

Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers.

Von Dr. **J. M. Eder** und Hauptmann **G. Pizzighelli**.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1881.)

Über die Natur des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber, und sein Verhalten gegen chemische Entwickler, liegen nur sehr spärliche und widersprechende Angaben vor.

Russel, der Entdecker der chemischen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Bromsilber, untersuchte zwar das Chlorsilber auch, jedoch ohne günstigen Erfolg. Er schreibt: ¹ „Chlorsilber-Collodion mit alkalischem Entwickler (Pyragollol) gab ein Bild, welches rasch verschleierte“; fügt aber selbst hinzu, dass er das Chlorsilber noch nicht recht zu behandeln wisse.

Sutton, welcher diese Versuche wiederholte, ² konnte keine Spur eines latenten Lichtbildes auf Chlorsilber erhalten.

Berkeley, welcher sich in neuerer Zeit mit demselben Gegenstande beschäftigte, ³ erhielt, wie aus seinen Notizen hervorgeht, keine entscheidenden Resultate, was seinen Grund darin haben mag, dass er mit Hydrosulfiten als Entwickler operirte.

Dieser Theil der Photochemie des Chlorsilbers war also so gut wie unbekannt; wir gingen desshalb an die Lösung folgender Fragen:

1. In welcher Weise ist lichtempfindliches, zur chemischen Entwicklung taugliches Chlorsilber herzustellen?
2. Welche Eigenschaften zeigt das auf Chlorsilber entstandene latente Lichtbild im Allgemeinen?
3. Welche Agentien eignen sich am besten zur chemischen Entwicklung des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber?

¹ Photogr. Archiv 1867. pag. 41. (Aus den Photogr. News.)

² British Journal 1871. pag. 379.

³ British Journal 1877. pag. 202. — Photogr. News 1880. pag. 233.

Mit der Lösung dieser Frage war zugleich ein anderes Ziel zu erreichen, nämlich: Die Herstellung von Photographen auf Chlorsilber mit chemischer Entwicklung — die Realisirung eines neuen Principes der Photographie.

Nachdem wir unsere Untersuchungen zu einem günstigen Abschlusse gebracht haben, legen wir die wesentlichen Resultate derselben hiemit vor.

I. Über das Verhalten des auf verschiedene Weise erzeugten Chlorsilbers gegen Licht und chemische Entwickler im Allgemeinen.

Homogene Chlorsilberschichten lassen sich nur dadurch erhalten, dass man das Chlorsilber in einem Bindemittel zu einer Emulsion vertheilt und derartige Emulsionen zur Präparation von lichtempfindlichen Schichten verwendet.

Das Chlorsilber verhält sich sehr verschieden, je nachdem es in einer indifferenten Substanz, wie Pyroxylin, oder in einer leicht oxydirbaren (chlorabsorbirenden) Substanz, wie Gelatine, vertheilt ist. Von nicht minder grossem Einflusse erweist sich der Umstand, ob das Chlorsilber mittelst überschüssigen Chlorides oder überschüssigen Silbernitrate dargestellt wurde.

1. Chlorsilber in einer indifferenten Substanz (Pyroxylin) vertheilt.

Die zu unseren Versuchen benützte Chlorsilber-Collodion-Emulsion wurde dargestellt durch Versetzen einer ätheralkoholischen Lösung von reiner Collodionwolle mit Chlormagnesium und allmählichen Zusätze von Silbernitrat.¹ Zur Entfernung der löslichen Salze wurde die Emulsion mit Wasser gefällt, gewaschen, getrocknet und wieder in Ätheralkohol gelöst; nach viermaligem Fällen und Wiederauflösen benützten wir sie zu unseren Versuchen.

¹ Als nähere Vorschrift zur Darstellung von Chlorsilber-Collodion-Emulsion mit überschüssigem Chloride kann man benützen:

Alkohol Äther (1:1) 100 Cub.-Cent., Chlormagnesium 2.0 Grm., Pyroxylin 2 Grm., Silbernitrat 4.4 Grm.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichte stellten wir in den meisten Fällen dadurch fest, dass wir dünne damit überzogene Glasstreifen unter der Skala eines Vogel'schen Photometers belichteten; zunächst verglichen wir das bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrate erzeugte, dann gewaschene Chlorsilber, mit dem bei Gegenwart von überschüssigem Chlorid dargestellten. Es ergab sich, dass das mit überschüssigem Silbernitrat gefällte Chlorsilber sich im Lichte ein wenig rascher färbte, als das mit überschüssigem Chlorid erzeugte.¹ Wurde diese Schichte der Einwirkung eines chemischen Entwicklers (siehe unten) unterworfen, so fand eine durchgreifende Reduction, nicht nur jener Stellen statt, an welchen das Chlorsilber sichtlich dunkler gefärbt worden war, sondern die Reduction erstreckte sich um 5—10° des Photometers weiter; es steht somit ausser Zweifel, dass hier eine Entwicklung des latenten Lichtbildes stattfand.

