

hormon-Wirkungen besitzen, Hyperpigmentierung der Zitze und ihres Hofes erzeugen.

B. Die histologische Untersuchung von mit Oestron percutan behandelten Zitzen zeigt neben Vermehrung des Stroma epitheliale Veränderungen in Form einer starken Verbreiterung der Epidermis mit zahlreichen pigmentbildenden Zellen.

Biochemisches Laboratorium (Dr. *W. Jadassohn*) des Technisch-chemischen Institutes der E. T. H. (Prof. *H. E. Fierz*) und Pathologisch-anatomisches Institut der Universität Zürich (Prof. *H. v. Meyenburg*).

## 122. Ein physikalisch-chemisches Tontrennungsverfahren für die bildmässige Photographie

von *Hans Zickendraht jun.*

(29. VI. 39.)

Das Problem der Tontrennung ist fast so alt wie die Photographie selbst. Es musste schon den ersten Photographen auffallen, dass sich in der Kopie — im Aufsichtsbild — nur ein Bruchteil des Helligkeitsumfanges wiedergeben lässt, den ein kontrastreiches Negativ — ein Durchsichtsbild — festhalten kann.

Im kombinierten Gummidruck fand 1896 *Heinrich Kühn*<sup>1)</sup> erstmals eine Methode, um durch Auszüge (Lichterdruck, Schattendruck) die Kontraste in den Lichtern und in den Schatten einigermaßen beizubehalten, während die unwichtigen Mittelöne verflacht wurden. Diese getrennte Behandlung der Lichter- und der Schattentöne, die zu dem Namen „Tontrennung“ geführt hat, erwies sich vorerst als das einzig brauchbare Mittel, um im Aufsichtsbild eine physiologisch und bildmässig richtige Wiedergabe grosser Kontraste zu ermöglichen. *Heinrich Kühn* machte später vom selben Motiv zwei Aufnahmen verschiedener Belichtungsdauer, so dass die eine die Schatten und die andere die Lichter richtig wiedergab (Syngraphie)<sup>2)</sup>. Von beiden Platten angefertigte Diapositive ergaben übereinandergelegt die richtige Bildwirkung. *Alfred Person*<sup>3)</sup> erreichte auf etwas modifiziertem Wege denselben Tontrennungseffekt; er fertigte nach einem knapp belichteten und hart entwickelten Negativ über ein Diapositiv Negativauszüge von Lichtern und Schatten an und vergrösserte sie zusammen auf Bromsilberpapier. Das „Isohelie“-Verfahren von *Witold Romer*<sup>4)</sup> machte es möglich, auf ähnliche Weise bis zu plakatartig wirkenden, in mehrere Graustufen flächig zerlegten Bildern zu gelangen. So bringen all diese Methoden dadurch, dass sie auf Kosten der Details in den Mittelönen die Kontraste in den Lichtern und Schatten möglichst gross halten, die Gradationskurve der im Bilde vorhandenen Helligkeitsverteilung in eine Z-Form, ähnlich, wie sie sich *G. Cordonnier* in einem Aufsatz über „Die künstlerischen Anforderungen an

1) *Heinrich Kühn*, Phot. Korr. **71**, 4 (1935).

2) *Heinrich Kühn*, „Zur phot. Technik“, Halle 1926.

3) *Alfred Person*, „Bildmässige Leica-Photos durch Tontrennung“ (1935), Frankfurt a. M.

4) *Witold Romer*, „Isohelie“, Camera **11**, 291 (1932).

das Lichtbild im Hinblick auf die technischen und sensitometrischen Möglichkeiten<sup>1)</sup> wünschte. Sie deckt sich mit der schon 1926 von Kühn geforderten „physiologischen“ Gradationskurve<sup>2)</sup>. Obgleich nun einzig diese Tontrennungsverfahren es möglich gemacht haben, Vorwürfe vom Helligkeitsumfang bis zu 1 : 3000 bildrichtig (im physiologischen und künstlerischen Sinne) auf lichtempfindlichen Papieren vom maximalen Helligkeitsumfang 1 : 15 darzustellen, so haben sie doch trotz sorgfältig durchdachten Arbeitsvorschriften<sup>3)</sup> nur geringe Verbreitung gefunden. Der Grund hierfür ist nicht nur in ihrer Kompliziertheit, sondern — wenn wir vom Gummidruck absehen — vor allem darin zu suchen, dass die Bildwirkung erst am Ende des langen Arbeitsganges zu übersehen ist. Grosse Erfahrung ist nötig, um die zahlreichen Einzelheiten der Methoden so auszuführen, dass schliesslich der gewünschte Bildeffekt resultiert.

Im folgenden wird ein neuartiges, rein chemisches Tontrennungsverfahren beschrieben, dem der Nachteil der bisherigen Methoden nicht anhaftet und das zugleich sehr einfach auszuüben ist. Es erzielt, wie später gezeigt werden soll, denselben Effekt wie die bisherigen Tontrennungsverfahren und gestattet weiter, die Gradationskurve eines Positivs oder Negativs nahezu beliebig zu verändern und damit das sichtbare Bild weitgehend beliebig zu gestalten.

Die elementaren Grundlagen dieser Methode wurden — ohne Angabe von Rezepten — in der „Camera“<sup>4)</sup> veröffentlicht. Ferner findet sich ein Referat über des Verfassers Verfahren von L. Lobel im „Bulletin de la Société française de photographie et cinématographie“<sup>5)</sup>. Daraufhin wurden vom Verfasser im Winter 1938/39 Theorie und Praxis ausgearbeitet und das mehrfache Tontrennungsverfahren sowie auch eine neue Theorie über die Wirkungsweise der Bleich- und Tonbäder gefunden. Erwähnt sei hier noch eine in gewissen Punkten ähnlich arbeitende Methode von Stalony-Dobrzanski<sup>6)</sup> und das Verfahren von Max Schmid, das durch parabelförmige Gradationskurven von Negativ und Positiv die besprochenen Probleme auf harmonische Weise löst<sup>7)</sup>.

### Theorie des Verfahrens.

Das chemische Tontrennungsverfahren beruht auf zwei Tatsachen, die längst bekannt, aber meines Wissens bisher noch nie in dieser Weise ausgenützt worden sind:

A. Die Schicht eines lichtempfindlichen Papiers vermag Helligkeitswerte von bedeutend grösserem Umfang aufzunehmen, als sie in der Aufsicht wiederzugeben imstande ist. Das wird deutlich, wenn man Aufsichts- und Durchsichts-Gradationskurven eines Papiers miteinander vergleicht.

In der Aufsicht ist der grösste, nutzbare Helligkeitsumfang =  $a$  (streng genommen sollte nur der gerade Teil der Charakteristik betrachtet werden), in der Durchsicht =  $a + x_{\max}$ . Der Gewinn an

1) G. Cordonnier, Photo Revue 1931, Nov. und Dez.

2) Heinrich Kühn, „Zur phot. Technik“, Halle 1926.

3) Alfred Person, „Bildmässige Leica-Photos durch Tontrennung“ (1935), Frankfurt a. M.

4) H. Zickendraht, „Ein direktes Person-Verfahren“, Camera 16, 293 (1937).

5) L. Lobel, „Sur une nouvelle variante du procédé Person“, Bull. Soc. Franç. Phot. Ciném. 80, 187 (1938).

6) Stalony Dobrzanski, Photograph Polski 21, Heft 8 und 9 (1936).

