rasch purpurbraune Flocken, das Silberhydrogel. Verwendet man viel Salpetersäure, so bildet sich zunächst das Gel, dann geht dasselbe nach längerer Zeit unter Gasentwicklung in Lösung. Uebergiesst man das Gel mit Ammoniakflüssigkeit, so wird es peptisiert und liefert ein braunes oder gelbes Hydrosol.

Reduziert man Silbernitrat mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür, so entsteht eine rotbraune Flüssigkeit, die nach Lottermoser aus einem Gemisch von kolloidem Silber und kolloider Zinnsäure besteht und von ihm Silberpurpur genannt wurde. Die kolloide Zinnsäure selbst ist eine farblose Flüssigkeit, die durch Säuren, ausser Salpetersäure, in das Hydrogel übergeführt wird, das durch Ammoniak peptisiert werden kann.

Aus dem Vergleich des eingangs beschriebenen Verhaltens der aus Ferrozyansilber, Zinnchlorür und Ammoniak hergestellten braunen Substanz mit den Eigenschaften der kolloiden Lösungen im allgemeinen und denen des Silberpurpurs im besonderen darf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

geschlossen werden, dass es sich auch in diesem Falle im wesentlichen um ein Gemisch von kolloidem Silber und kolloider Zinnsäure handelt.

Dass eine kolloide Lösung vorliegt, ergibt sich abgesehen von der Koagulation durch Säuren auch daraus, dass sich aus der braunen Flüssigkeit beim Erhitzen bis zur Siedetemperatur braune Flocken abscheiden, ferner auch aus folgendem Versuch.

100 ccm der braunen Flüssigkeit wurden in einen kleinen, unten durch ein Pergamentpapier verschlossenen Tonzylinder gegossen und der Zylinder in ein Gefäss mit reinem Wasser gestellt. Nach Verlauf von 24 Stunden zeigte die Flüssigkeit im äusseren Gefäss nur eine schwach gelbliche Färbung. Auf Zusatz von Salzsäure entstand keine Flockenbildung. Mit Eisenchlorid ergab sich Berlinerblau, ein Zeichen, dass ein Salz der Ferrozyanwasserstoffsäure hierüber diffundiert war. Die Flüssigkeit im Tonzylinder war schwach grünlich blau opalisierend geworden, am Boden befand sich ein grünbrauner Niederschlag. Die braune Flüssigkeit im Tonzylinder hatte sich also zum Teil koaguliert ohne die Membrane durchdringen zu können.

Um nun die chemische Zusammensetzung der ursprünglichen Flüssigkeit sicherstellen zu können wurden 10 ccm mit 5 ccm konzentrierter Zyankaliumlösung versetzt. Dabei nahm die Flüssigkeit zunächst eine leuchtend braunrote Farbe an, dann bildete sich eine violette Trübung, die allmählich grün wurde und sich schliesslich mit gelber Farbe löste. Mit der Zeit wurde diese gelbe Flüssigkeit immer heller, nach einer halben Stunde war die gelbe Farbe vollständig verschwunden. Aus dieser farblosen Flüssigkeit schieden sich nach einer weiteren halben Stunde weisse Flocken ab, die sich am Boden sammelten. Nach 3 Stunden war die Sedimentation beendigt. Die vom Niederschlag abgegossene klare Flüssigkeit wurde elektrolysiert. Als Anode diente ein Kohlenstab, als Kathode ein Kupferblech, als Stromquelle ein Chromsäureelement. Sofort nach Stromschluss überzog sich die Kathode mit einer glänzenden Schicht von metallischem Silber. Das Zyankalium hatte somit das braune Kolloid erst koaguliert, dann aufgelöst. Die Lösung bestand aus Silberzyankalium, das braune Kolloid war somit kolloides Silber. Der sorgfältig gewaschene weisse Niederschlag löste sich in verdünnter Salzsäure. Schwefelwasserstoff fällte aus dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der in Kalilauge löslich war und durch weiteren Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden wurde. Der gelbe Niederschlag war also Zinnsulfid, der weisse Zinnsäure.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Lässt man das mit Salzsäure gebildete rostbraune Gel längere Zeit samt der überstehenden Säure stehen, so wird es bläulich, auch setzt sich am Glas ein ultramarinblauer Anflug an. Die blaue Substanz löst sich in Ammoniak mit schwach bräunlicher Farbe. Jedenfalls handelt es sich dabei um ein bei der Wechselzersetzung der drei Substanzen gebildetes Salz der Ferrozyanwasserstoffsäure, das bei der Gelbildung mitgerissen wurde und dem Gel als Adsorptionsverbindung mit grosser Zähigkeit anhaftete, bis die starke Säure es zersetzte und die Ferrozyanwasserstoffsäure zur Ausscheidung brachte, die anfangs weiss ist, dann blau wird und in Alkalien sich löst.