Das mit überschüssigem Silbernitrat präparirte Chlorsilber war in Combination mit einem chemischen Entwickler lichtempfindlicher, als das mit überschüssigem Chlorid erzeugte, erlitt jedoch leicht eine unregelmässige Reduction, indem auch die nicht vom Lichte getroffenen Stellen reducirt wurden. War jedoch das Chlorsilber mit überschüssigem Chlorid dargestellt und demselben dann eine leicht oxydable organische Substanz (Tannin, Gallussäure, Morphinacetat etc.) beigemischt, so erreichte sie nicht nur die Lichtempfindlichkeit des mit überschüssigem Silbernitrat dargestellten Chlorsilbers völlig, sondern es übertraf das letztere sogar noch weit bezüglich der Regelmässigkeit, womit das latente Lichtbild durch den Entwickler reducirt wurde. Aus unseren Versuchen geht hervor, dass die chemische Entwicklung des latenten Bildes auf Chlorsilber weitaus besser und regelmässiger erfolgt, wenn Silbernitrat nicht einmal in Spuren zugegen ist.

¹ Dies stimmt mit den Angaben Monekhoven's (Photographie Notes, August, 1862, auch Poggendorff. Annal. Bd. 195. pag. 502) und H. W. Vogel's (Poggendorff Annal. Bd. 195. pag. 502) überein.

2. Über das Verhalten des in einer leicht oxydablen organischen Substanz vertheilten Chlorsilbers und den Einfluss von chemischen Sensibilisatoren auf dasselbe.

Bei Anwesenheit von organischen Substanzen muss jeder Überschuss an Silbernitrat vermieden werden, weil dasselbe sich in diesem Falle in kurzer Zeit zersetzt und schädlich wirkt (sogenannte Schleierbildung).

Als wir reine Chlorsilber-Collodion-Emulsion mit einer Emulsion verglichen, welcher Tannin, Gallussäure oder Morphinacetat beigemischt war, fanden wir, dass die erwähnten Zusätze die Empfindlichkeit des Chlorsilbers merklich gesteigert hatten. Diese Erhöhung der Empfindlichkeit machte sich nach zwei Richtungen hin geltend:

- a) Die reine Chlorsilber-Collodionschichte färbte sich unter dem directen Einflusse des Lichtes langsamer, als bei Gegenwart der genannten organischen Substanzen.
- b) Auch mit chemischer Entwicklung erwiesen sich Schichten von reinem Chlorsilber-Collodion merklich unempfindlicher als jene, welche mit den organischen Substanzen versetzt waren.

Über die Beziehungen zwischen den durch die Lichteinwirkung directe veranlassten und den durch Entwicklung hervorgerufenen Veränderungen bei Abwesenheit oder Gegenwart von Sensibilisatoren gibt folgende Tabelle Aufschluss:

Lichtempfindliche Substanz	Photometergrade sichtbar		
	durch blosse Belichtung	nach dem Behandeln mit neutralem Pyrogallol	nach d. Behandeln mit Pyrogallol + Natriumbicarbonat
Reines Chlorsilber .	3	4	5
Chlorsilb. + Tannin .	4	6	11
„ + Gallussäure	4	6	12
„ + Morphinacetat	5	13	25

Daraus folgt, dass die sensibilisirende Wirkung chlorabsorbirender organischer Substanzen, sowohl auf die Raschheit der unmittelbaren Schwärzung des Chlorsilbers durch das Licht, als auch auf die Schnelligkeit, womit das Chlorsilber ein entwicklungsfähiges latentes Lichtbild aufnimmt, in demselben Sinne stattfindet.

Durch diese Beobachtung erfährt das Vogel'sche Gesetz über die Sensibilisatoren eine neue Bestätigung. Ferner zeigt sich, dass die Fähigkeit des Chlorsilbers, ein latentes entwicklungsfähiges Lichtbild aufzunehmen, durch die Sensibilisatoren viel mehr gesteigert wird, als die Fähigkeit, sich im Lichte direct zu schwärzen. Der etwaige Einwand, dass die genannten organischen Substanzen während der Belichtung einen reducirenden (entwickelnden) Einfluss auf das Chlorsilber hätten ausüben können, erscheint unhaltbar; wir überzeugten uns nämlich durch wiederholte Versuche, dass weder Tannin und Gallussäure noch Morphinacetat auf Chlorsilber reducirend einwirken, sei es nun belichtetes oder unbelichtetes.

