

stehen scheint, und ein Widerstreit der Meinungen vorliegt, muß erwogen werden, ob die Aufstellung gewisser Leitpunkte nicht empfehlenswert ist.

23. Die größere Bindung des Patentamtes kommt auch bei der Ordnung des Zustellungsweisen in Betracht. Seligsohn (4. Aufl. S. 253) macht mit Recht darauf aufmerksam, daß die jetzige Art der Zustellung versagt, wenn Entscheidungen zuzustellen sind, deren Ausfertigung das für Briefe vorgeschriebene Höchstgewicht übersteigt.

Von noch größerer Wichtigkeit ist jedoch die Frage, ob die Bestimmung des § 176 ZPO., wonach die Zustellung an den bestellten Bevollmächtigten erfolgen muß, auf das Patentverfahren Anwendung zu finden hat. Das Patentamt verneint diese Frage und hält sich für berechtigt, ohne daß besondere Gründe vorliegen, die Zustellung direkt an den Beteiligten zu bewirken (Blatt 14, 182). Es handelt sich hierbei nicht etwa nur um eine Frage, die allein die Bevollmächtigten, Rechtsanwälte und Patentanwälte, angeht. Wenn jemand einen Bevollmächtigten ernennt, so will er die Vornahme bestimmter Handlungen auf einen anderen übertragen. Damit diese Entlastung möglich wird, muß der bestellte Vertreter in der Lage sein, alle notwendigen Handlungen vorzunehmen, also über alle Vorgänge unterrichtet sein. Dies wird verhindert, sobald das Patentamt berechtigt ist, derartige Mitteilungen zu unterlassen und der Partei direkt zuzustellen. Es muß hierdurch eine Verwirrung herbeigeführt werden, denn die Partei muß natürlich annehmen, daß ihr bevollmächtigter Vertreter über alle Vorkommnisse unterrichtet ist, und verläßt sich auch hierauf. Grundsätze, nach denen von der sonst üblichen Zustellung an den Bevollmächtigten abgesehen wird, bestehen nicht. Die von Rhenius (Warenzeichenrecht 2. Aufl. S. 20) gemachte Angabe, daß die direkte Zustellung erfolgt, wo Säumigkeit des Vertreters vorliegt, umfaßt nicht alle Ursachen. Bisweilen liegt einfach ein Versehen vor, dessen Folgen aber natürlich von der Partei abgewendet werden müssen. Die gesetzliche Lösung der Frage dürfte hierzu notwendig sein.

24. Die Vertreter betrifft noch eine andere wünschenswerte Änderung. Nach § 19 muß beim Wechsel des Vertreters eine Beglaubigung der neuen Vollmacht vorgenommen werden. Eine Notwendigkeit für diese Bestimmung kann wohl nicht mehr anerkannt werden. Da außerdem die Bestimmung mit vollem Rechte nicht immer beachtet wird, dürfte eine Streichung der Vorschrift empfehlenswert sein.

25. Die Vertretungsfrage vor dem Reichsgericht erfordert gleichfalls eine Klärstellung. Es ist eine Streitfrage, ob nur die beim Reichsgerichte zuzulassenen Rechtsanwälte in Nichtigkeitsklagen in der Berufung auftreten dürfen, oder ob auch andere Personen zugelassen sind. Es handelt sich natürlich bei dieser Frage nicht um eine Ausschaltung der beim Reichsgerichte zugelassenen Anwälte, sondern um eine weitergehende Unterstützung derselben, ohne daß nur die Erlaubnis des Gerichtes für selbständige Erörterungen maßgebend wäre.

26. Das Berufungsverfahren vor dem Reichsgerichte erfordert eine Ände-

rung hinsichtlich der Zulassung von Beweismitteln nach Ablauf der Berufungsfrist. Das Reichsgericht läßt die Anführung neuer Literaturstellen nach der Berufungsfrist nicht mehr zu. Wenn man berücksichtigt, daß vor dem Patentamte sogar von amts wegen Veröffentlichungen vorgebracht werden können, ergibt sich der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Instanzen. In der ersten Instanz besteht ein Offizialverfahren, in der zweiten ein Partieverfahren. Die Vereinheitlichung des Verfahrens ist auf jeden Fall notwendig.