Nach diesen Untersuchungen über die Natur und chemische Zusammensetzung der braunen Flüssigkeit wurde der ursprüngliche Versuch noch in verschiedener Weise abgeändert. Und zwar wurden:

1. statt Ammoniak auch andere Alkalien zur Anwendung gebracht,
2. statt Zinnchlorür andere Zinnsalze,
3. statt Zinnverbindungen andere Reduktionsmittel,
4. statt Ferrozyansilber andere amorphe Silberverbindungen als Ausgangsmaterial in Betracht gezogen.

ad 1) Uebergiesst man Ferrozyansilber mit einer klaren Lösung von Zinnchlorür und gibt dazu konzentrierte Sodalösung, so entsteht ebenfalls sofort eine tiefbraune Flüssigkeit, aus der sich rasch schokoladebraune Flocken absetzen, während eine vollständig klare Flüssigkeit zurückbleibt. Wird statt klarer Lösung von Zinnchlorür eine solche verwendet, die noch ungelöste Teilchen suspendiert enthält, so bleibt die Flüssigkeit braun, auch nachdem sich bereits eine kräftige Sedimentation gebildet hat. Um zu finden, ob die schokoladebraunen Flocken ein festes Hydrosol oder ein Hydrogel seien, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und durch reines Wasser ersetzt, dabei trat keine Auflösung ein, das Wasser blieb farblos, auch bei der Verwendung von destilliertem Wasser. Der Niederschlag war also ein Hydrogel. Uebergiesst man ihn mit starker Ammoniakflüssigkeit, so löst er sich mit brauner Farbe. Soda und Kalilauge sind ohne Wirkung. Uebergiesst man das dunkelbraune Hydrogel mit Salzsäure, so nimmt es eine rostbraune Farbe an ohne sich zu lösen. Wäscht man diesen hellen braunen Niederschlag mit Wasser aus und übergiesst ihn mit Ammoniakflüssigkeit, so löst er sich rasch zu einer gelben Flüssigkeit, die nach einiger Zeit farblos wird. Solange die gelbe Farbe vorhanden ist, fällt Salzsäure einen gelben Nieder-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

schlag. Ist sie farblos geworden, bewirkt selbst eine sehr grosse Säuremenge keine Ausflockung mehr, das schokoladebraune Hydrogel erleidet somit beim Behandeln mit Salzsäure eine derartige Aenderung, dass es nachher von Ammoniak angegriffen und sein kolloider Zustand vollständig zerstört wird. Wiederholt man denselben Versuch mit einer photographischen Trockenplatte, so wird das rostbraune Hydrogel von Ammoniak dunkelbraun gefärbt, jedoch nicht gelöst. In diesem Falle scheint Gelatine als Schutzkolloid zu wirken.

Wird statt Soda eine Lösung von Aetzkali verwendet, so ergibt sich eine kaffeebraune Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von gleicher Farbe absetzt, der sich gegen Wasser, Ammoniak und Salzsäure ebenso verhält wie der mit Soda gebildete. Die braune Flüssigkeit ist längere Zeit haltbar und liefert mit Wasser verdünnt eine klare braune bis hellgelbe Flüssigkeit. Zusatz von Salzsäure oder Salmiaksalz liefert einen hellbraunen Niederschlag.