Noch viel günstiger, als die Beimengung organischer Substanzen zum Chlorsilber-Collodion, erweist sich die directe Suspendirung des Chlorsilbers in einem leicht oxydablen organischen Bindemittel, z. B. Gelatine. Das in Gelatine suspendirte Chlorsilber¹ schwärzt sich nicht nur rascher im Lichte, als das in Collodion vertheilte, sondern ist auch bei Einwirkung verschiedenartiger chemischer Entwickler viel lichtempfindlicher als letzteres wie folgende Tabelle zeigt:

¹ Die Chlorsilber-Gelatine-Emulsion wird in vortheilhafter Weise auf folgende Art dargestellt: 25 Grm. Gelatine werden in 200 CC. Wasser aufquellen gelassen; hierauf 7 Grm. Chlornatrium hinzugefügt und durch Erwärmung auf 40—50° C, die Lösung der Gelatine bewerkstelligt. Anderseits werden 15 Grm. Silbernitrat in 100 CC. Wasser gelöst, auf obige Temperatur erwärmt und in kleinen Partien der Gelatinelösung zugesetzt. Die nun gebildete Emulsion wird erkalten gelassen, und nach dem Erstarren durch längeres Waschen mit kaltem Wasser von den löslichen Salzen befreit.

Lichtempfindliche Substanz	Photometergrade sichtbar				
	durch blosse Beleuchtung	nach Behandlung mit neutralem Pyrogallol	nach Behandlung mit Pyrogallol + Natriumcarbonat	nach Behandlung mit Ferro-citrat	nach Behandlung mit Hydrochinon + Ammoniumcarbonat
Chlorsilber in Collodion.....	2	7	10	14	10
Chlorsilber in Gelatine.....	4	14	17	25	20

Dünne Schichten von Chlorsilber-Gelatine-Emulsion erscheinen unmittelbar nach der Darstellung im reflectirten Lichte rein weiss, und lassen gelbe und rothe Strahlen durch; beim längeren Digeriren in der Wärme wird die Emulsion etwas undurchsichtiger, zugleich erleidet das Chlorsilber eine molekulare Veränderung.

Eine dünne Schichte erscheint in der Durchsicht nach 12 bis 24 Stunden Digestion bei 35—40° C. rothviolett; sie lässt jetzt neben rothem und gelbem auch viel blaues Licht durch. Zugleich wird die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers etwas gesteigert, ähnlich wie dies beim Bromsilber schon lange sichergestellt wurde; allerdings bei ersterem bei Weitem nicht in jenem Masse, wie bei letzterem. Lange digerirte Chlorsilber-Emulsion färbt sich am Tageslichte nur unbedeutend rascher, als kurz digerirte; auch mit chemischer Entwicklung ist die lang digerirte etwas, jedoch nicht erheblich empfindlicher und der Unterschied beträgt nur 1 bis 2 Photometergrade.

Unsere hiemit mitgetheilten Erfahrungen über das photochemische Verhalten des Chlorsilbers vor und nach der Digestion in der Wärme finden ihre Erklärung in den Beobachtungen, welche Stas bei seinen eingehenden Untersuchungen über die verschiedenen Molecularformen des Chlorsilbers machte.¹ Es erscheint hiemit auch die interessante Thatsache sichergestellt,

¹ Compt. rend. Bd. LXXIII, pag. 998. Chem. Centrbl. 1871, p 710.

dass die Modificationen des Chlorsilbers eine verschiedene Lichtempfindlichkeit zeigen und sich dasselbe daher analog dem Bromsilber verhält. Über den Einfluss der molecularen Beschaffenheit des Chlorsilbers auf die Farbe des reducirten metallischen Silbers, siehe VIII.

II. Über den Einfluss fremder Stoffe auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers.

Über die Wirkung von überschüssigem Silbernitrat, sowie organischen Substanzen als Sensibilisatoren wurde schon im Vorhergehenden gesprochen. Über den Einfluss anderer Substanzen wäre noch zu bemerken:

1. Dass bei Gegenwart von überschüssigem Alkalichlorid und in noch höherem Grade bei Gegenwart von Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, das Entstehen des latenten Lichtbildes verzögert, beziehungsweise gänzlich gehemmt wird.
2. Dass Ammoniak die Zersetzung im Lichte ausserordentlich befördert.

