

Über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in verschiedenen anorganischen und organischen Lösungsmitteln

von

Eduard Valenta.

Aus dem photochemischen Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1894.)

Obwohl die Löslichkeit der Silberhaloidverbindungen schon zu wiederholtenmalen in verschiedener Richtung den Gegenstand eingehender Untersuchungen bildete, fehlen doch gerade jene Daten, welche auf das Auflösungsvermögen der wichtigsten Lösungsmittel für Chlor-, Brom- und Jodsilber Bezug haben und von Belang für die Beurtheilung der verschiedenen Fixirungsprocesse in der Photographie wären.

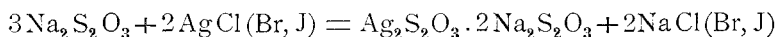
Die Umsetzungsgleichungen von Natriumthiosulfat mit den Silberhaloidsalzen lassen andere Löslichkeitsverhältnisse voraussetzen, als dies de facto dem experimentell ermittelten Auflösungsvermögen dieses Körpers für die genannten Verbindungen entspricht. Ähnliches gilt vom Cyankalium und von den Rhodaniden etc.

Dies war der Grund, welcher mich veranlasste, eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers in wässerigen Lösungen von Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumcarbonat, Ammoniak, Cyankalium, Rhodanammonium, Rhodan calcium, Rhodanbarium, Rhodanaluminium, ferner Thiocarbamid und Thiosinamin anzustellen.

Lösungsmittel	Concentration	100 g Lösung vermögen aufzulösen Grammen:			Anmerkungen
		AgCl	AgBr	AgJ	
Natriumthiosulfat . .	1 : 100	0·40	0·35	0·03	} Die Bestimmungen wurden bei 20° C. gemacht.
»	5 : 100	2·00	1·90	0·15	
»	10 : 100	4·10	3·50	0·30	
»	15 : 100	5·50	4·20	0·40	
»	20 : 100	6·10	5·80	0·60	
Ammoniumthiosulfat	1 : 100	0·57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
»	5 : 100	1·32	—	—	
»	10 : 100	3·92	—	—	
Natriumsulfit	10 : 100	0·44	0·04	0·01	} 25° C.
»	20 : 100	0·95	0·08	0·02	
Ammoniumsulfit . . .	10 : 100	Spuren			
Ammoniumcarbonat	10 : 100	0·05	—	—	
Ammoniak	3 proc.	1·40	—	—	
»	15 »	7·58	—	—	
—	—	—	—	—	
Magnesiumchlorid .	50 : 100	0·50	—	—	
Cyankalium	5 : 100	2·75	6·55	8·23	25° C.
Rhodanammium . . .	5 : 100	0·08	0·21	0·02	} 20° C.
»	10 : 100	0·54	2·04	0·08	
»	15 : 100	2·88	5·30	0·13	
Rhodankalium	10 : 100	0·11	0·73		25° C.
Rhodancalcium	10 : 100	0·15	0·53	0·03	
Rhodanbarium	10 : 100	0·20	0·35	0·02	
Rhodanaluminium . .	10 : 100	2·02	4·50	0·02	
Thiocarbamid	10 : 100	0·83	1·87	0·79	25° C.
Thiosinamin	1 : 100	0·40	0·08	0·008	
»	5 : 100	1·90	0·35	0·05	
»	10 : 100	3·90	0·72	0·09	

Wenn man die obige Tabelle näher betrachtet, so wird es auffallen, dass das Auflösungsvermögen des Natriumthiosulfates in wässrigen Lösungen gegenüber Chlor-, Brom-

und Jodsilber ein so verschiedenes ist. Dies entspricht keinesfalls jenen Zahlen, welche sich hiefür aus den Umsetzungs-gleichungen



berechnen lassen. Es setzt sich vielmehr das Jodsilber bei mittleren Temperaturen (18—24° C.) selbst bei mehrtägigem Digeriren mit überschüssigem Natriumthiosulfat in wässriger Lösung nur zum Theile in das lösliche Thiosulfat-Doppelsalz um, und desshalb vermögen Lösungen von Natriumthiosulfat nur ungefähr den zehnten Theil Jodsilber gegenüber Brom- und Chlorsilber aufzulösen. Dagegen zeigte es sich, dass Chlor- und Bromsilber ungefähr dieselbe Löslichkeit in Natriumthiosulfatlösungen besitzen.

Die angeführten Resultate stimmen auch vollkommen mit den in der photographischen Praxis gemachten Erfahrungen, die leichtere oder schwerere Fixirbarkeit von Brom-, respective Jodsilberplatten betreffend, überein.

Analog demjenigen des Natriumthiosulfates ist das Verhalten des Ammoniumthiosulfates gegen Silberhaloidsalze, jedoch bleiben die Löslichkeitszahlen, welche ich mit diesem Körper erhalten habe, etwas hinter jenen des Natriumthiosulfates zurück, was seinen Grund in dem Umstande hat, dass das käufliche sogenannte »reine Ammoniumthiosulfat«¹ stets etwas zersetzt ist.