Um nun die Entstehung der von den drei Alkalien gebildeten Silberhydrogele unter Umständen verfolgen zu können, wie sie beim Verstärken von Photographien vorliegen, wurde eine Emulsion von Ferrozyansilber und etwas Zinnchlorür in Gelatine hergestellt, diese auf drei gleiche Reagenzgläser verteilt, so dass jedes Rohr zur Hälfte gefüllt war. Nach dem Erstarren der Gelatine wurde das 1. Rohr mit Ammoniakflüssigkeit, das 2. mit Soda-, das 3. mit Aetzkalilösung aufgefüllt. Dabei färbte sich die Berührungsstelle der Gelatine mit der Ammoniak- und der Sodaflüssigkeit zunächst grünlich, dann braun, Aetzkali liefert sofort kräftig braune Färbung. Die überstehenden Flüssigkeiten 1 und 2 blieben zunächst farblos, 3 nahm eine bräunliche Farbe an. Nach 24 Stunden war bei KOH und Ammoniak die ganze Gelatinemasse braun, bei Soda die Hälfte. Ammoniak und Soda waren farblos geblieben. Nach weiteren 24 Stunden hatte auch die Sodalösung die ganze Gelatinemasse braungefärbt. Ammoniak war braun geworden, die Sodalösung jedoch war farblos geblieben. Die Gelatine direkt unter dem Ammoniak war 1 cm tief farblos geworden, wohl deshalb, weil das darin zunächst eingebettete Gel in Lösung gegangen war. Die Gelatine unter Kalilauge war flockig zersetzt.

Fast noch augenfälliger ergaben sich die gleichen Resultate bei folgender Abänderung des Versuchs. Ein Stück Bromsilbergelatinepapier wurde gleichmässig stark belichtet, entwickelt, fixiert, mit rotem Blutlaugensalz gebleicht, in eine klare Lösung von Zinn-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

chlorür gelegt und in drei gleich grosse Streifen zerschnitten, jeder in ein Reagenzglas getan, dann in das 1. Ammoniakflüssigkeit, in das 2. kalt konzentrierte Sodalösung und in das 3. konzentrierte Aetzkalilösung gebracht. Soda gab sogleich schokoladebraune Schicht, farblose Papierrückseite und farblose Flüssigkeit; Ammoniak und Aetzkali gaben kaffeebraune Schicht, bräunlich gefärbte Rückseite und braune Flüssigkeit, Ammoniak war heller, Aetzkali dunkler braun. Auch nach 15 Minuten waren die Verhältnisse noch dieselben.

Wurde dieser Versuch insofern abgeändert, dass je zu 6 ccm der Alkalienlösungen 6 ccm konzentrierte Chlorammoniumlösung zugesetzt wurden, so zeigte sich im Unterschied von obigem Experiment, dass nach 15 Minuten auch die Ammoniakflüssigkeit noch farblos war, während die Aetzkalilösung nur eine schwach braune Färbung angenommen hatte. Das Papier zeigte allerdings bei beiden Flüssigkeiten eine bräunliche Färbung, die jedoch viel schwächer als im vorigen Fall war. Die Schichtseite des in der Sodalösung befindlichen Papiers war diesmal nicht schokolade-, sondern mehr kastanienbraun geworden.