Wir fanden, dass Chlorsilber-Ammoniak sich nicht nur viel rascher am Lichte schwärzt, als reines Chlorsilber, sondern dass es auch rascher ein unsichtbares latentes Lichtbild aufzunehmen im Stande ist, und zwar ungefähr in dem dritten Theil der für reines Chlorsilber nöthigen Zeit; dies lässt sich auch nach kurzer Einwirkung von Ammoniakdämpfen auf Chlorsilberplatten bemerken.

Erzeugt man eine Chlorsilber-Emulsion¹ mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, wäscht² und trocknet sie, so enthält sie kein Ammoniak mehr, hat aber nichtsdestoweniger ihre Eigenschaften verändert. Das Chlorsilber erhält eine etwas grössere Lichtempfindlichkeit, ungefähr in demselben Verhältnisse als

¹ Bei unseren Versuchen benützten wir Gelatine-Emulsion; es wurde unter Beibehaltung der oben angegebenen Relationen, der Silbernitratlösung so viel Ammoniak zugesetzt, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder auflöste.

² Merkwürdigerweise gehen nur geringe Spuren von Chlorsilber in das Waschwasser.

dies bei längerer Digestion in der Wärme eintritt. Die molekulare Form des erhaltenen Chlorsilbers ist aber auf die Farbe des durch den Entwickler reducirten Silbers von grossem Einflusse (s. VIII).

III. Über die Natur des Lichtbildes.

Durch längere Belichtung wird Chlorsilber dunkel gefärbt, (violett bis schwarzviolett) indem, wie man wohl als erwiesen anzusehen hat, Silbersubchlorid entsteht; durch sehr kurze, fast momentane Belichtung erleidet das Chlorsilber keine sichtbare Färbung; dennoch tritt eine Zersetzung desselben durch das Licht ein, wie wir aus seinem Verhalten gegen Reductionsmittel feststellten. (Siehe sub V.)

Viele reducirende Substanzen, sogenannte chemische Entwickler, reduciren nämlich auch das nur momentan belichtete wenn auch nicht geschwärzte Chlorsilber, ohne das vor Lichteinwirkung geschützt gewesene im geringsten zu afficiren.

Wir fanden bei unseren Untersuchungen die bemerkenswerthe Thatsache, dass das unsichtbare latente Lichtbild gegen Reagentien sich ganz ähnlich wie das im Lichte geschwärzte verhält, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Wirkung auf	
	das durch das Licht geschwärzte Chlorsilber (Silbersubchlorid)	den unsichtbaren Lichteindruck bezüglich dessen Entwicklungsfähigkeit
Salpetersäure $d = 1.15$	selbst nach 15 Minuten ohne Wirkung.	selbst nach 15 Minuten ohne Wirkung.
Salpetersäure $d = 1.33$	dtto	dtto
Salpetersäure $d = 1.40$	nach 30—60 Sekunden ohne Wirkung, nach längerer Einwirkung partielle Lösung von Silber.	wird geschwächt, nach längerer Einwirkung zerstört.
Salzsäure $d = 1.20$	führt es langsam in weisses Chlorsilber über.	zerstört denselben.
Schwefelsäure $d = 1.32$	sehr geringe Schwächung.	sehr geringe Schwächung.

	Wirkung auf	
	das durch das Licht geschwärzte Chlorsilber (Silbersubchlorid)	den unsichtbaren Licht-eindruck bezüglich dessen Entwicklungsfähigkeit
Salpetrige Säure	?	schwächt denselben.
Königswasser, Eisen-, Kupfer-, Quecksilberchlorid	bilden weisses Silberchlorid	zerstört denselben.
Ferridcyankalium	führt es in Silberchlorid und Ferrocyansilber über.	dtto
Bromwasser	bildet ein Gemenge von Silberchlorid und Silberbromid	dtto
Jodtinctur	bildet ein Gemenge von Silberchlorid und Silberjodid.	dtto
Quecksilberoxydnitrat	bildet weisses Quecksilberchlorid und Silbernitrat.	dtto
Concentrirte Chlorammoniumlösung	äusserst langsame Bildung von Silberchlorid.	geringe Schwächung.
Kalium bichromat „ permanganat	Bildung von Silberoxychlorid (?)	dtto