7) Max Schmid, „Zur Lösung des Gradationsproblems“, Phot. Ind. 34, 288 (1936).

nutzbarer Gradation ist für die Durchsicht gegenüber der Aufsicht =  $x_{\max}$ . Daraus lässt sich der für ein lichtempfindliches Papier charakteristische „Maximale Gradationsgewinn  $g_{\max}$ “ definieren:

$$g_{\max} = \frac{100 x_{\max}}{a} \% \text{ (von } a \text{)}$$

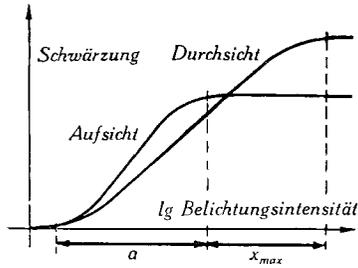


Fig. 1.

Diese leicht messbare Konstante ist somit ein Mass für die Eignung eines Papiers für das chemische Tontrennungsverfahren.

B. Das Silber, aus dem ein photographisches Bild aufgebaut ist, lässt sich in Silbersulfid verwandeln. Dieses Silbersulfid wird von Silber-Bleich- und -Lösebädern nicht (oder nur sehr langsam) angegriffen.

Diese Tatsache eröffnet die Möglichkeit, in beliebiger Tiefe der Photoschicht eine beliebig dicke Zone herauszulösen (Fig. 2a). Bis zur gewünschten Tiefe wird alles Silber in Silbersulfid verwandelt. Lässt man dann ein Silber-Bleichbad einwirken, so durchdringt es, ohne zu reagieren, die Silbersulfidschicht und greift erst beim metallischen Silber an. Ist genügend tief gebleicht, so kann der Vorgang unterbrochen und das gebleichte Silber herausgelöst werden (Fig. 2b). So lässt sich eine bildunwichtige Schicht herauslösen, Lichter- und Schatten-Kontraste bleiben erhalten und sind einander in den Helligkeitswerten nähergerückt.

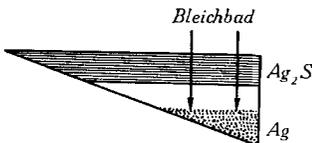


Fig. 2a.



Fig. 2b.

Dieser Vorgang ist nahezu beliebig oft bis zur Zerlegung eines Bildes in Stufen wiederholbar. Schon aus der schematischen Darstellung in Fig. 2b ist ersichtlich, dass auf diese Weise die Z-förmige Kurve der Tontrennung erreicht wird. Betrachten wir den Vorgang sensitometrisch, dann wird auch klar, wie der Gradationsgewinn im

lichtempfindlichen Papier verwertet werden kann. Die Schwärzungskurve eines Photopapierses ①, Fig. 3 (die man sich über die Grenze des Aufsichtsschwarz hinaus so weit linear fortgesetzt denken muss, als die Durchsichtskurve noch steigt — dies soll später begründet werden —) wird durch Anwendung eines gleichmässig wirkenden Bleichbades parallel nach unten verschoben, ② (vgl. die später folgenden Untersuchungen). Teilweise Verwandlung einer vollständig gebleichten Schicht in Silbersulfid würde Kurve ③ ergeben. Die beiden Vorgänge überlagert, also teilweise Bleichung und teilweise Tonung ergeben als Summe der Kurven ② und ③ die Kurve ④, die Gradationskurve eines nach dem chemischen Tontrennungsverfahren behandelten Photopapierses. Sie besitzt den Charakter der physiologischen Tontrennungskurve und vergrössert zugleich den Gradationsumfang des Papierses um den Betrag  $x$ , während an den bildwichtigen Stellen die Steigung der Gradationskurve (der Kontrast) erhalten bleibt, im Gegensatz zu einem weicher arbeitenden Papier, das die Gradationskurve ⑤ aufweisen würde.

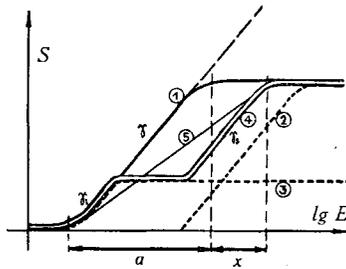


Fig. 3.

Es sei im Folgenden mit  $\gamma$  die Steigung der ursprünglichen Gradationskurve des betreffenden Photopapierses bezeichnet, mit  $\gamma_l$  die Steigung des unteren Teiles (Lichtergamma) und mit  $\gamma_s$  die des oberen Teiles (Schattengamma) der durch das chemische Tontrennungsverfahren im Positiv erzeugten Z'-Kurve. Das Ziel des Verfahrens geht also dahin, bei möglichst grossem Gradationsgewinn:

$$g = \frac{100 x}{a} \% \text{ (von } a \text{)}$$

$\gamma_l$  und  $\gamma_s$  möglichst auf der Höhe des ursprünglichen  $\gamma$  zu halten. Aus der Weise, wie die Z-Kurve durch Addition einer „Bleich-Kurve“ und einer „Tonungs-Kurve“ entsteht, geht hervor, dass  $\gamma_s$  zur Hauptsache von der Wirkungsweise des Bleichbades,  $\gamma_l$  vorwiegend von der des Tonbades abhängig ist. Man hat also die Wahl von  $\gamma_l$  und  $\gamma_s$  unabhängig voneinander in weiten Grenzen in der Hand. Ausserdem bietet die Verwandlung eines Teiles der Photoschicht im Silbersulfid weitere Möglichkeiten, die Gradationskurve zu verändern: Der übrige Teil des Bildes lässt sich unabhängig vom ge-

schwefelten verstärken, abschwächen oder herauslösen. Das durch Tonung festgehaltene Stück der Kurve kann beliebig und an jeder Stelle gewählt werden. Bleibt noch zu erwähnen, dass sich das Silbersulfid wieder in Silber zurückverwandeln lässt.

### Experimentelles.

Um die Veränderung der Gradationskurve durch Bleichbäder, Tonbäder und Kombinationen aus beiden zu messen, wurden sämtliche Versuche an Graukeilkopien ausgeführt.  $9 \times 12$  cm grosse Blätter *Gevaert-Orthobrom-Papier*, hart, glänzend, wurden unter einem Graukeil mit der Keilkonstanten 0,19 so belichtet, dass an einem Ende gerade noch das reine Weiss des Papiers erhalten blieb. Die Entwicklung erfolgte im vorgeschriebenen *Gevaert-Papier-Entwickler* während drei Minuten. Vorversuche hatten ergeben, dass länger ausgedehnte Entwicklung nur verschleiern wirkt. Nach sorgfältiger Fixierung, Wässerung und Trocknung wurden die Blätter in je fünf Streifen zerschnitten und fortlaufend numeriert. Diese Streifen konnten nun behandelt und im *Goldberg-Densitographen* für Auf- und Durchsicht ausgemessen werden<sup>1)</sup>.

Messung des maximalen Gewinnfaktors.  $g_{\max}$  gibt an, um wieviel der Belichtungsspielraum eines Photopapiers für die Durchsicht grösser ist als für die Aufsicht, ausgedrückt in Prozent des Belichtungsspielraumes für die Aufsicht.  $g_{\max}$  ist also ein Mass, wieviel bei günstigster Anwendung des chemischen Tontrennverfahrens an im Negativ ausnützbarem Helligkeitsumfang gewonnen werden kann.

Graukeilkopien von Photopapieren verschiedener Marken wurden im *Goldberg-Densitographen* in der Aufsicht und in der Durchsicht ausgemessen und  $g_{\max}$  nach der im theoretischen Teile angegebenen Weise bestimmt.

Zusammenstellung der $g_{\max}$ für verschiedene Photopapiere	
Bromsilberpapier	$g_{\max}$
<i>Agfa</i> glänzend hart . . . . .	95%
<i>Kodak</i> glänzend hart . . . . .	70%
<i>Telko</i> glänzend hart . . . . .	35%
<i>Mimosa</i> glänzend normal . . . . .	80%
<i>Weber</i> glänzend normal . . . . .	80%
<i>Gevaert</i> glänzend hart . . . . .	110% (mit Extrarapid-Entwickler bis 146%)

Diese Zahlen sind relativ und auf ca. 5% genau, denn  $g_{\max}$  ist nicht nur von der Papiersorte, sondern auch vom Entwickler und

<sup>1)</sup> *Goldberg*, „Aufbau des phot. Bildes“, Halle 1925.

von der Entwicklungsdauer abhängig, und ausserdem ist es schwierig, die Punkte der Kurve zu bestimmen, bei denen „gerade noch“ Kontraste vorhanden sind.