Die verschiedenen besprochenen Fragen des formalen Verfahrens stehen nur lose miteinander in Zusammenhang. Es ist dies zweifellos ein gutes Zeugnis für die Verfahrensgrundsätze des heutigen Patentgesetzes. Der Grundsatz desselben, die Patenterteilung zu einer Rechstsentscheidung zu machen, hat sich eben vollkommen bewährt. Der Zweck einer Prüfung der formalen Bestimmungen kann daher auch nur dahin gehen, diesen Grundsatz zu bewahren und zu festigen.

Über die latenten Eindrücke der strahlenden Energien auf die photographische Platte¹⁾.

Von Dr. LÜPPO-CRAMER.

Wissenschaftliches Laboratorium der Dr. C. Schleußner-schen Aktiengesellschaft in Frankfurt a. M.

Eingeg. 12/10. 1909.

Flockt man die Hydrosole der Silberhaloidsalze bei Gegenwart von kolloidalem Silber mit beliebigen Elektrolyten aus und behandelt das ausfallende Gel mit Salpetersäure, so erhält man schön rot, blau oder violett gefärbte Körper, die sog. Photohaloide, die je nach den Bedingungen der Herstellung geringe Mengen, immer aber nur Bruchteile eines Prozentes an Silber mehr enthalten als der Formel AgHal entspricht. Ganz gleiche Photohaloide enthält man durch direkte Adsorption von kolloidalem Silber an die Gele der Normalhaloidsalze. Jene farbigen Silbersalze sind also nichts weiter als Adsorptionsverbindungen, in denen das Silber dieselbe Rolle spielt wie ein Farbstoff, in denen andererseits das Halogensilber die Rolle der Faser beim Färbeprözeß übernommen hat²⁾. Das Silber hat also in der Adsorptionsverbindung oder festen Lösung mit dem Halogensilber seine normale Löslichkeit in Salpetersäure verloren, ganz wie dies von anderen derartigen Verbindungen nicht „rein chemischen“ Charakters bekannt ist, wobei ich nur an die zahlreichen Adsorptionsver-

¹⁾ Erweiterung eines Vortrages auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker.

²⁾ Die Literatur und die speziellere Begründung dieser Auffassung findet man in meinen Büchern: Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, Photogr. Probleme, Halle 1907, Carey Lea, Kolloides Silber u. d. Photohaloide, Neuauflage von Lüppo-Cramer, Dresden 1908.

bindungen erinnere, die in der Gerbungstechnik eine so große Rolle spielen.

Nun war es schon vor den Forschungen C a r e y L e a s , dem wir die Kenntnis der Herstellung und der Eigenschaften jener „Photosalze“ verdanken, bekannt, daß die durch Belichtung von Brom- und Chlorsilber entstehenden gefärbten Produkte ebenfalls widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel sind. C a r e y L e a erkannte daher schon, daß seine ohne Lichtwirkung rein chemisch gewonnenen gefärbten Silbersalze identisch mit den photochemischen Produkten sein müßten, und nannte eben aus diesem Grunde jene Salze ganz allgemein Photosalze: Photochlorid, Photobromid und Photojodid.

C a r e y L e a selbst und außer ihm die meisten Forscher in der photographischen Chemie nahmen an, daß in den Photosalzen nicht Silber, sondern ein S u b h a l o i d enthalten sei. Es wurde dabei vielfach der mißliche Umstand übersehen, daß die Subsalze der Silberhaloide mit Ausnahme des Subfluorides von G u n t z , das auch neuerdings L o t h a r W ö h l e r und R o d e w a l d ³⁾ wieder genau definiert haben, nicht einwandfrei hergestellt sind, und daß man von derartig noch rein hypothetischen Körpern nur im äußersten Notfall Gebrauch machen darf. Ein solcher Notfall würde vorliegen, wenn man die verschiedenen Phänomene, die bei den synthetisch oder photochemisch hergestellten Präparaten auftreten, gar nicht anders erklären könnte, als indem man jene hypothetischen Körper zuließe. Ein solcher Hypothesenzwang liegt nun nach meinen Untersuchungen nicht vor, vielmehr habe ich nachweisen können, daß die hauptsächlichsten Erscheinungen, die als speziell photographische bekannt sind, sich auch ohne Mitwirkung des Lichtes imitieren lassen, wenn man den Silberhaloiden eine geringe Menge S i l b e r auf s y n t h e t i c h e m Wege einverleibt.