Die Übereinstimmung der Reactionen des Silbersubchlorides und des durch kurze Belichtung nicht sichtlich veränderten Chlorsilbers ist auffallend. Der Schluss, dass das latente Bild auf Chlorsilber ebenfalls aus Silberchlorid bestehe, erscheint demnach gerechtfertigt; die Veränderung des Chlorsilbers in beiden Fällen dürfte somit qualitativ gleich und nur quantitativ verschieden sein. Diese Annahme wird durch die Thatsache unterstützt, dass das Chlorsilber dort wo es geschwärzt ist, durch passende Reductionsmittel rascher und durchgreifender reducirt wird als dort, wo es nur kurz belichtet und nicht geschwärzt wurde.¹

¹ Bei sehr lang fortgesetzter Belichtung verliert das geschwärzte Chlorsilber wieder etwas von seiner Fähigkeit, sich im chemischen Entwickler

Dass im Lichte veränderte Chlorsilber kein metallisches Silber, sondern Silbersubchlorid enthält, und nach dem Behandeln mit chemischen Entwicklern zu Metall reducirt wird, zeigt folgender hübsche Versuch:

Werden zwei mit Chlorsilber-Collodion überzogene Glasstreifen gleich lange bis zur deutlichen Dunkelfärbung belichtet, hierauf der eine mit einem der unten angegebenen chemischen Entwickler behandelt, dann beide in Salpetersäure ($d = 1.15$) gelegt, so bleibt der bloß belichtete ganz unverändert, während das entwickelte Glas blank wird, weil sich metallisches Silber gebildet hatte, welches jetzt aufgelöst wurde.

IV. Über die Solarisationserscheinungen auf Chlorsilber.

Wir constatirten, dass das Chlorsilber in ähnlicher Weise der Solarisation unterworfen ist wie das Bromsilber; allerdings bedarf es hiezu einer relativ längeren Zeit. Wird nämlich Chlorsilber andauernd dem Lichte ausgesetzt, so steigt anfänglich die Fähigkeit sich im Entwickler zu reduciren, indem es sich zugleich allmählig dunkler färbt; bei weiterer Belichtung dunkelt es zwar weiter nach, jedoch die Fähigkeit, sich im Entwickler zu reduciren, nimmt allmählig wieder ab.

Diese Erscheinung beobachteten wir bei allen von uns untersuchten Entwicklern. Dass das bis zur Solarisation belichtete Chlorsilber von dem kurz belichteten auch in anderer Richtung vollständig verschieden ist, zeigt folgender Versuch:

Es wurde eine mit einer Chlorsilberschichte überzogene Platte unter der Photometerskala so lange belichtet, bis beim Entwickeln Grad 1 und 2 solarisirt erschien; eine andere ebenso lange belichtete Platte, wurde nach dem Belichten mit Salpetersäure ($d = 1.33$) behandelt, bei darauf folgender Entwicklung zeigte sich aber gar keine Solarisationserscheinung.

Daraus geht hervor, dass das solarisirte Chlorsilber seinem Wesen nach von dem normal belichteten Chlorsilber verschieden ist, indem nur ersteres von Salpetersäure angegriffen wird, letzteres aber nicht.

zu reduciren (sogenannte Solarisation), was auf einen secundären Process beruht. Siehe Abschnitt IV.

Stark reducirende Lösungen bringen die Solarisations-Erscheinungen besser zum Vorschein, als schwach reducirende. Das verschiedene Verhalten des solarisirten und des normal belichteten Chlorsilbers gegen Reductionsmittel drückt sich in folgender Weise aus.

	Starker Entwickler und langandauernde Entwicklung	Schwacher Entwickler und kurz andauernde Entwicklung
Solarisiertes Chlorsilber	wird weniger durchgreifend reducirt, als normal belichtetes	wird stärker reducirt als normal belichtetes

V. Über die Analogie des latenten Lichteindruckes auf Chlorsilber mit jenem auf Bromsilber.

Bromkalium bringt im belichteten Chlorsilber eine merkwürdige Veränderung hervor; das gedunkelte Chlorsilber verwandelt sich nämlich, ohne wesentliche Farbenveränderung in dunkles Bromsilber.

Eine ganz analoge Umwandlung konnten wir durch Behandlung mit Bromkalium an dem latenten Lichteindrucke auf Chlorsilber hervorbringen.

Es wurde ein mit Chlorsilber-Emulsion überzogener Glasstreifen so lange unter der Photometerskala belichtet, dass durch Entwicklung mit Ferrocitrat Grad 16 noch sichtbar geworden wäre; dieser Streifen wurde sodann durch einige Stunden in Bromkaliumlösung gelegt. Das latente Lichtbild liess sich jetzt nicht mehr mit dem für Chlorsilber geeigneten chemischen Entwickler (Ferrocitrat, neutrales Pyrogallol) hervorrufen, hingegen bei Behandlung mit den für Bromsilber passenden Entwicklern, wie Kaliumferrooxalat oder ammoniakalischem Pyrogallol, fand die Entwicklung des latenten Lichteindruckes vollständig statt.