### Bleichbäder.

Ein für das chemische Tontrennverfahren brauchbares Bleichbad muss zwei Forderungen erfüllen:

1. Es muss imstande sein, das Bildsilber in eine unlösliche Silberverbindung überzuführen, die sowohl in eine farbige Silber-Schwefel-Verbindung umgewandelt werden, als auch durch Natriumthiosulfat gelöst, d. h. in eine lösliche, auswaschbare Silberverbindung umgesetzt werden kann.

2. Es darf mit Silbersulfid und seinen Komplexverbindungen nicht reagieren.

3. Es muss eine regelmässige, kontrollierbare Tiefenwirkung besitzen.

Die ersten beiden Forderungen werden von den meisten Bleichbädern erfüllt. Als Ausnahme sei nur das Sublimat-Bleichbad genannt. Es führt das Bildsilber in ein Gemisch von Silberchlorid und Quecksilber(I)-chlorid über, das sich zwar braun tonen, aber nicht lösen lässt. Es wird durch Natriumthiosulfat teilweise zu metallischem Quecksilber reduziert und geschwärzt. Um die dritte Forderung zu erfüllen, musste bei den meisten Bleichbädern die Zusammensetzung zuerst im günstigen Sinne verändert werden. Sensitometrische Vorversuche ergaben, dass unter den Bleichbädern dieselben drei Gruppen zu unterscheiden sind, die man bei den Abschwächern kennt und auch ausgemessen hat<sup>1)</sup>. Es seien folgende Bezeichnungen vorgeschlagen:

weich-bleichende Bäder ( $\gamma$  wird beim Bleichen kleiner);

gleichmässig-bleichende Bäder ( $\gamma$  bleibt beim Bleichen konstant);

hart-bleichende Bäder ( $\gamma$  nimmt beim Bleichen zu).

Es erhob sich nun die Frage, von welchen Faktoren die Art der Bleichwirkung abhängt. Die Literatur gab darüber keinen Aufschluss. Bei einzelnen Abschwächern ist die Art ihrer Wirkung erklärt, bei den Bleichbädern ist sie in den wenigsten Fällen überhaupt untersucht worden. Die rein chemische Fragestellung führte nicht zum Ziel. Es ist z. B. bekannt, dass ein mit Dichromat und wenig Salzsäure ausgebleichtes Bild beim Wiederentwickeln verstärkt wird. Der Schluss, dieses Bad sei ein hart-bleichendes, erwies sich jedoch als unrichtig; es war in dieser Form sogar zu den weich-bleichenden zu rechnen. Mehr Salzsäure und Kaliumbromidzusatz machten es hingegen zum hart-bleichenden Bad, wobei daran erinnert wird, dass im oben beschriebenen Prozess die verstärkende Wirkung

<sup>1)</sup> L. Lobel und M. Dubois, „Handbuch der Sensitometrie“, S. 103, Berlin.

mit Zunahme der Salzsäure abnimmt. Dem Dichromat allein konnte demnach keine verstärkende Wirkung zugeschrieben werden. Zahlreiche Versuche mit andern chemischen Verbindungen führten zu keinem allgemein gültigen Gesetz; sie vermehrten nur die grosse Zahl der schon publizierten Einzelbeobachtungen um einige weitere, die hier nicht angeführt werden sollen. Dafür erstand aus der praktischen Arbeit mit diesen Bleichbädern die Idee, wie die Frage erfolgreicher angepackt werden könnte, und anschliessend auch ein Anfang zur Lösung. Es zeigte sich nämlich, dass die Wirkungsweise eines Bleichbades von drei Eigenschaften abhängt:

1. von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lösung in der Gelatineschicht;
2. von der Reaktionsgeschwindigkeit der Lösung mit dem Bildsilber;
3. vom Grade der Gerbung, welche die beim Bleichen entstehenden Reduktions- oder Oxydationsprodukte auf die Gelatine ausüben.

Es wurde von vorneherein unterlassen, diese Grössen zu messen. Abgesehen davon, dass die experimentellen Schwierigkeiten gross gewesen wären, hätte man mit der Messung gar nicht viel Aufschluss erhalten, denn jede der drei Eigenschaften ist von einer grossen Schar Variabler abhängig. Ausserdem genügt für die darauf begründete Theorie ein qualitativer Vergleich. So liessen sich die drei Gruppen der Bleichbäder folgendermassen in den drei genannten Eigenschaften ausdrücken:

Fall 1: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bedeutend kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit. Es liegt keine Gerbung vor.

Das Bleichbad durchdringt die Photoschicht vollständig, bevor überhaupt eine Reaktion mit dem Bildsilber eintritt. Alle Silberkörner werden zugleich langsam an ihrer Oberfläche angegriffen. Dort, wo wenige vorhanden sind, ist also die Bleichwirkung gering, an dichten Stellen ist sie entsprechend stark. Sie ist also proportional der Schwärzungsdichte, das  $\gamma$  nimmt beim Bleichen ab: weiche Bleichung. Eine 2-proz. Lösung von Kaliumferricyanid zeigt z. B. dieses Verhalten (Fig. 4).

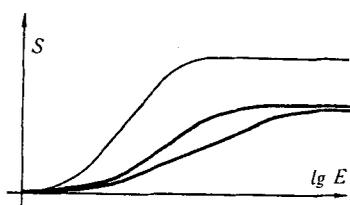


Fig. 4.  
Weiche Bleichung

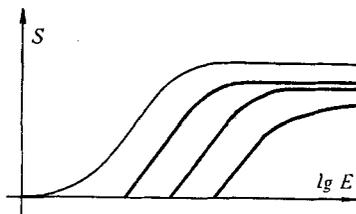


Fig. 5.  
Gleichmässige Bleichung

Fall 2: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist grösser als die Diffusionsgeschwindigkeit. Es liegt keine Gerbung vor.

Die Bleichflüssigkeit reagiert, soweit sie überhaupt eindringt, momentan und zugleich vollständig mit dem vorhandenen Bildsilber. Die Bleichwirkung ist unabhängig von der Schwärzungsdichte, an allen Stellen wird absolut gleich viel Silber pro Zeiteinheit gebleicht, das  $\gamma$  bleibt beim Bleichen konstant: gleichmässige Bleichung. Dieser Fall ist praktisch der häufigste. Als Beispiel soll hier das gebräuchlichste Bleichbad angegeben werden:

1-proz. Lösung von Kaliumferricyanid mit  
1% Kaliumbromid. (Siehe Fig. 5.)

Fall 3: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist grösser als die Diffusionsgeschwindigkeit. Das Bleichbad hat ausserdem die Eigenschaft, die Gelatine in der Nähe der gebleichten Silberkörner zu gerben.

Es tritt also zu den in Fall 2 beschriebenen Verhältnissen noch hinzu, dass die Schichtgelatine proportional zur Schwärzungsdichte gegerbt wird. Je stärker sie aber gegerbt ist, desto geringer wird die Diffusionsgeschwindigkeit. Also wird das Bleichbad an Stellen grosser Schwärzungsdichte langsam eindringen und absolut weniger Silber bleichen als an Stellen geringer Dichte, wo das Eindringen der Lösung nicht durch die Gerbung gehemmt wird.  $\gamma$  wird in diesem Falle beim Bleichen erhöht: harte Bleichung. Als Beispiel sei das salzsaure Dichromat-Bleichbad mit Kaliumbromid-Zusatz angeführt.