Es gelang mir, die Photohaloide in Form von regelrechten, in sich homogenen Gelatineemulsionen zu erzeugen. Eine derartige E m u l s i o n ist das einzige Material, mit dem man die in der Photographie vorkommenden Reaktionen sicher anstellen kann, da die schutzkolloidfreien Salze bei der Reduktion sich viel zu rasch und unregelmäßig verändern, als daß ein eingehendes Studium der Erscheinungen an diesen überhaupt möglich wäre.

Die synthetisch hergestellten Photochlorid- und Photobromidschichten werden ohne Lichtzutritt durch den Entwickler rasch reduziert, vorausgesetzt, daß man bei der synthetischen Herstellung das überschüssige Silber nicht mit einem zu starken Oxydationsmittel entfernt hat. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eigentlich nicht das u n l ö s - l i c h f e s t a d s o r b i e r t e Silber die Entwicklung einleitet, sondern daß hauptsächlich der noch in starker Chromsäure usw. l ö s l i c h e A n t e i l des adsorbierten Silbers als Keim wirkt. Genau dieselben Verhältnisse finden wir bei dem latenten Lichtbild: es wird durch Oxydationsmittel teilweise zerstört, ein Teil bleibt unzerstörbar. Auch diese Verhältnisse finden wir bei vielen anderen Adsorptionsverbindungen von ganz anderem c h e - m i s c h e n C h a r a k t e r wieder.

³⁾ Z. anorg. Chem. 61, 54 (1909).

Photobromidgelatine, eine schön rot gefärbte Schicht, wird im Lichte nicht dunkler, sondern bleicht s c h e i n b a r zu reinem Bromsilber aus; bei der Entwicklung erhält man bei den kürzesten Belichtungen nicht, wie auf Bromsilber negative, sondern d i r e k t e p o s i t i v e Bilder. Für dies interessante Phänomen bleibt keine andere Erklärung übrig, als daß das aus dem Innern des Photobromidkörner kommende Brom, das unter einem starken Druck steht, das oberflächlich adsorbierte kolloide Silber bromiert. Das Analogon finden wir bei der p h o t o c h e m i s c h e n S o l a r i s a t i o n des Bromsilbers: Bei l a n g e r Belichtung einer photographicen Platte erhalten wir das Solarisationsbild. Verhindert man die Wirkung des frei werdenen Broms bei der Belichtung auf das im ersten Stadium des photochemischen Prozesses nur an der Oberfläche gebildete Silber, indem man das Brom chemisch absorbiert werden läßt durch irgendeinen halogenaufnehmenden Körper (Silbernitrat, Nitrite, Bisulfite u. a. m.), so entsteht k e i n e „Umkehrung“ des Bildes mehr, weder bei dem durch Belichtung mit Silberkeimen versehenen Bromsilber noch bei dem s y n t h e t i c h hergestellten Photobromid. Auch bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln verhält sich das solarisierend belichtete Bromsilber genau wie das „künstlich“ mit Silber angefärbte, auch wirken Bromsilberlösungsmittel (Vidalversuch) ganz gleich bei den beiden auf so verschiedene Weise entstandenen Arten von Adsorptionsverbindungen, kurz, in allen hauptsächlichen Reaktionen verhält sich das belichtete Bromsilber ebenso wie das durch Adsorption hergestellte Photobromid. Es kann meines Erachtens daher gar nicht mehr zweifelhaft sein, daß auch diejenigen photographischen Phänomene, die man vielleicht noch nicht restlos durch die Silberadsorptionstheorie erklären kann, doch auch durch sie werden erklärt werden können. Die alt eingewurzelte und daher sehr hartnäckig immer wiederholte Annahme eines stöchiometrisch definierten Silber-subbromides Ag_2Br usw. entspricht also, wenigstens bei den photographischen Prozessen, nicht mehr einem der ersten Grundsätze wissenschaftlicher Forschung, dem Prinzip der H y p o t h e s e n - ö k o n o m i e . Daß es unwissenschaftlich und phantastisch ist, von α -, β -, γ - und δ -Subhaloiden stöchiometrisch verschiedener Zusammensetzung zu reden, brauche ich vor einem Kreise von C h e - m i k e r n nicht zu erörtern.