Das Natriumsulfit, dessen Lösungsvermögen für Chlorsilber zuerst Svensson² erkannte und welches als Fixirmittel für Chlorsilberbilder von Abney³ verwendet wurde, zeigt in der That in concentrirten Lösungen ein ziemlich gutes Auflösungsvermögen für Chlorsilber, ist jedoch zehnmal weniger wirksam als Natriumthiosulfat; Brom- und Jodsilber werden

¹ Das von mir verwendete Ammoniumthiosulfat wurde von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz als »chemisch rein« bezogen. Spiller (Phot. Arch., 1868, S. 63) und später Labarre (Phot. Arch., 1892, S. 374) empfahlen dieses Salz als Ersatz des Fixirnatrons für die Zwecke des Photographen wegen seiner grösseren Löslichkeit, jedoch bietet dasselbe keinerlei nenenswerthe Vortheile.

² Gmelin, Handb. d. Chemie, III. Bd. (1875), S. 968.

³ Eder, Jahrb. f. Photogr. f. 1887, S. 39 u. 314.

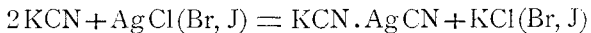
nur in Spuren gelöst. Ammoniumsulfid steht bezüglich seines Lösungsvermögens für Silberhaloidsalze hinter dem Natriumsulfid zurück. Ein sehr schlechtes Lösungsmittel ist auch das Ammoniumcarbonat; dasselbe löst wässrig Chlorsilber nur sehr wenig, Brom- und Jodsilber gar nicht auf.

Das Lösungsvermögen des wässrigen Ammoniaks für Chlorsilber wurde von Pohl, Hager u. A. bestimmt.

Die Resultate der von mir gemachten Versuche stimmen mit diesen Zahlen ziemlich überein. Das Ammoniak ist demzufolge ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber; als Fixirmittel zu photographischen Zwecken ist dieser Körper aber nur schlecht verwendbar, weil es in jenen Concentrationen, in denen es sehr wirksam ist, Bildschichten und Papiere angreift.

Von den Metallchloriden, welche mit Chlorsilber lösliche Doppelverbindungen geben, ist insbesondere das Magnesiumchlorid zu erwähnen, weil dasselbe von Liesegang¹ als Fixirmittel für Chlorsilberbilder empfohlen wurde. Jedoch ist das Lösungsvermögen² des Magnesiumchlorides mit jenem von Natriumhyposulfid nicht zu vergleichen, indem eine concentrirte Chlormagnesiumlösung (1:2) kaum mehr Chlorsilber aufzunehmen vermag als eine einprocentige Natriumthiosulfatlösung.

Das kräftigste aller Lösungsmittel ist unzweifelhaft das Cyankalium, welches insbesondere desswegen bemerkenswerth erscheint, weil es Chlor-, Brom- und Jodsilber rasch löst. Bemerkenswerth ist die Thatsache, dass auch bei diesem Lösungsmittel das Auflösungsvermögen, welches sich aus der Gleichung:



ergibt, nicht mit dem durch Versuche ermittelten übereinstimmt.

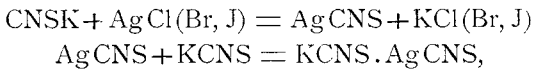
Das Cyankalium verhält sich entgegengesetzt dem Natriumthiosulfat; während bei diesem das Auflösungsvermögen der Reihe Chlor-, Brom-, Jodsilber entsprechend abnimmt, nimmt dasselbe bei Cyankalium zu. Das Cyankalium besitzt das

¹ Phot. Arch., 1890, S. 76.

² Vergl. auch Hahn, Löslichkeitstabellen für Chlorsilber in Salzlösungen.

grösste Auflösungsvermögen für Jodsilber, das geringste für Chlorsilber, wie die in der Tabelle stehenden Zahlen zeigen. Es ist desshalb bekanntlich für jodsilberhältige Schichten das am raschesten und kräftigsten wirkende Fixirmittel, welches im geringen Überschusse Jodsilber löst, während bei Verwendung von Natriumthiosulfat in diesem Falle ein bedeutender Überschuss des Lösungsmittels erforderlich ist, um eine vollkommene Fixage zu erzielen.

Die Rhodanide lösen die Silberhaloidverbindungen nach der Gleichung:



wobei, wie aus den in der Tabelle angeführten Zahlen zu ersehen ist, ebenso wie dies beim Natriumthiosulfat der Fall ist, das Jodsilber nur zum geringsten Theile diesen Umsetzungsprocess eingeht; auch das Chlorsilber zeigt ein ganz anomales Verhalten; das grösste Löslichkeitsvermögen besitzen die wässrigen Lösungen der Rhodanide für Bromsilber.

Auffallend ist das Verhalten von sehr verdünnten Lösungen der Rhodanide gegen Silberhaloidsalze. Die Löslichkeit dieser letzteren wird hier eine unverhältnissmässig geringere, was sich aus dem Umstande erklären lässt, dass die Rhodansalz-Silberrhodanide nur in concentrirten Lösungen als Doppelsalze bestehen, bei Zusatz von Wasser aber unter Abscheidung von unlöslichem Rhodansilber gespalten werden.

Von den neuester Zeit für die Zwecke des Photographen empfohlenen organischen Fixirmitteln wäre das Thiosinamin (Allylsulfoharnstoff) und das Thiocarbamid in Betracht zu ziehen. Das letztere ist ein sehr mässiges Lösungsmittel für die Silberhaloidsalze und dürfte in der photographischen Praxis nie zu einer Bedeutung gelangen. Das Thiosinamin ist dagegen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, ein gutes Lösungsmittel für Chlorsilber; in dieser Beziehung kommt sein Lösungsvermögen fast jenem des Natriumthiosulfates gleich, während es gegenüber Brom- und Jodsilber weit hinter diesem Körper zurücksteht.