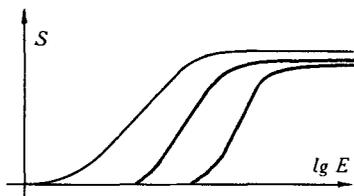


Fig. 6.

Harte Bleichung

0,3 % Kaliumdichromat  
0,6 % Kaliumbromid  
15 vol% konz. Salzsäure. (Siehe Fig. 6.)

Das Kaliumbromid spielt eine besondere Rolle beim Bleichprozess. Es macht die meisten Bleichbäder für das chemische Tontrennverfahren überhaupt erst brauchbar. Untersuchungen ergaben, dass diese stabilisierende Wirkung auf zwei spezifischen Eigenschaften beruht:

1. Kaliumbromid setzt sich mit Zwischenverbindungen, die das Silber in den Bleichbädern eingeht (Silberferrocyanid, Silberchromat usw.) zu Silberbromid um.

2. Es beschleunigt zugleich — im Überschuss angewandt — diese Reaktion, da es durch Erhöhung der Bromionen-Konzentration nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{Br}^-]}{[\text{AgBr}]} = \text{konstant}$$

die Bildung von Silberbromid befördert.

Kaliumbromid oder richtiger Bromionen erhöhen also im Bleichbad die Geschwindigkeit der Reaktion  $\text{Ag} + \text{Br}' = \text{AgBr}$  bedeutend; sie machen aus dem weich (und dem unregelmässig) bleichenden ein gleichmässig bleichendes Bad, ein hart bleichendes, wenn eine genügend stark gerbende Verbindung zugegen ist. Folgende Versuchsreihe möge diese Wirkung des Kaliumbromids veranschaulichen:

Das Kaliumferricyanid-Bleichbad bleicht nach folgender Gleichung:



Kaliumbromid setzt weiter um:



Die zu dieser Reaktion nötigen Gewichtsmengen Kaliumferricyanid und Kaliumbromid verhalten sich wie 1:0,36. Es wurde nun die Bleichwirkung bei

1. zu wenig KBr (punktierte Kurven in Fig. 7),
2. der stöchiometrisch richtigen Menge KBr (gestrichelte Kurven) und
3. einem dreifachen Überschuss von KBr (ausgezogene Kurven) registriert. Die drei ersten Versuchsstreifen wurden so lange im Bleichbad gelassen, bis die geringste Schwärzung bei *a*, die zweiten drei Streifen, bis sie bei *b* begannen. Aus der Zeit, die in den verschiedenen Bleichbädern dafür nötig war, kann auf die relative Reaktionsgeschwindigkeit geschlossen werden.

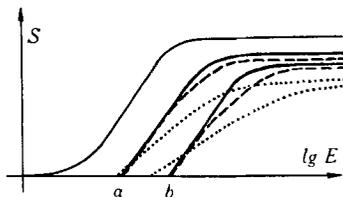


Fig. 7.

Bleichbad: % $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	% KBr	gebleicht bis		Bezeichnung in Fig. 7
		<i>a</i>	<i>b</i>	
2	0,025	10 Min.	20 Min.	.....
1	0,36	1,25 ..	3,5 ..	-----
1	1	1,25 ..	3 ..	—————

*Milbauer*<sup>1)</sup> gibt ein Jodbleichbad an, das aus einer Lösung von Jod in Kaliumjodid besteht. Er unterlässt jedoch zu erwähnen, dass dieses Bad mit der im Photopapier enthaltenen Stärke die bekannte Reaktion der Blaufärbung gibt. Ein in diesem Bad gebleichtes Bild muss infolgedessen in einer Sulfidlösung geklärt werden. Ausserdem hat dieses Bad keine praktische Bedeutung, denn ein in irgend einem Bleichbad zu Silberbromid gebleichtes Bild geht in einer Kaliumjodidlösung leicht und rasch in Silberjodid über. Ersetzt man im Ferricyanid-Bleichbad das Kaliumbromid durch Kaliumjodid, dann tritt sogar direkte Bleichung zu Silberjodid ein (ohne die durch überschüssiges Jod hervorgerufene Blaufärbung).

Es würde zu weit führen, hier alle die übrigen Bleichbäder zu nennen, die in der Literatur zu finden sind<sup>2) 3) 4)</sup>. Sie sind fast alle in die Klasse der gleichmässig bleichenden einzureihen, wenn sie genügend Kaliumbromid enthalten. Dafür soll ein Bleichbad genannt werden, das allerdings insofern nicht hierher gehört, als es die zweite und dritte Forderung nicht erfüllt. Eine Lösung von:

0,3 % Kaliumdichromat,  
0,6 % Kaliumbromid und  
15 vol% konz. Salzsäure

bleicht innerhalb 10—15 Minuten ein mit Sulfid oder *Schlippe*'schem Salz getontes Bild vollständig aus, so dass es nach mindestens halbstündiger Wässerung in einem gewöhnlichen Entwickler zu vollem Schwarz wieder hervorgerufen werden kann. (Bei sauberem Arbeiten bleiben die „Weissen“ im Bilde rein.) Es ist zu beachten, dass die meisten Bleichbäder in starker Konzentration und nach langer Einwirkung das Silbersulfid angreifen. Die Geschwindigkeit ihrer Reaktion mit dem Silbersulfid bleibt jedoch stets bedeutend kleiner als mit dem Silber. Es wäre äusserst interessant, ein Bleichbad zu finden, das mit Silbersulfid schneller reagiert als mit Silber. Prinzipiell neue Tontrennungsmethoden könnten darauf aufgebaut werden.

#### Tonbäder.

Ein für das chemische Tontrennungsverfahren brauchbares Tonbad muss zwei Forderungen erfüllen:

1. Es muss imstande sein, sich mit dem im Bleichbad erzeugten Silberhalogenid zu Silbersulfid — oder einer Silber-Schwefelkomplexverbindung umzusetzen.

2. Es muss eine regelmässige, kontrollierbare Tiefenwirkung besitzen.

Die einfachen Sulfide und das Natriumsulfantimoniat (*Schlippe*'sches Salz) erfüllen diese Forderungen. Es war dem Verfasser nicht möglich, die unzähligen, im Handel angepriesenen Tonbäder einzeln zu untersuchen.

<sup>1)</sup> *Max Schmid*, „Zur Lösung des Gradationsproblems“, Phot. Ind. **34**, 288 (1936).

<sup>2)</sup> *J. Milbauer*, „Chem. Tonungsmethoden“, Berlin.

<sup>3)</sup> *E. Sedlacek*, „Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren“, Halle 1923.

<sup>4)</sup> *J. M. Eder*, „Handbuch der Photographie“, Halle.

Auch hier erhob sich die Frage nach der Wirkungsweise der Tonbäder. Die sensitometrische Untersuchung ergab verschiedene Resultate, und es lag nahe, die bei den Bleichbädern erlangten Kenntnisse heranzuziehen, um durch Analogieschlüsse eine Deutung der Tonungskurven zu versuchen. Dieser Weg erwies sich auch als der richtige; er führte zu folgenden Resultaten:

Die Wirkungsweise eines Tonbades hängt von drei Eigenschaften ab:

1. von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lösung in der Gelatineschicht;
2. von der Reaktionsgeschwindigkeit der Lösung mit dem Silberhalogenid und
3. von der Anlagerung anderer Metallsulfide an das Silber-sulfid.

Auch hier wurde von vorneherein unterlassen, diese Grössen zu messen. Gerbende Eigenschaften von Tonbädern haben sich nicht gezeigt. Hingegen ist bekannt, dass die verschiedenen schönen Farbtöne von mit *Schlippe*'schem Salz getonten Bildern dem an das Silbersulfid angelagerten Antimonsulfid zuzuschreiben sind.