Wenn also auch sicherlich bei der Belichtung der photographischen Platte in der Hauptsache ein c h e m i s c h e r Vorgang, die Bromabspaltung, eintritt, so reagiert das Bromsilber doch auch p h y s i k a l i s c h . Schon zu den Zeiten der D a g u e r r e o t y p e war bekannt, daß die mit Jod geräucherte Silberplatte durch Lichtwirkung eine bedeutende Änderung ihrer Struktur erleidet, indem die vorher feste Schicht sich nach der Belichtung pulverig abreiben ließ. Diese mechanische Veränderung wurde besonders von S c h u l t z - S e l l a c k ⁴⁾ im Jahre 1871 studiert, zunächst bei den Krystallen

⁴⁾ Literatur und Details dieser Untersuchungen findet man in: Lüppo-Cramer, „Die Röntgenographie“, Halle 1909, ferner in „Photogr. Rundschau“ 1909, Heft 20.

der Silberhaloide, die im Lichte zerfallen, ihren Glanz verlieren und trübe werden. Der Forscher stellte dann weiter fest, daß auch die äußerst feine amorphe gelbliche Jodsilberschicht eines jodierten Glassilberspiegels sich im Sonnenlichte in wenigen Minuten in eine gelbgrüne, pulverige Masse verwandelt. O. W i e n e r hat die Größe derartiger durch das Licht zersplitterter Jodsilberkörner sogar mikroskopisch messen können. Auch bei Jodsilberkolloidumschichten wies Schultz-Sellack die mechanische Zerteilung durch das Licht nach. Bei den modernen Trockenplatten war eine physikalische Veränderung durch die gewöhnliche Belichtung nicht nachgewiesen worden, nur Zehneder hatte eine Strukturänderung des Bromsilbers durch Kanalstrahlen beobachtet. Der Vortragende beobachtete die direkt sichtbare physikalische Veränderung der Bromsilbergelatineplatte durch die Einwirkung von elektrischen Entladungen und schloß indirekt auf eine Zerstäubung durch Röntgenstrahlen, Radiumstrahlen und ultraviolettes Licht aus dem von Villard, Zehneder, sowie Luther und Uschkoff beobachteten Phänomenen, daß sich die latenten Bilder jener Energien durch Tageslicht direkt, d. h. ohne Zuhilfenahme eines „Entwicklers“, in die Erscheinung rufen lassen. Durch jene mechanische Zerteilung wird, wie schon Bredig einmal vermutet hatte, die spezifische Oberfläche erhöht und damit eine größere Reaktionsgeschwindigkeit für heterogene Reaktionen geschaffen. Das durch die Röntgenstrahlen usw. zersplitterte Bromsilber verändert sich im Lichte rascher, weil bei der vergroßerten Oberfläche das Brom leichter entweichen kann, dem feineren Korn entsprechend unterscheidet sich das gebildete Photobromid auf geeigneten Platten schon durch die intensive, meist rote Farbe. Auch gegen Oxydationsmittel ist das mechanisch zersplitterte Photobromid unter Umständen viel weniger widerstandsfähig als das nicht von den genannten strahlenden Energien veränderte. Daß eine mechanische Veränderung des Bromsilbers der Trockenplatte nicht so leicht direkt nachweisbar ist, kann nicht wunder nehmen, denn schon Schultz-Sellack gibt an, daß die photo-mechanische Veränderung der Jodsilberkolloidiumschicht durch einen Lacküberzug verhindert wird, weil dieser die Teilchen hindert, sich räumlich zu trennen.