Beim Behandeln mit Bromkalium findet also eine vollständige Substitution des Chlors durch Brom statt und das latente Chlorsilberbild lässt sich durch einfache Substitution des Chlors durch Brom in ein latentes Bromsilberbild umwandeln.

Hiedurch erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass in beiden Fällen die durch einen latenten Lichteindruck veränderten Silberverbindungen analog zusammengesetzt sind.

VI. Über jene Reductionsmittel, welche geeignet sind, den latenten Lichteindruck auf Chlorsilber zu entwickeln.

Im Allgemeinen wird Chlorsilber durch reducirende Agentien viel rascher zu Metall reducirt als Bromsilber, worauf schon in den „Beiträgen zur Photochemie des Bromsilbers“¹ hingewiesen wurde.

Die für Bromsilber geeigneten Reductionsmittel, als: Kaliumferrooxalat, Pyrogallol + Ammoniak, Pyrogallol + Ätzkali, Pyrogallol + Ammoniumssequicarbonat, Natriumhydrosulfit, Hydrochinon + Ätzammoniak, wirken auf Chlorsilber so energisch, dass nicht nur die belichteten Theile, sondern mehr oder weniger auch die nicht belichteten Theile desselben reducirt werden.

Für belichtetes Chlorsilber fanden wir nur schwächere Reductionsmittel geeignet; im Folgenden sind selbe in der Reihenfolge ihrer Brauchbarkeit angeführt:

1. Ammoniumferrocitrat bei Gegenwart von freier Citronensäure.²
2. Verdünnte Hydrochinonlösung + Ammoniumssequicarbonat.³
3. Hämatoxylin + Ammoniumssequicarbonat.
4. Neutrales Pyrogallol ($\frac{1}{2}$ —1 Perc.)
5. Pyrogallol + Natriumbicarbonat.
6. Gallussäure + Ammoniak.

¹ Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. II. Abth. Bd. LXXXI, pag. 679.

² Wir bedienen uns mit Vorliebe dieses Entwicklers und stellen denselben folgendermassen dar: 600 Grm. Citronensäure werden in der Wärme in 2 Liter Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt; hierauf werden 400 Grm. Citronensäure hinzugefügt und die Flüssigkeit auf 4 Liter verdünnt. 90 CC. dieser Lösung werden mit 30 CC. einer kalt gesättigten Eisenvitriollösung und 6 CC. Chlornatriumlösung 1:30 gemischt. Überschuss von Eisenvitriol drückt die Wirksamkeit des Entwicklers bedeutend herab. Das Natriumferrocitrat vermag bei diesem Verfahren das Ammoniumsalz nicht zu ersetzen.

³ Auf 150 CC. Wasser, 0.3 Grm. Hydrochinon, 0.6 Grm. Chlornatrium und 1 Grm. Ammoniumssequicarbonat.

Ein, wenn auch nur schwaches und unregelmässiges, Entwicklungsvermögen besitzen ferner noch:

Tannin + Ammoniak, Brenzcatechin + Ammoniumcarbonat, Resorcin + Ammoniumcarbonat, Glucose + Ätzkali, Natriumferrocitrat, Ferroacetat, Ferrosuccinat, Ammoniumferrotartrat.

Gar kein Entwicklungsvermögen besitzen:

Angesäuertes Pyrogallol, reines Tannin, Brenzcatechin, Resorcin, Hämatoxylin, Gallussäure, Morphinacetat, Eisenvitriol und viele andere unorganische Eisensalze etc.

Im Anschlusse an das oben Gesagte erscheinen noch folgende Bemerkungen von Belang:

Bei allen den angeführten Entwicklern ist ein Zusatz von 0.1—0.3 Perc. Chlornatrium höchst förderlich, um bei verlängerter Einwirkung des Reductionsmittels die Schwärzung der nicht belichteten Theile des Chlorsilbers hintanzuhalten. Zusatz von Bromkalium an Stelle des Chlornatriums ist nicht anzurathen, da es die Entwicklung verzögert, unter Umständen ganz aufhebt.

VII. Über die relative Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers und über den Einfluss der Qualität des chemischen Entwicklers auf dieselbe.

Das Chlorsilber mit chemischer Entwicklung braucht in allen uns vorgekommenen Fällen eine längere Belichtung, als das Bromsilber.