Nach den sensitometrischen Ergebnissen lassen sich die Tonbäder in zwei Gruppen einteilen, deren Wirkungsweise folgendermassen durch die genannten Eigenschaften erklärt werden kann:

Fall 1: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit.

Das Tonbad durchdringt die Photoschicht vollständig, bevor überhaupt eine Reaktion mit dem Silberhalogenid eintritt. Dann setzt die Schwefelung an allen Körnern zugleich ein. Dort, wo wenige vorhanden sind, werden wenige getont; an dichten Stellen ist die Zunahme der Farbtiefe grösser. Die Tonung verläuft also proportional zu der Menge des vorhandenen Silberhalogenids; nennen wir sie analog zu der bei den Bleichbädern eingeführten Bezeichnungswiese: weiche Tonung. Dieses Verhalten zeigen das *Schlippe*'sche Salz und Bariumsulfid. Im Kaliumferricyanid-Bleichbad vollständig ausgebleichte, verschieden lang getonte und ausfixierte Streifen ergaben die in Fig. 8 dargestellten Kurven.

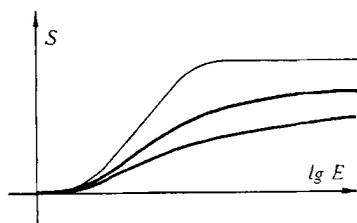


Fig. 8.

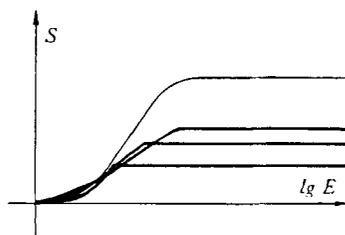


Fig. 9.

Fall 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist grösser als die Diffusionsgeschwindigkeit.

Soweit das Tonbad überhaupt eindringt, reagiert es momentan und zugleich vollständig mit dem vorhandenen Silberhalogenid. Überall wird absolut gleich viel Silberhalogenid pro Zeiteinheit in Silbersulfid verwandelt; nennen wir diesen Fall gleichmässige Tonung. Er wird verwirklicht vom Natriumsulfid, wie die Kurven der Fig. 9 deutlich zeigen.

Natriumsulfid enthält Schwefelionen in hoher Konzentration, also muss nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\text{Ag}']^2 \times [\text{S}']}{[\text{Ag}_2\text{S}]} = \text{konstant}$$

die Bildung von Silbersulfid leicht und schnell vonstatten gehen. Das Bariumsulfid hingegen weist infolge geringerer Löslichkeit eine viel kleinere Konzentration an Schwefelionen auf. Das *Schlippe*'sche Salz endlich enthält primär überhaupt keine Schwefelionen, und ausserdem wirkt wahrscheinlich die Anlagerung von Antimon(V)-sulfid an das Silbersulfid eher verzögernd als beschleunigend. Interessant ist die Tatsache, dass bei nicht zu kurzer Einwirkungsdauer des Tonbades die hellsten Stellen im Bild verstärkt werden. Der grosse Nachteil, dass gerade die wichtigen Lichter durch den flachen Anstieg der Gradationskurve zu flau wiedergegeben werden, wird so gemildert.

Zusätze von Natronlauge oder von Kaliumbromid haben, wie die Versuche zeigten, weder beim *Schlippe*'schen Salz noch bei den Sulfiden einen Einfluss auf die Kurvenform. Das ist auch verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass bei der Bildung des Silbersulfids nach dem Massenwirkungsgesetz nur die Konzentrationen der Silber- und der Schwefelionen eine Rolle spielen.

Für die Farben der Tonungen jedoch sind diese Zusätze und noch viele andere Faktoren von entscheidendem Einfluss. Wenn zwar die mit den einfachen Sulfiden erzielten Farben in den Grenzen gewisser gelber, oft grünstichiger Brauntöne bleiben, so lassen sich beim *Schlippe*'schen Salz vom kalten Schokoladebraun über wärmere Sepia bis zum leuchtenden Zinnober und Karmin alle Zwischentöne durch geeignete Zusätze verwirklichen. Abgesehen von den Einflüssen von Papiersorte und Entwicklung, die hier nicht erörtert werden können, spielt schon das Bleichbad eine wichtige Rolle. Silberjodid gibt beim Tönen lebendigere, sonnigere Farben; es neigt mehr zu gelb- bis rotstichigen Tönen, während Silberbromid mehr zu dem kalten Lithographiebraun führt. Ein zu Silberbromid gebleichtes Bild geht in einer verdünnten Kaliumjodidlösung fast momentan in das an seiner zitronengelben Farbe leicht erkennbare Silberjodid über. In der Lösung von *Schlippe*'schem Salz bewirkt

Zusatz von starker Lauge kaltes sanftes Braun und reine, durch den physiologischen Effekt der Kontrastfarben oft geradezu bläulich-weiss schimmernde Lichter, Zusatz von Kaliumbromid aber rötliche, bei grossem Überschuss und relativ konzentrierter Lösung bis in reines Zinnober oder gar Karmin spielende Töne. Die leicht gelblich angefärbten Weissen können durch nachträgliches Baden in stark verdünnter Lauge geklärt werden. Auf die vielen Kombinationen von *Schlippe*'schem Salz mit Sulfiden oder mit Entwicklern, auf die Selen- und weitere Tonungen kann hier nicht im einzelnen eingegangen werden.

Wichtig jedoch ist zu erwähnen, dass die photographischen Entwickler zum teilweisen Wiederhervorrufen des Bildes nur schlecht zu gebrauchen sind. Wenn sie auch den Schwärzungskurven nach unter die weich tonenden Bäder zu zählen sind, so ist ihr bis jetzt unbehebbarer Fehler der, dass sie beim Einwirken die ganze Farbskala von Gelb über Rot bis Braun durchlaufen und erst ein reines Schwarz (oder Grau) liefern, wenn fast alles vorhandene Silberbromid entwickelt ist. — Silberjodid lässt sich merkwürdigerweise selbst nach dreiviertelstündiger Sonnenbestrahlung durch keinen Entwickler schwärzen! — Weder verschiedene Dosierung des Kaliumbromid-Zusatzes noch Glycerin-Zusatz (Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit) vermochten zu erreichen, dass die schwarze Farbe schon vor der vollständigen Durchentwicklung entstand. Bevor ein schwarz- und zugleich gleichmässig tonendes Bad gefunden wird, kommen für das chemische Tontrennverfahren nur die braun tonenden Bäder in Frage. Wie schon beschrieben wurde, kann ein braun getontes Bild ohne Schwierigkeiten nachträglich ganz ausgebleicht und wieder geschwärzt werden.

Einteilung der Bleich- und Tonbäder nach der neuen Theorie.

Bezeichnung	phys.-chem. Bedingung	chemische Bedingung	Beispiele
weich bleichend	$v_{\text{Reakt.}} \ll v_{\text{Diff.}}$	wenig Br'	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{wenig HCl}$
gleichmässig bleichend	$v_{\text{Reakt.}} \gg v_{\text{Diff.}}$	viel Br'	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KBr}$ , $\text{CuSO}_4 + \text{HCl} + \text{KBr}$ , $\text{FeCl}_3 + \text{HCl} + \text{KBr}$
hart bleichend	$v_{\text{Reakt.}} \gg v_{\text{Diff.}}$ Gerbung	viel Br' Gerbung	$\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{viel HCl} + \text{KBr}$
weich tonend	$v_{\text{Reakt.}} \ll v_{\text{Diff.}}$	wenig S''	$\text{Na}_3\text{SbS}_4$ , BaS
gleichmässig tonend	$v_{\text{Reakt.}} \gg v_{\text{Diff.}}$	viel S''	$\text{Na}_2\text{S}$

### Die Umgestaltung der Gradationskurve.

Nachdem die Wirkungsweise der Bleich- und Tonbäder, also die Möglichkeit der Gestaltung von Schatten- und Lichtergamma, soweit erläutert worden ist, als es das Verständnis und die Ausübung des chemischen Tontrennverfahrens erfordern, soll kurz auf die Bildgestaltung eingegangen werden. Natürlich ist hier nicht der Ort, um künstlerische Probleme zu erläutern; umso wichtiger aber erscheint es, zu zeigen, wie die verschiedensten künstlerischen Anforderungen, die man an eine bildmässige Photographie stellen kann, durch die auf wissenschaftlichem Wege erreichten neuen Möglichkeiten zu erfüllen sind — ist doch das dargestellte Verfahren gerade aus diesen Bedürfnissen heraus entstanden.