Es liefern also die drei in Betracht gezogenen Alkalien mit Ferrozyansilber und Zinnchlorür braunes Silberhydrogel, das bei Verwendung von Soda am dunkelsten gefärbt ist. Während Soda keine Peptisierung des entstehenden Hydrogels bewirkt, bringt Ammoniak und Aetzkali das zunächst entstandene Hydrogel wieder zur teilweisen Lösung. Salzsäure und Chlorammonium fällen aus den dunkelbraunen Hydrosolen heller braune Gele. Dieselben entstehen auch beim Behandeln der dunkelbraunen Hydrogele mit den gleichen Reagenzien. Schwefelsäure und Salpetersäure liefern dunkle Gele, die durch Salzsäure heller werden.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden Zinnchlorür und Alkalien getrennt verwendet. Versetzt man nun eine Lösung von Zinnchlorür mit Sodalösung, so entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag von Stannohydroxyd, der sich in fixem Alkali, z. B. in Kalilauge, löst. Je nach der Menge der verwendeten Kalilauge entsteht eine opalisierende oder klare Lösung von Kalistannosat. Uebergiesst man damit Ferrozyansilber, so erhält man ebenfalls sofort braune Flocken und braune Flüssigkeit. Zusatz von Ammoniak oder Chlorammonium liefert helleres Braun.

ad 2. Um nun die Wirkung anderer Stannosalze untersuchen zu können wurde zunächst aus Zinnchlorür und Ammoniak Stannohydroxyd hergestellt, dieses nach mehrmaligem Absetzenlassen

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

und Wässern in salpetersaures, schwefelsaures, essigsaures und ameisensaures Stannosalz übergeführt. Als Alkali kam durchweg Ammoniak zur Verwendung. Dabei lieferte das Nitrat ein violettbraunes, die anderen Salze ein grünlichbraunes Hydrogel. Wurde das mit Zinnchlorür und Ammoniak hergestellte kaffeebraune Hydrogel mit den freien organischen Säuren übergossen, so nahm es einen heller braunen Ton an. Wurde jedoch in gleicher Weise gebräuntes Bromsilberpapier ebenso behandelt, so ergab sich selbst nach lang dauernder Einwirkung nur eine unbedeutende Aufhellung des Tones, während Salzsäure sofort Gelbfärbung hervorruft.

ad 3. Zu den Experimenten über die Wirkung anderer Reduktionsmittel als der Stannosalze wurde zunächst naszierender Wasserstoff in Betracht gezogen. Dabei wurde granuliertes Zink mit Kalilauge übergossen und nachdem die Gasentwicklung im Gange war, Ferrozyansilber zugegeben. Nach einiger Zeit nahmen die weissen Flocken eine blaugraue Färbung an. Beim Erwärmen entstand fein verteiltes graues Pulver von metallischem Silber Wurde jedoch zur heissen Flüssigkeit bei lebhafter Gasentwicklung in Wasser suspendiertes Ferrozyansilber gegossen, so nahmen die Flocken eine gelblichbraune Färbung an, wurden aber nach einigen Sekunden grau und lieferten ebenfalls fein verteiltes graues Silberpulver. Naszierender Wasserstoff aus saurer Lösung hatte gar keine Wirkung. Kolloides Silber entstand also nur in alkalischer heisser Lösung und da nur vorrübergehend.

Dagegen brachte Phosphor eine sehr energische Kolloidbildung hervor. Zur Verwendung kam eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff. Die ätherische Lösung gab beim Schütteln mit einer wässerigen Suspension erst hellgelbe dann rasch dunkelbraune Flocken, ebenso wirkte die Lösung in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungsmittel allein waren ohne Wirkung.

Schwefelwasserstoff lieferte ebenfalls rasch dunkelbraune Flocken und Flüssigkeit. Zusatz von Salzsäure lieferte ein violettgraues Hydrogel. In diesem Fall dürfte die braune Substanz kolloides Schwefelsilber sein. Schwefelwasserstoff führt auch das rostbraune Silberhydrogel in ein schokoladebraunes Gel über.