Der Vortr. hatte nun schon vor längerer Zeit gefunden, daß das latente Lichtbild auch durch Licht „entwickelt“ wird, wenn man die Platte, noch in der Dunkelkammer, in die Lösung irgend eines Körpers legt, der imstande ist, Brom zu absorbieren, wie Silbernitrat, Natriumnitrit usw. Vor kurzem fand ich nun, daß das latente Lichtbild auch dann durch Licht entwickelt wird, wenn man stattunter Brom absorbierenden Lösungen die Schicht unter Bromkaliumlösung dem Lichte aussetzt. Während im ersteren Falle ein dunkles Bild auf hellem Grunde entsteht, bleicht unter Bromidlösung das Lichtbild aus oder schwärzt sich doch weniger als die vorher unbelichteten Stellen der Platte. Wir haben also auch bei der Einwirkung des Lichtes einen Vorgang, der eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des belichteten Bromsilbers zur Folge hat,

sowohl bei der Bromabgabe wie bei einer Bromaufnahme. Dabei schien nun aber doch eine recht große Schwierigkeit zu bestehen. Es war nämlich nicht ohne weiteres einzusehen, warum die nach Schultz-Sellack's Versuchen allerdings höchst wahrscheinliche Zerstäubung des Bromsilbers durch das Licht nicht auch unter jenen Lösungen vor sich gehen sollte. Dann würde aber eine Differenzierung des Bildes doch nicht möglich sein. Die Lösung dieser schwierigen Frage fand ich aber auch in den Arbeiten von Schultz-Sellack, der schon feststellte, daß die chemische und die mechanische Veränderung des Jodsilbers durch das Licht sich gegenseitig stören. Die Gegenwart von Jod beschleunigte die mechanische Zerteilung des Jodsilbers, verhinderte dagegen die chemische Veränderung (Jodabspaltung), während Körper, die Jod absorbierten, die mechanische Zerteilung hinderten und die Jodabspaltung unterstützten. Ganz analoge Verhältnisse konnte ich bei der „Entwicklung“ des latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine durch Licht feststellen, und damit erklärt sich auch die Wirkung der halogen-absorbierenden Körper und des Bromsalzes bei der Hervorrufung durch Licht.

Die mechanische Veränderung der Silberhaloide durch die strahlenden Energien, die man nach dem Vorgange von Lenard und Wolff u. a. wohl am besten als „Zerstäubung“ bezeichnet, findet also anscheinend neben der chemischen immer statt, sie ist offenbar stärker bei der Einwirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen, läßt sich aber auch bei den Lichtstrahlen aller Wellenlängen nachweisen.

Ob und inwiefern sich diese physikalische Veränderung der Silberhaloide bei unseren gewöhnlichen photographischen Prozessen bemerkbar macht, kann aus diesen ersten Anfängen einer Untersuchung natürlich noch nicht gefolgt werden, es ist aber anzunehmen, daß von einem neuen Gesichtspunkte aus sich auch wieder neue Ausblicke eröffnen werden.

[A. 182.]

Der Verein deutscher Chemiker und der gewerbliche Rechtsschutz.

(Eingeg. 26.9. 1909.)

Im Anschluß an meinen Vorschlag¹⁾ der Schaffung eines Ausschusses für gewerblichen Rechtsschutz in unserem Vereine macht Dr. jur. et phil. Kloeppel in Heft 37 dieser Z. einige Bemerkungen, die dazu dienen sollen, einerseits zu beweisen, daß der Verein deutscher Chemiker den Fragen des gewerblichen Rechtsschutzes bisher schon hinreichendes Interesse zugewendet hat, andererseits, daß für die Schaffung eines besonderen Ausschusses für gewerblichen Rechtsschutz ein Bedürfnis nicht vorliegt.

Was den ersten Teil der Ausführungen Kloeppels anlangt, so habe ich, und mit mir wahrscheinlich eine sehr große Anzahl Fachgenossen, daraus ersehen, daß der Verein deutscher Chemiker schon früher die Notwendigkeit, einen Ausschuß für gewerblichen Rechtsschutz

¹⁾ Diese Z. 22, 1537—1539 (1909).