Soll etwa ein Objekt von den Kontrasten  $\log E = 3$  (1:1000) physiologisch richtig auf einem lichtempfindlichen Papier vom Schwärzungsumfang  $\log E = 1,5$  (1:30) dargestellt werden — es sei vorausgesetzt, dass das Negativ den Kontrastumfang des Objektes enthält —, so können (bei Annahme eines  $g_{\max} = 100\%$ ) die vollen Tonwerte vom Helligkeitsumfang  $\log E = 3$  in der Schicht des Papiers festgehalten werden. Vermittelt des chemischen Tontrennverfahrens muss man nun so viel Silber aus der Schicht herauslösen, bis der Gesamtkontrast auf die für die Aufsicht maximale Grenze  $\log E = 1,5$  gesunken ist. Wo in der Schicht und in welcher Weise das geschieht, ist für die Bildwirkung von ausschlaggebender Bedeutung und hängt ganz von der Art des Vorwurfs ab. Fehlen zum Beispiel schon im Motiv eine Reihe Mitteltöne vollständig, dann können mit Vorteil gleichmässig wirkende Bleich- und Tonbäder verwendet werden. Dadurch, dass man so lange bleicht, bis gerade die hellsten Details der Schatten zu verschwinden drohen, und so lange tont, bis gerade alle Details der Lichter erschienen sind, wird man nach Herausfixieren des übrigen Silberhalogenids erreichen, dass der im Original vorhandene Sprung von den dunkelsten Lichterdetails zu den hellsten Schattendetails auf das waagrechte Stück der neu erzeugten Gradationskurve fällt, also in der Bildwirkung eliminiert ist (Fig. 10, Kurve ①). Die Lichter und die Schatten sind — wie sich der Lichtbildner auszudrücken pflegt — einander näher gerückt. Sind hingegen auch im Original die Mitteltöne von gewisser Bedeutung, dann würde durch obiges Vorgehen in der Tonabstufung des Bildes eine empfindliche Lücke entstehen. In diesem Falle ist es richtig, ein weich tonendes Bad zu verwenden, das das  $\gamma$  der Mitteltöne wohl verringert, sie aber dennoch zur Darstellung bringt (Kurve ②). Durch Anwendung eines hart bleichenden Bades können im besondern die Schattendetails verstärkt werden (Kurve ③). Auf verschiedene Art lässt sich so die Gradationskurve gestalten, wie sie das Auge des Lichtbildners fordert. Aber auch die andere Richtung,

die Wirklichkeitsferne, willkürliche Umgestaltung eines Vorwurfs bis zur graphisch, plakatartigen Wirkung, lässt sich realisieren. Durch mehrfache Anwendung des chemischen Tontrennverfahrens mit hart oder gleichmässig bleichenden und gleichmässig tonendem Bad lässt sich ein Bild in scharf begrenzte Flächen verschiedener Helligkeit zerlegen (vgl. *W. Romer's Isohelie*<sup>1)</sup>) (Kurve ④), und gerade hier ist es wichtig, dass man während des Bleichens und Tonens die entstehenden Grenzen verfolgen und genau an den gewünschten Stellen festhalten kann.

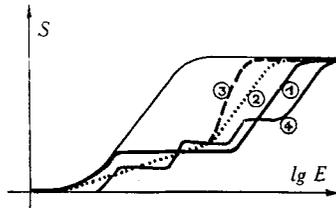


Fig. 10.

Es ist also für die sinngemässe Anwendung des chemischen Tontrennverfahrens wichtig, sich zu vergegenwärtigen, wie die Abstufungen des Vorwurfs sich auf die Gradationskurve des Papiers verteilen, wo die wichtigen und wo die unwichtigen Details liegen. Hernach wird man sich darüber klar werden müssen, welche Details verstärkt, abgeschwächt oder gar vernachlässigt werden sollen, und wird danach die Wahl der Bleich- und Tonbäder richten. Endlich wird man die verschiedenen Bäder unter ständiger Beobachtung des Bildes einwirken lassen und jeweils im richtigen Moment unterbrechen. Beispiele mögen das Gesagte illustrieren.

Beispiel 1 (Fig. 11, Tafel I): Ein dunkler Torbogen gibt eine Fernsicht auf die sonnige Stadt frei. Helligkeitsunterschiede ca. 1:1000. Wichtig sind die Details in der hellen Ferne und die im dunklen Bogen. Wenig wichtig, aber nicht ganz wegzulassen, die Mitteltöne auf der Säule links im Bild. Es wurden drei Drucke auf *Gevaert* Orthobrom hart gleich lang belichtet und zusammen 3 Minuten entwickelt. Das erste Bild der Reihe zeigt einen solchen Druck. Die Ferne ist richtig wiedergegeben, die Details in den Schatten fehlen gänzlich. (In der Durchsicht ist zu erkennen, dass sie tief im Innern der Schicht liegen.) Nun wurde im Kaliumferricyanid-Kaliumbromid-Bleichbad gebleicht, bis die Lichter vollständig verschwunden und alle Einzelheiten in den Schatten erschienen waren (2. Bild). Der gleichzeitig mitbehandelte Sensitometerstreifen (Kurve ② in Fig. 14) ergab, wie nach der Theorie zu erwarten war,  $\gamma_s = \gamma$ . Nun wurde ein so gebleichtes Bild mit *Schlippe's*chem Salz getont, bis die Fern-

<sup>1)</sup> *Witold Romer*, „Isohelie“, *Camera* **11**, 291 (1932).

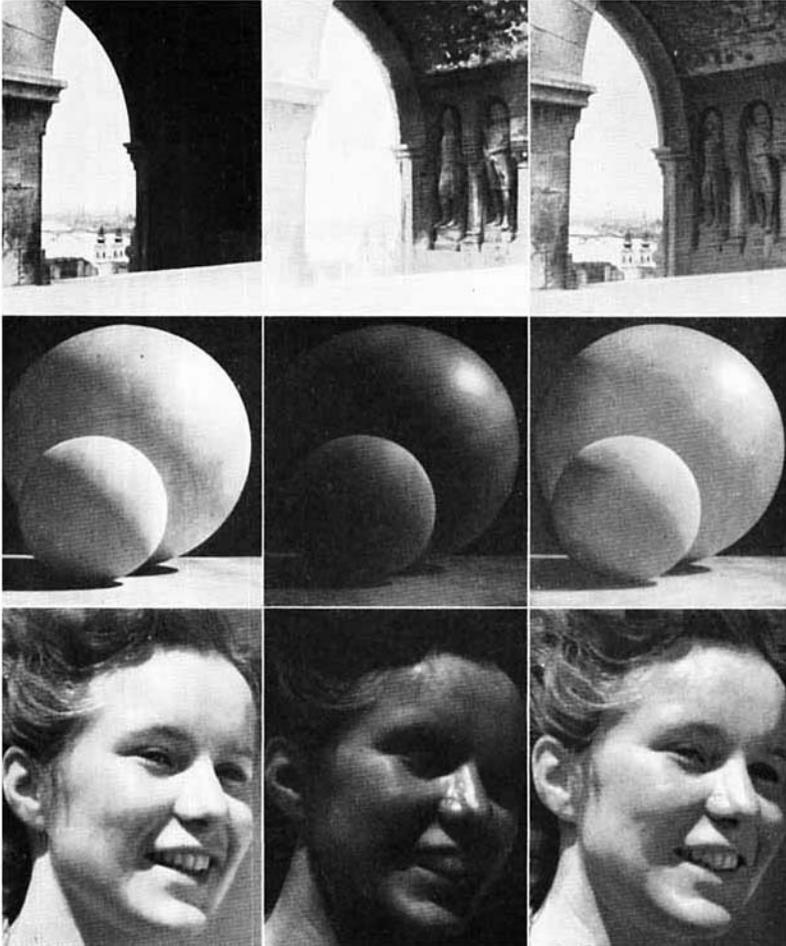


Fig. 11 = obere Reihe

Fig. 12 = mittlere Reihe

Fig. 13 = untere Reihe

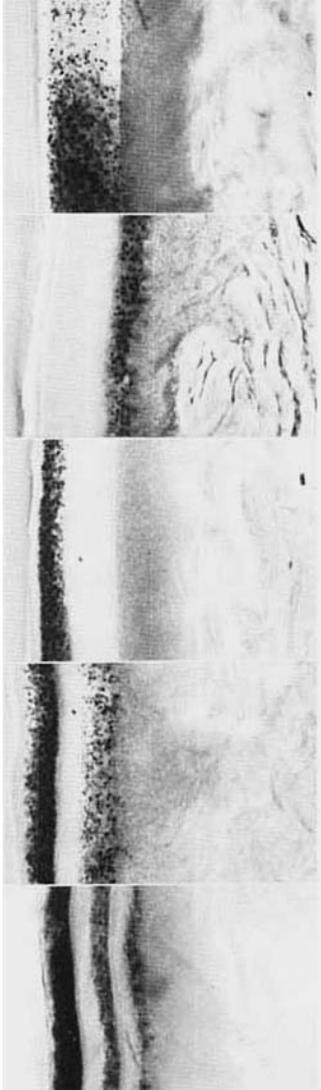


Fig. 17 a—c.

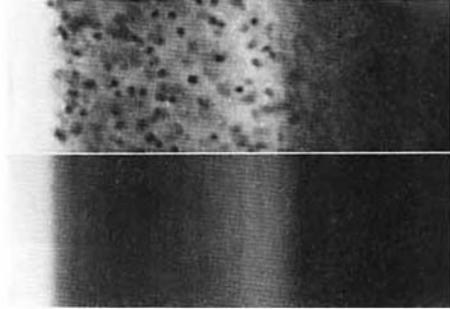


Fig. 18 a und b.

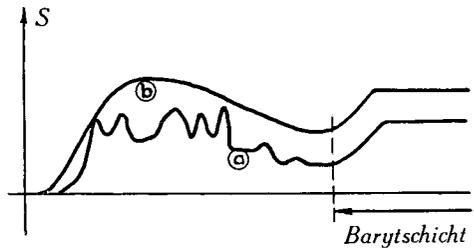


Fig. 19.

sicht wieder voll hervorgetreten war, dann wurde fixiert (3. Bild). Die dunkelsten Details sind noch gut zu erkennen, die Fernsicht besitzt die ursprüngliche Kraft, und die wenigen, bildnötigen Mittel-töne sind vorhanden. Der mitbehandelte Sensitometerstreifen ergab die deutlich Z-förmige Kurve ④, aus der man ersieht, dass auch nach der Tonung  $\gamma_s$  konstant geblieben, das  $\gamma_t$  aber — infolge Anwendung eines weichtonenden Bades — kleiner geworden ist. Ein ganz ausgebleichter, mit dem Bild zusammen getonter Streifen ergab Kurve ③. Wenn man von unwesentlichen Abweichungen absieht, so ist Kurve ④ wirklich nichts anderes als die Summe der Bleich- und der Tonkurve. Im übrigen ist der unter „Tonbäder“ beschriebene Verstärkungseffekt in den Lichtern in Kurve und Bild deutlich erkennbar.

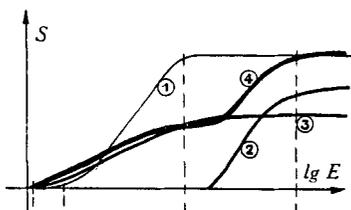


Fig. 14.

Beispiele 2 und 3 (Fig. 12 und 13, Tafel I und II) sollen die willkürliche Bildgestaltung illustrieren. Die ersten Bilder der beiden Reihen zeigen gewöhnliche Drucke der beiden Negative, die zweiten Bilder Drucke auf *Gevaert* Orthobrom hart, wie sie für das Verfahren nötig sind. Die dritten Bilder zeigen die zweiten nach der im Folgenden beschriebenen Behandlung.

1. Bleichen, bis die Lichter zu deutlich berandeten Flächen verbreitert sind.
2. Fixieren.
3. Bleichen bis zur ersten Bildstufe: bei den Kugeln die helleren Zonen, beim Portrait die helleren Hautpartien.
4. Teilweises Tönen.
5. Fixieren.
6. Bleichen bis zur zweiten Bildstufe: bei den Kugeln bis zu den Schlagschatten, beim Portrait bis zu den dunkelsten Stellen in Mundwinkel, Augen, Haaren etc.
7. Teilweises Tönen.
8. Fixieren.

Bleichbad: Kaliumferricyanid-Kaliumbromid.  
Tonbad: 0,1-proz. Natriumsulfidlösung.

Die mitbehandelten Sensitometerstreifen ergaben die Kurven ① (Kugeln) und ② (Portrait) in Fig. 15.

Es ist wohl unnötig zu erwähnen, dass das Verfahren auch an Diapositiven ausgeübt werden kann. Bei Negativen müssen entsprechend die Lichter wie die Schatten des Positivs behandelt werden und umgekehrt.

Weitere Einzelheiten zur praktischen Ausführung des Verfahrens sollen in anderem Zusammenhang in photographischen Zeitschriften veröffentlicht werden.

In der Einleitung wurde vorweggenommen, dass man sich bei theoretischen Erwägungen die Aufsichtskurve so weit geradlinig verlängert denken muss, als die Durchsichtskurve noch steigt. Dies soll durch einen einfachen Versuch begründet werden. Zwei Graukeilkopien (Fig. 16, Kurve ①) wurden gleich lange in gleichmässig

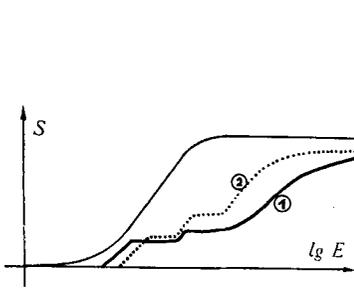


Fig. 15.

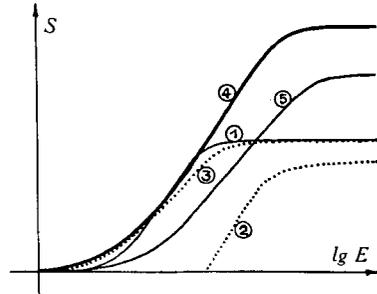


Fig. 16.

wirkendem Bad gebleicht. Die eine ergab nach Fixieren des gebleichten Teiles Kurve ②, die andere wurde in ein Tonbad gelegt, bis alles Gebleichte in Silbersulfid verwandelt war. Nun wurde das noch vorhandene Silber durch Bleichen und Fixieren herausgelöst und der zweite Streifen ausgemessen: Kurve ③. Auf diese Weise ist also die Photoschicht in eine untere Schicht Silber und eine obere Schicht Silbersulfid zerlegt, und beide Schichten sind für sich ausgemessen worden. Kurve ② gibt nur das vorhandene Silber und Kurve ③ nur das Silbersulfid wieder. Die Addition der beiden Kurven muss also das gesamte ursprünglich vorhandene Silber umfassen. In Kurve ④ ist diese Addition vollzogen worden, und wenn man sie mit der Durchsichtskurve ⑤ vergleicht, die den unbehandelten Streifen wiedergibt, so findet man obige Behauptung bestätigt.