Von organischen Reduktionsmitteln brachte Formaldehyd und Ammoniak erst in der Wärme eine braune Trübung, Alkohol und Kalilauge nur einen grauen pulverigen Niederschlag hervor. Hydrochinon und Sulfit (schwefligsaures Natron) lieferte bei gewöhnlicher Temperatur gelbe Flocken, beim Erhitzen ein graues Pulver.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Ebenso verhält sich Glycin und Sulfit. Auch Glycin allein lieferte gelbe Flocken, Sodazusatz nach kurzer Zeit graues Pulver. Aehnlich wirkte Pyral und Metol mit Sulfit. Ein mit rotem Blutlaugensalz gebleichtes Negativ lieferte mit diesen Substanzen allein und auch nach Zusatz von Sulfit keine Bräunung, erst auf weiteren Zusatz von Sodalösung entstand vorübergehend Braunfärbung, die bald in Schwarz überging.

Abgesehen von Phosphor und Schwefelwasserstoff lieferten somit die verwendeten Reduktionsmittel teils kein teils nur vorübergehend braunes Kolloid.

ad 4. Schliesslich wurden noch andere amorphe Silberverbindungen der Einwirkung von Zinnchlorür und Ammoniak unterworfen. Dabei ergab sich, dass sich aus Chlorsilber sehr leicht ein tiefbraunes, sehr haltbares Hydrosol herstellen lässt. Das Chlorsilber war aus Silbernitrat und Salzsäure hergestellt und gründlich gewaschen worden, so dass kein freies Silbernitrat mehr vorhanden war. Wurde die Silberschicht eines photographischen Bildes mit doppeltchromsaurem Kali und Salzsäure in Chlorsilber übergeführt und dann ebenso behandelt, so ergab sich wohl eine Bräunung, die aber keineswegs so kräftig wie beim Ferrozyansilber war. Wurde zur Ueberführung Kupfervitriol und Chlornatrium verwendet, so ergab sich ein tieferes Braun. Das verschiedene Verhalten wird auf die Wirkung der von der Gelatine im ersten Falle zurückgehaltenen Säure zurückzuführen sein.

Auch Silberkarbonat, hergestellt aus Silbernitrat und Soda, lieferte ein kräftiges Braun. Chromsilber, hergestellt aus Silbernitrat und doppeltchromsaurem Kali, wurde zunächst beim Zusetzen von Zinnchlorür weiss und lieferte dann mit Ammoniak eine dunkelbraune Flüssigkeit. Wurde das Chromsilber zunächst mit Ammoniak behandelt, so entstand eine gelbe Lösung, die mit Zinnchlorürlösung tiefbraune Farbe annahm. Auch ein mittels doppeltchromsaurem Kali und Salpetersäure in Chromsilber übergeführtes photographisches Negativ lieferte beim Behandeln mit Zinnchlorür und Ammoniak ein braunes, jedoch kraftloses Bild.

Es lässt sich somit nicht bloss aus Ferrozyansilber, sondern auch aus anderen amorphen Silberverbindungen kolloides Silber herstellen.

Bei einem der obigen Versuche wurde die amorphe Substanz erst in Lösung gebracht und dann zu kolloidem Silber reduziert. Auch Chlorsilber, in Ammoniak und in unterschwefligsaurem Natron gelöst, liefert mit Zinnchlorür kolloides Silber. In letzterem Fall bleibt die Lösung auf Zusatz von Zinnchlorür zunächst unver-

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

ändert. Erst wenn die Lösung mit ein paar Tropfen Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht wird, entstehen gelblich weisse Flocken, die allmählich dunkler, gelb, dann braun und schliesslich schwarz werden.

Es wäre nun nahe liegend anzunehmen, dass auch bei der Entstehung des kolloiden Silbers aus den amorphen Silberverbindungen, speziell aus Ferrozyansilber, bei der Behandlung mit Stannosalz und Alkali die Silberverbindung zunächst durch das Alkali gelöst und dann durch das Stannosalz reduziert wird. Allein da von den drei in Betracht kommenden Alkalien nur Ammoniak imstande ist, Ferrozyansilber zu lösen, und auch da erst nach längerer Entwicklung, und da man deutlich verfolgen kann, wie die mit Zinnchlorürlösung übergossenen weissen Flocken beim Zusatz von Alkali sofort durch und durch braun werden ohne zunächst ihre Form zu ändern und dann erst in Lösung gehen, kann von einer eigentlichen Lösung der amorphen Silberverbindung vor dem Uebergang in das Kolloid keine Rede sein. Dass dann zunächst das Hydrogel entsteht, erklärt sich aus der koagulierenden Wirkung der bei der gegenseitigen Umsetzung der drei Substanzen gleichzeitig gebildeten Salze. Durch Einwirkung überschüssigen Ammoniaks beziehungsweise Aetzkalis entsteht dann aus dem Gel das Sol und hieraus wieder, wie bei jeder kolloiden Lösung, mit der Zeit koaguliertes Kolloid.