Um den latenten Lichteindruck auf Chlorsilber kräftig zur Entwicklung zu bringen, muss man je nach der Qualität der reducirenden Lösung 40—500mal länger belichten, als bei Bromsilber (mit Ferroalat-Entwicklung).

Ähnlich wie beim Bromsilber erweist sich die Lichtempfindlichkeit des mit chemischer Entwicklung combinirten Chlorsilbers, als eine Function der Beschaffenheit des Chlorsilbers und jener des Entwicklers. Im Allgemeinen fanden wir, dass die erforderliche Belichtungszeit um so geringer ist, je concentrirter der Entwickler ist, je energischer er reducirend wirkt und je länger seine Einwirkung dauert. Mit Bezug auf den letzteren Punkt namentlich, ist es aber schwierig, absolut genaue Angaben über die

jedem Entwickler entsprechenden Expositionszeiten zu machen; den folgenden Zahlen jedoch kommt eine ziemlich grosse Genauigkeit zu, da sie das Mittel von vielen Versuchen sind.

Wir bringen in nachstehender Tabelle eine vergleichende Zusammenstellung des Chlorsilbers mit andern Silberverbindungen, wobei die für Bromsilber mit chemischer Entwicklung erforderliche Belichtungszeit = 1 und die dem entsprechende Lichtempfindlichkeit = 100 angenommen wurde.

Zur Berechnung der weiteren Daten gingen wir von der Voraussetzung aus, dass die Lichtempfindlichkeit einer Verbindung umgekehrt proportional sei, mit der zur Hervorbringung eines beobachteten Effectes nöthigen Belichtungszeit.

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass bei den anzufohrenden Silberverbindungen kein überschüssiges Silbernitrat vorhanden war, sondern dass bei ihrer Darstellung lösliche Bromide respective Chloride und Jodide vorwalteten; ausgenommen sind nur diejenigen, bei welchen das Lichtbild auf physikalischem Wege entwickelt wurde.

Lichtempfindliche Substanz	Nöthige Belichtungszeit, um ein kräftiges Lichtbild hervorzubringen	Lichtempfindlichkeit der Verbindung
Bromsilber mit chem. Entwicklung (Kaliumferrooxalat)	1	100
Bromsilber mit physikalischer Entwicklung (nasses Collodionverfahren)	5—7	16—25
Jodsilber mit chem. Entwicklung (Kaliumferrooxalat)	—	0
Jodsilber mit physik. Entwicklung (nasses Collodionverfahren)	4—5	20—25
Chlorsilber mit chemischer Entwicklung	Ammoniumferrocitrat	50
	Pyrogallol	100
	Hydrochinon + Ammoniumcarbonat	150
	Hämatoxylin + Ammoniumcarbonat	500
Chlorsilber ohne Entwicklung	Entstehen eines nach dem Fixiren kräftig erscheinend. Bildes	18000—45000 0·002—0·006
	Beginn der oberflächlichen Schwärzung	150—200 0·5—0·7

VIII. Einfluss des molecularen Zustandes des Chlorsilbers und der Qualität des Entwicklers auf die Farbe des reducirten metallischen Silbers.

Wie schon erwähnt, wird das mit chemischen Entwicklern behandelte Chlorsilber an den vom Lichte getroffenen Stellen zu metallischem Silber reducirt. Obwohl letzteres keine organische Substanz beigemischt enthält (namentlich bei Entwicklung mit Ammoniumferrocitrat¹), erscheint es doch in dünner Schichte und bei durchfallendem Lichte betrachtet, je nach der Operationsmethode in den verschiedensten Farben.

Kurz angedeutet, fanden wir folgende Gesetzmässigkeit bei unseren zahlreichen Versuchen zum Ausdrucke kommen :

1. Das längere Zeit in der Wärme digerirte, sowie das mit ammoniakalischem Silbernitrat dargestellte Chlorsilber, welches also in beiden Fällen eine moleculare Veränderung erlitten hat (siehe sub IV), gibt ein dunkler gefärbtes Silber als gewöhnliches ganz analog entwickeltes Chlorsilber. Letzteres liefert metallisches Silber, welches mehr zu gelben, rothen bis rothbraunen Tönen neigt; ersteres gibt dunkelbraune, schwarzviolette bis schwarze Töne.
2. Der Ammoniumferrocitrat-Entwickler gibt bei dem gewöhnlichen Chlorsilber rothbraun, bei dem modificirten schwarzbraun gefärbtes Silber.
3. Hydrochinon + Ammoniumcarbonat reducirt das Chlorsilber in beiden Modificationen mit rother bis roth-violetter Farbe.
4. Pyrogallol, Gallussäure + Ammoniumcarbonat geben braun gefärbtes Silber.
5. Je kürzer das Chlorsilber belichtet wurde und je langsamer sich das latente Bild entwickelte, desto dunkler wird die Farbe. Kurz entwickelte Schichten nehmen immer hellere Farbentöne an.

¹ Nachweisbare Mengen organischer Substanz fanden aber sich vor, wenn mit Hämatoxylin entwickelt wurde. Die hiebei angewendeten Mischungsverhältnisse sind folgende: Wasser 130 CC., Hämatoxylin 0·5 Grm., Chlor-natrium 0·5 Grm., Ammoniumcarbonat 0·5 Grm.

Offenbar hängt die Farbe der Silberschichte in den einzelnen Fällen hauptsächlich von der molekularen Beschaffenheit, welche das Silber bei der Reduction erhielt, ab.

IX. Über die Bedeutung des Chlorsilbers mit chemischer Entwicklung für die Photographie.

Die Regelmässigkeit, womit das belichtete Chlorsilber mit den oben genannten chemischen Entwicklern, Lichtbilder zu erzeugen gestattet, macht es zur Verwendung in der Photographie vorzüglich geeignet.

Wohl wird es an Lichtempfindlichkeit vom Bromsilber mit chemischer Entwicklung und vom Jodsilber mit physikalischer Entwicklung übertroffen, so dass es zu Aufnahmen in der Camera nicht empfohlen werden kann; immerhin hat aber Chlorsilber-Gelatine eine genügende Lichtempfindlichkeit, um bei directem Gaslichte in 20—30 Minuten nach einem photographischen Negative ein vollständig ausgearbeitetes Positiv zu geben.

Der Vorzug des Chlorsilber-Copirverfahrens mit Entwicklung, liegt hauptsächlich darin, dass er Bilder von ausserordentlicher Zartheit und Brillanz, mit ungewöhnlich schönen warmen Tönen liefert, und dadurch unter den photographischen Copirverfahren eine hervorragende Stelle einnimmt.

Als besonders geeignet erscheint es zur Herstellung von Dispositiven auf Glas nach photographischen Negativen; derartige Bilder übertreffen in jeder Beziehung die nach den bisher bekannten Methoden erzeugten.

Von jenen nach dem Pigmentverfahren (Gelatine mit Kaliumbichromat und Pigmenten) hergestellten, haben sie den Vortheil der Kornlosigkeit und der rascheren Herstellung voraus.

Erstere Eigenschaft macht sie hauptsächlich zum Vergrößerungsprocess, zu Projectionsbildern verwendbar; letztere ist besonders bei trüben Wetter von unschätzbarem Vortheile.

Sorgfältig angestellte Versuche ergaben, dass zur Erzielung gleich dichter Lichtbilder, bei unserem Verfahren eine Belichtung von 5 Secunden genügend, während bei dem Pigmentverfahren hiezu eine Belichtung von 8 Stunden nöthig war.

Wollte man durch directe Schwärzung des Chlorsilbers, ein gegenwärtig sehr häufig geübtes Verfahren, ähnliche Resultate

erhalten, wie bei unserem Verfahren mit Entwicklung, so müsste man, wie aus der vorhergehenden Tabelle ersichtlich ist, 900mal länger belichten, was übrigens noch sehr gering berechnet ist.

Vor dem empfindlicheren Bromsilber hat das Chlorsilber zu den angegebenen Zwecken den Vorzug, modulirtere Bilder zu geben und bei der Entwicklung leichter controlirt werden zu können.

Das Fixiren der auf Chlorsilber entwickelten Bilder erscheint am geeignetsten durch unterschwefligsaures Natron; Cyankalium wirkt zu energisch und löst leicht die zarteren Bildstellen auf.

Durch Behandlung mit Goldlösungen lässt sich die Farbe der Bilder nach Belieben modificiren.

Schliesslich bemerken wir, dass die gegenwärtige ungünstige Jahreszeit uns hinderte, die Wirkungen des Sonnenspectrums auf Chlorsilber mit chemischer Entwicklung zu studiren und die Lösung der damit zusammenhängenden Fragen ins Auge zu fassen; wir behalten uns jedoch vor, diese Untersuchungen durchzuführen und die Resultate derselben nachträglich vorzulegen.

Wien, Photographische Anstalt des k. k. technischen und administrativen Militär-Comité.