#### Mikrophotographische Bestätigung der Theorie.

Es wurde bisher vorausgesetzt, dass sich an hellen Stellen eines photographischen Aufsichtsbildes eine geringe Anzahl Silberkörner an der Oberfläche der Schicht befänden und dass mit Zunahme der Schwärzung die Schicht tiefer und tiefer von Silberkörnern erfüllt sei. Wie, wenn diese Annahme falsch wäre? Es liesse sich denken, dass die Schwärzung ausschliesslich eine Funktion der Korndichte wäre und dass die vorhandenen Silberkörner gleichmässig in der ganzen Tiefe der Schicht verteilt lägen. Dann wäre allerdings nicht zu erklären, wie ein schnell reagierendes, langsam diffundierendes Bleichbad zuerst die hellen Töne vollständig ausbleichen und erst hernach die dunkleren angreifen kann. Ein solches Bad müsste die hellsten wie die dunkelsten Töne in gleichem Masse abschwächen; es müsste also — ganz entgegen unserer Theorie — weich bleichen. Nun haben zwar alle Experimente die Theorie bestätigt, aber wie lässt

sich beweisen, dass die betreffenden Bäder wirklich langsamer diffundieren als reagieren, dass die im Experiment gewonnenen Resultate wirklich durch die beschriebene Tiefenwirkung erreicht werden?

Ein Blick in die Tiefe der photographischen Schicht selbst kann da allein Aufschluss geben.

Man schneidet die zu prüfenden Stücke aus den Probestreifen aus, verklebt je vier mit Kollodium und umgibt sie durch mehrmaliges Eintauchen in Kollodiumlösung und Zwischentrocknen mit einer steifen Haut. Das sich ergebende Stück kann ohne weitere Einbettung ins Mikrotom gespannt werden. Die fertigen Schnitte — die dünnst-möglichen sind gerade noch brauchbar — werden in Kanadabalsam eingelegt. Für Mikrophotographien und Vergleiche, bei denen die Schichtdicke keine Rolle spielt, legt man besser in Glycerin ein, das die Schicht klärt und aufquellen lässt<sup>1)</sup>. Die 0,01 mm dicke Gelatine-Schicht verdickt sich bis zu 0,025 mm. Die Mikrophotographien wurden vom liegenden Mikroskop durch Bogenlicht direkt in die einäugige Spiegelreflexkamera Exakta projiziert und ergaben mit dunklem Grünfilter auf *Agfa-Isochrom*-Film bei rund 3 Sek. Belichtungszeit die Bilder auf Tafel II. Vergrößerung ~400fach, Ölimmersion. Es ist vorteilhaft, mit offener Aperturblende zu arbeiten, also bei geringer Tiefenschärfe, um aus den nicht dünn genug herstellbaren Präparaten eine Ebene klar herauszuphotographieren.

Fig. 17a, Tafel II, zeigt den Schnitt durch die Schicht eines Photopapieres. Man erkennt deutlich unter einer dünnen Gelatine-Hochglanzschicht die Photoschicht mit den Silberkörnern, dann die ungefähr gleich dicke Barytschicht, endlich die Papierfasern.

Fig. 17b zeigt den Schnitt durch einen Versuchsstreifen, der teilweise gebleicht und ausfixiert worden ist. Bis zu einer scharf ausgeprägten Grenze sind alle Silberkörner herausgelöst.

Fig. 17c zeigt den Schnitt durch einen Streifen, der ganz ausgebleicht, teilweise getont und ausfixiert worden ist. Bis zu einer scharf ausgeprägten Grenze sind alle Silberkörner in Silbersulfid verwandelt — was im Originalpräparat an der braunen Farbe erkenntlich war.

Fig. 17d zeigt den Schnitt durch einen, nach dem chemischen Tontrennverfahren behandelten Streifen: teilweise gebleicht, teilweise getont, Mitte ausfixiert. (Siehe erstes Bildbeispiel.)

Fig. 17e zeigt den Schnitt durch einen zweimal nach dem chemischen Tontrennverfahren behandelten Streifen. Zwei Zwischenschichten sind herausgelöst. (Siehe zweites und drittes Bildbeispiel.)

Nach diesen Mikrophotographien ist kein Zweifel mehr möglich, dass es sich beim chemischen Tontrennverfahren wirklich um die in der Theorie beschriebenen Tiefenwirkungen der Bäder handelt.

<sup>1)</sup> Phot. Ind. 46, 1253 (1938).

Es soll hier noch eine neue Methode entwickelt werden, wie man solche Tiefenwirkungen sensitometrisch untersuchen kann. Man stellt sich nach dem Negativ einer Mikrophotographie der zu untersuchenden Schicht eine Vergrößerung in dem Masstabe her, dass die Dicke der Schicht 10 cm beträgt (10000fache Vergrößerung). Eine solche Vergrößerung lässt sich im Densographen ausmessen, gibt aber eine bis zur Unbrauchbarkeit zackige Kurve, da die in dieser Vergrößerung auf ca. 3 mm Dicke abgebildeten Silberkörner alle einzeln ausgemessen werden. Bewegt man aber während der Belichtung des Vergrößerungspapiers das Negativ langsam parallel zur Schichtoberfläche, dann überlagern sich auf der so erhaltenen Kopie die Körner zu einer Grauskala, die der mittleren Korndichtevertellung in der untersuchten Schicht entspricht. Fig. 18 zeigt zwei derartige Vergrößerungen auf Bromsilberpapier, a bei ruhendem, b bei bewegtem Negativ, Fig. 19 a und b die entsprechenden Densogramme. Aus ihnen geht hervor, dass die Korndichte nach der Tiefe zu abnimmt. Damit ist die Grundlage der Theorie des chemischen Tontrennverfahrens bewiesen.

Für genauere Untersuchungen empfiehlt es sich, solche Vergrößerungen auf Reproduktionsplatten oder -filmen auszuführen unter ausschliesslicher Benützung des geraden Teiles der Gradationskurve. Es ist zu hoffen, dass diese neue mikrosensitometrische Methode zu weiteren Erkenntnissen über die Vorgänge im Innern der photographischen Schicht führen wird.

#### Zusammenfassung.

1. Beruhend auf den beiden bekannten Tatsachen, dass
  - a) die Schicht eines lichtempfindlichen Papiers Helligkeitwerte von bedeutend grösserem Umfang aufzunehmen vermag, als sie in der Aufsicht wiedergeben kann; und dass
  - b) Bleichbäder existieren, die Silber lösen, Silbersulfid aber nicht angreifen, wird ein

#### neues chemisches Tontrennverfahren

- aufgebaut, das gestattet, unter fortwährender visueller Beobachtung in einem fertigen photographischen Bilde die Gradationskurve in weiten Grenzen beliebig zu verändern.
2. Die Wirkungsweise verschiedener zur Ausübung des Verfahrens nötiger Bleich- und Tonbäder wird untersucht, in einer neuen Theorie erklärt und eingeteilt.
3. Es wird an Beispielen gezeigt, in welcher Weise die künstlerischen Ansprüche an das photographische Bild durch die entsprechenden Varianten des Verfahrens realisiert werden können.
4. Endlich werden Theorie und Erklärung des Verfahrens durch Mikrophotographien bestätigt und eine neue mikrosensitometrische Untersuchungsmethode für die Kornverteilung in der Tiefe der Photoschicht wird angegeben.