Was nun die Verwendung des kolloiden Silbers für photographische Zwecke anlangt, so ergeben sich aus dem Vorausgehenden bereits eine Reihe von Anhaltspunkten; dabei kommt unter den Silberverbindungen nur Ferrozyansilber und unter den Reduktionsmitteln nur alkalisches Stannosalz in Betracht.

Die Entstehung des Ferrozyansilbers kann wesentlich beschleunigt werden, wenn man der Lösung von rotem Blutlaugensalz etwas Ammoniakflüssigkeit zusetzt.

Handelt es sich um die Verstärkung eines photographischen Bildes und sollen recht grosse Kontraste erzielt werden, so wird sich die Verwendung von Stannonitrat und Soda am besten empfehlen. Aber auch Zinnchlorür und Ammoniak liefert sehr kräftige Verstärkung, besonders dann, wenn das gebleichte Bild 1—2 Minuten in trübe Zinnchlorürlösung gelegt wird. Allerdings wird in diesem Fall das Bild leicht streifig.

Auch ergeben sich aus dem Vorausgehenden Aufschlüsse über die Widerstandskraft der Verstärkung gegen äussere Einflüsse: Wasser, Alkalien und Säuren. Es war noch die Einwirkung des

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Lichtes festzustellen. Um den Einfluss sämtlicher Faktoren gleichzeitig übersehen zu können, wurde eine mittels rotem Blutlaugensalz, Zinnchlorür und Ammoniak braungefärbte Trockenplatte in sieben Teile zerschnitten. Der 1. Teil wurde im Dunklen aufbewahrt, der 2. wurde 24 Stunden in fliessendes Wasser gelegt, der 3. 10 Minuten mit konzentrierter Kalilauge, der 4. 10 Minuten mit kalt konzentrierter Sodalösung behandelt, der 5. ebenso lang in starke Ammoniakflüssigkeit, der 6. ebenso lang in 20%ige Salzsäure gelegt und der 7. drei Tage lang direktem Sonnenlicht ausgesetzt. Dann wurde von sämtlichen Streifen gleichzeitig eine Kopie auf Celloidinpapier genommen. Dabei zeigte sich, dass die Kopie unter dem 5. Streifen etwas, die unter dem 6. bedeutend dunkler geworden war als die übrigen, die unter sich keine Verschiedenheiten aufwiesen. Es hatten somit nur Ammoniak und Salzsäure eine Aufhellung der Verstärkung hervorgebracht, während andauerndes Wässern, Behandeln mit Soda und Kalilauge während einer für gewöhnliche Zwecke langen Zeit sowie mehrtägige Einwirkung des direkten Sonnenlichtes keine Veränderung der Deckkraft verursachten.

Um schliesslich noch die Deckkraft der Braunfärbung mit der anderer Verstärker vergleichen zu können wurde ein Filmstreifen unter einem Lichtfilter belichtet, das aus 10 gelben, übereinander gelegten Celluloidblättern von verschiedener Breite bestand, sodass 10 Streifen verschiedener Lichtdurchlässigkeit gebildet waren. Beim Entwickeln ergaben sich dann auf dem Film 10 Streifen verschiedener Helligkeit. Dieses Bild wurde dann senkrecht zu den Streifen in vier gleiche Teile zerschnitten. Der 1. Teil blieb unverändert, der 2. wurde mit Quecksilberverstärker behandelt, wobei Ammoniak zum Schwärzen verwendet wurde, der 3. wurde mit Uran bis zur Rotfärbung verstärkt und der 4. mit dem neuen Verstärker unter Verwendung von Zinnchlorür und Ammoniak behandelt. Hierauf wurde von allen 4 gleichzeitig eine Kopie auf Celloidinpapier gemacht und solange belichtet, bis unter jedem Negativ Lichtabstufungen deutlich erkennbar waren. Zählt man die Helligkeitsabstufungen der Positive vom hellsten Ton aus von 1 bis 10, so ergab sich, dass erst der 9. Ton des Positivs No. 4 so dunkel war wie der 1. des Positivs No. 1 und der 6. des Positivs No. 2. Das Positiv No. 3 war jedoch noch so hell, dass sein dunkelster Streifen noch viel heller war als der hellste von No. 1. Der neue Verstärker wirkt also kräftiger als der Quecksilber- und schwächer als der Uranverstärker. Hierauf wurden von den 4 Negativen

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

einzelne Positive genommen und jedesmal solange belichtet, bis die dunkelsten Partien bei allen Positiven gleiche Kraft erreicht hatten und dann die Helligkeitsabstufungen miteinander verglichen. Auch dabei ergab sich, dass das Positiv No. 4 etwas weniger kontrastreich als No. 3 war, aber weit mehr Kontraste als No. 2 und No. 1 besass. Eine Wiederholung des Versuchs unter Verwendung von Stannonitrat und Sodalösung ergab ein Positiv, das sich nur ganz wenig von dem Positiv No. 3 unterschied.

Um die Bildwirkung der drei Verstärker zu vergleichen wurde eine in vier Helligkeitsabstufungen gehaltene Ornamentzeichnung photographiert und das Negativ in drei Teile zerschnitten. Der eine Teil wurde mit Quecksilber, der zweite mit Uran und der dritte auf die neue Art verstärkt. Die Positive wurden solange kopiert, bis die dunkelsten Stellen gleich kräftig waren. Dann zeigte sich, dass das 1. Positiv bei weitem nicht so kontrastreich wie das Original war. Das 2. Positiv wirkte viel härter, während sich beim 3. Positiv die beste Bildwirkung ergab.

Soll nun ein photographisches Bild getont werden, so lässt sich eine ganze Reihe verschiedener Farbtöne herstellen, je nach der Verwendung des Stannosalzes und des Alkalis sowie durch nachträgliche Behandlung mit Säuren oder Chlorammonium. Auch lässt sich erreichen, dass die hellsten Stellen blendend weiss bleiben oder etwas bräunlich abgetönt werden. Ferner kann das Bild mit rotem Blutlaugensalz und Fixiersalz beliebig abgeschwächt und nachträglich wieder verstärkt werden.

Es liefert also die Ueberführung des schwarzen Silbers in braunes kolloides Silber eine sehr ausgiebige und haltbare Verstärkung sowie eine mannigfaltig modulierbare Tonung photographischer Bilder.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

einzelne Posi belichtet, bis
die dunkelste raft erreicht
hatten und nander ver-
glichen. Aucl 4 etwas we-
niger kontrast ontraste als
No. 2 und N rsuchs unter
Verwendung v ein Positiv,
das sich nur g rschied.

Um die Bi ichen wurde
eine in vier H ntzeichnung
photographiert itten. Der
eine Teil wurd d der dritte
auf die neue A ge kopiert,
bis die dunkels zeigte sich,
dass das 1. Po vie das Ori-
ginal war. Da l sich beim
3. Positiv die

Soll nun ei o lässt sich
eine ganze Re e nach der
Verwendung d urch nach-
trägliche Beha m. Auch
lässt sich erreic eiss bleiben
oder etwas brä s Bild mit
rotem Blutlaug wächt und
nachträglich wi

Es liefert als in braunes
kolloides Silber ärkung so-
wie eine man graphischer
Bilder.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf