

Gewissenhaftigkeit ausgeführten Messungen Beck's<sup>17)</sup>, die in einem umfangreiches Tabellenmaterial veröffentlicht wurden, habe ich<sup>18)</sup> seinerzeit ausführlich hingewiesen. Die Beck'schen Ergebnisse wurden auch von H. Pützer<sup>19)</sup> einer Kritik unterworfen, der die Zuverlässigkeit dieser Methode gleichfalls bezweifelte.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß solche Apparate zur Bestimmung der Deckkraft von Ölfarben nicht zuverlässig sind, welche die Dicke der Farbschichte oder die Lichtundurchlässigkeit derselben messen, wie wohl das Prinzip an sich vollkommen richtig ist. Die Fehlerquellen werden meines Erachtens durch das Verhalten der Ölfarbschichte bei wechselndem Ölgehalte bedingt; es finden hierbei Änderungen der Adhäsion der Ölfarbe auf der Unterlage, wie auch Änderungen der Kohäsion der Ölfarbe statt, welche die richtige Messung der deckenden Farbschichte beeinträchtigen. Mag die besagte Schlittenvorrichtung noch so präzise gearbeitet sein, es läßt sich mittels derselben die wirkliche Dicke der Farbschichte dennoch nicht ermitteln. Man erhält, wie die Zahlen Beck's erkennen lassen, mit steigendem Ölgehalte zu niedrige Werte der Dicke der beobachteten Farbschichte. Im Jahre 1910 wurde ich von Beck eingeladen, in seinem Laboratorium eigenhändig Versuche zur Prüfung der Deckkraft von Ölfarben mittels des Stratometers vorzunehmen. Dieser Aufforderung bin ich gern nachgekommen und habe mich mit demselben eingehend befaßt, so daß ich aus eigener praktischer Erfahrung eine Kritik bezüglich dieser Methode zu üben mich für befugt halte. Wenn hingegen Seeligmann in seinem mit Emil Ziecke herausgegebenen „Handbuche der Lack- und Firnisindustrie“ die Stratometermethode empfiehlt, so muß ich hieraus schließen, daß ihm nähere praktische Erfahrungen auf diesem Gebiete nicht zu Gebote standen. Die Handhabung des Beck'schen Apparates sowie dessen Reinigung und Instandhaltung ist ungemein umständlich, mühsam und zeitraubend. Mit Rücksicht auf den Umstand, daß die Beck'sche Stratometermethode neuerdings von der die Normierung von Druckfarben bearbeitenden Kommission in diesem Jahre zur Deckkraftermittlung in Vorschlag gebracht wurde, möchte ich meine Ausführungen bezüglich der Unzuverlässigkeit dieses Verfahrens einiger Aufmerksamkeit der hiermit beschäftigten Herren empfehlen. (Die besagte Methode dürfte infolge der Kostspieligkeit des Beck'schen Apparates kaum eine allgemeinere Verbreitung finden, da der Apparat vor dem Kriege mit 100 Goldmark bewertet wurde.)

Einen der Theorie nach sehr einfachen, in der Praxis aber wohl recht schwer herzustellenden Apparat zur Prüfung auf Deckkraft hat H. Wolff<sup>20)</sup> beschrieben. Diese einfache Vorrichtung besteht aus einer geschliffenen Glasplatte von etwa 20 cm Länge und 1–2 cm Breite. An jeder der beiden Längsseiten der Platte ist je ein fein gearbeiteter Glaskeil ange kittet, dessen Länge genau derjenigen der Glasplatte entspricht und dessen Höhe von 0–0,5 mm ansteigt, so daß ein prismatischer Trog mit einer steigenden Tiefe von 0–0,5 mm entsteht. Zur Beurteilung der Deckkraft wird die zu prüfende Ölfarbe mit einer scharfen Messerklinge in den Keiltrog gestrichen und der Apparat auf eine Porzellanplatte gelegt, auf der mit schwarzer Farbe ein Strich von etwa 1 mm Dicke aufgetragen ist. Der Apparat wird dann auf dieser Platte so weit verschoben, bis der Strich eben nicht mehr wahrnehmbar ist, und die Entfernung des Striches von dem spitzen Ende des Keiltroges gemessen. Die Dicke der Farbschichte, die den schwarzen Strich nicht mehr durchscheinen läßt, wird dann rechnerisch ermittelt und stellt ein Maß für die Deckkraft dar. Ich kenne diese Vorrichtung aus eigener Erfahrung zwar nicht; aber ich bin der Ansicht, daß sie, selbst wenn eine solche mit der erforderlichen hohen Genauigkeit hergestellt werden könnte, nicht einmal eine grobe Beurteilung der Deckkraft ermöglicht.

Zur Bestimmung der Deckkraft von bunten Druckfarben wurde von Prof. E. Valenta<sup>21)</sup> in Wien eine Methode ausgearbeitet, bei welcher ein Colorimeter nach Stammer<sup>22)</sup> verwendet wird. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß die zu prüfende Druckfarbe in gleicher Schichtstärke einerseits auf ein schwarzes Papier, andererseits auf weißes Papier gedruckt, und die Menge des in beiden Fällen jeweils reflektierten farbigen Lichtes gesondert gemessen wird. Wenn S die Menge des von der auf schwarzes Papier gedruckten Farbe reflektierten Lichtes, W die Menge des von der auf weißes Papier gedruckten Farbe reflektierten Lichtes bedeutet, so stellt das Verhältnis S : W, in Prozenten von W ausgedrückt, ein Maß

für die Deckkraft der betreffenden Druckfarbe dar. Eine nähere Beschreibung des Apparates und seiner Handhabung gestattet die Zeit nicht. Ich möchte nur bemerken, daß man für jeden Farbenton der zu untersuchenden Druckfarbe eine Farbstofflösung von eben demselben Farbton benötigt. Hieraus ergibt sich eine ganz erhebliche Schwierigkeit bei der Messung; denn in den selteneren Fällen wird man zwischen Farbenton der zu prüfenden Farbe und der Farbstofflösung eine hinreichende Gleichheit erzielen. Inwieweit dieses Verfahren für die Zwecke der graphischen Technik und des Kattendrucks Beachtung gefunden hat, entzieht sich meiner Kenntnis. Für die Anstrichtechnik kommt diese Methode als umständlich, mühsam und häufig doch nicht genügend zuverlässig, nicht in Betracht.

Mit den angeführten Methoden zur Bestimmung der Deckkraft sind die auf diesem Gebiete gemachten Vorschläge lange noch nicht erschöpft. Die zahlreichen Anregungen und Arbeiten, die gerade diesem Gegenstande bereits gewidmet wurden, sind ein schlagender Beweis von der Wichtigkeit der Deckkraftbestimmung im beruflichen Leben des Farbentechnikers. Keine der bis jetzt empfohlenen Methoden ist imstande, die einfache „Mischmethode“ zur genaueren Ermittlung der Deckkraft auch nur im entferntesten zu ersetzen. Die Mischmethode hat sich noch immer als die zuverlässigste erwiesen und wird niemals zu unrichtigen Ergebnissen führen. [A. 194.]

## Über den latenten Schleier.

Von Dr. LÜPPO-CRAMER.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Jena 1923, Fachgruppe Photochemie und Photographie.

(Eingeg. 29.9. 1923.)

Die wichtigste photographische Streitfrage, die nach der Natur des latenten Bildes, ist seit einer Reihe von Jahren beigelegt worden. Vor allem hat man, wenigstens stillschweigend, die Subhaloide fallen lassen und damit auf eine Hypothese verzichtet, die jeden Fortschritt in der Erkenntnis auf diesem Gebiete hinderte. Denn jenen rein hypothetischen Körpern konnte man jede beliebige Reaktion zuschreiben, die man gerade für eine Erklärung brauchte, und als man sich gar noch zu mehreren derartiger Körper verstieg, da hörte jede ernsthafte Diskussion auf.

Man hat inzwischen wohl allgemein die kolloidchemische Auffassung des latenten Bildes angenommen, nach der bei der Belichtung Spuren von Silber entstehen, die vom Halogensilber adsorbiert gehalten werden und deshalb eine Reihe von typischen Reaktionen liefern, wie sie ähnlich von Adsorptionsverbindungen auch ganz anderen chemischen Charakters bekannt sind. Da ich an der Erörterung dieser Streitfrage stark beteiligt bin und daher vielleicht auch nicht ganz unparteiisch erscheinen mag, möchte ich erwähnen, daß kürzlich in einer allgemeinen Diskussion der Faraday Society in London W. D. Bancroft die Frage des latenten Bildes wieder erörtert hat. Er sagt: „Soviel ich weiß, ist die Adsorptionstheorie des latenten Bildes ziemlich allgemein angenommen worden.“

Bekanntlich gibt nun jede hochempfindliche Platte auch einen mehr oder weniger starken sogenannten chemischen Schleier, d. h. eine Reduktion des Bromsilbers an Stellen der Schicht, die gar kein Licht erhalten haben. In der Praxis spricht man allerdings erst dann von Schleier, wenn dieser so stark ausgeprägt ist, daß man nach der Entwicklung eine Schwärzung direkt erkennt. Aber auch sogenannte glasklare Platten, selbst wenig gereifte Diapositivschichten enthalten meist eine mehr oder weniger große Anzahl von Bromsilberkörnern, die ohne Belichtung durch den normalen Entwickler reduziert werden. Ein Blick ins Mikroskop beweist diese nicht allgemein bekannte Tatsache. Übrigens sieht man mikroskopisch auch ganz deutlich, daß die Schleierkörner sich in nichts, weder in Form, noch in Farbe von den nach vorhergegangener Belichtung reduzierten unterscheiden<sup>1)</sup>.

Auch der latente chemische Schleier stellt uns nun eine Reihe von Problemen, die für den Techniker sogar noch erheblich größeres Interesse beanspruchen als das latente Bild und die auch in wissenschaftlicher Beziehung noch schwieriger zu sein scheinen als die beim latenten Bilde auftauchenden Fragen.

Die Reifung des Bromsilbers besteht zu einem Teile in einer spurenweisen Reduktion durch die Gelatine<sup>2)</sup>. Diese soll aber nicht so weit gehen, daß das Bromsilber schon ohne vorhergehende Belichtung entwickelbar wird, sondern die Reduktionsspuren sollen nur den Belichtungskeimen die Entstehung erleichtern; sie üben eine „ka-

<sup>17)</sup> Farbenzeitung 1909/10, S. 2315.

<sup>18)</sup> Farbenzeitung 1910/11, S. 374.

<sup>19)</sup> Mitteilungen des „Westdeutschen Verbandes der Lack-, Farben- und Glasgroßhändler“, 1909, Nr. 3 vom 16. Januar.

<sup>20)</sup> Farbenzeitung 1910/11, S. 2577.

<sup>21)</sup> Österreichische Chemikerzeitung 1902, 4. Bd., Nr. 32; Chemisches Zentralblatt 1902, S. 382; Farbenzeitung 1901/02, S. 172.

<sup>22)</sup> Österreichische Chemikerzeitung 1901, 3. Bd., S. 265.

<sup>1)</sup> Lüpโป-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 105.

<sup>2)</sup> Lüpโป-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie, 2. Aufl. Dresden 1921, S. 18.

talytische“ Wirkung aus und erhöhen dadurch in sehr hohem Grade die Lichtempfindlichkeit. Reduktionskeime müssen also unter allen Umständen bei der Reifung gebildet werden. Geht aber die Reifung über ein bestimmtes Maß hinaus, so wird die Reifungsschwelle überschritten, das Bromsilber ohne Lichtzutritt entwickelbar, die Emulsion schleiert. Dieser Übergang tritt aber innerhalb einer normalen Emulsion nicht plötzlich, d. h. nicht gleichzeitig bei allen Körnern ein. Denn da die Bromsilberemulsion nichts weniger als ein einheitliches Gebilde ist, sondern die einzelnen Kristalle sich nicht nur nach Größe, sondern auch nach ihrer inneren Struktur individuell verschieden verhalten, so überschreiten die Körner nicht alle gleichzeitig die Reifungsschwelle, sondern die Anzahl der ohne Lichtzutritt entwickelbar werdenden Kriställchen nimmt langsam — je nach der Art der Emulsion, allerdings sehr verschieden schnell — zu. Die Aufgabe des Emulsionstechnikers ist es, hier den richtigen Zeitpunkt innezuhalten, seine besondere Kunst aber besteht darin, den Aufbau der Emulsion so zu leiten, daß das Maximum der Empfindlichkeit bereits erreicht ist, ehe die Schleierbildung sich störend bemerkbar macht.

Trotz aller Kunst und Erfahrung bleibt aber wohl kaum ein Emulsionstechniker davon verschont, gelegentlich einen Schleier unfreiwillig zu erzeugen, der ihm seine Ware mehr oder weniger unbrauchbar macht. Es hieße daher auch wohl für manchen unter den Anwesenden die Befreiung von einer Sorge, wenn ein brauchbares Mittel gefunden würde, den gefährdeten Begleiter des Reifungsprozesses noch nachträglich wieder unschädlich zu machen.

Die Wiederherstellung verschleierter Platten ist natürlich oft versucht worden. Man hat unter andern Halogene, insbesondere Brom und Jod, Metalperchloride, ferner die Mischung von Bichromat und Salzsäure vorgeschlagen, aber anscheinend stets ohne einen wirklich praktischen Erfolg<sup>3)</sup>. Eder bemerkt hierzu (a. a. O. S. 784): „Die Platten selbst verbessern zu wollen, ist meist ein undankbares Unternehmen, weil die schleierwidrigen Mittel die Empfindlichkeit schädigen oder die Negative hart machen.“ Auch für die Restaurierung verschleierter Emulsionen sind allerhand Rezepte angegeben worden<sup>4)</sup>, aber jeder Trockenplattenfabrikant hat wohl die betrübliche Erfahrung gemacht, daß alle diese Vorschriften ihren Zweck nicht erfüllen, weil sie entweder den Schleier gar nicht beseitigen, ohne gleichzeitig die Empfindlichkeit in unerträglichem Maße herabzusetzen, oder aber den Schleier gar noch vermehren<sup>5)</sup>.

Untersuchungen in ursprünglich ganz anderer Richtung, nämlich meine Arbeiten über Desensibilisierung, führten nun vor einiger Zeit auf eine bisher unbekannte Reaktion des latenten Bildes, die in ihrem weiteren Verlaufe sich auch als brauchbar erwies, um latente Schleier zu zerstören<sup>6)</sup>.

Verschiedene Reaktionen bei der Desensibilisierung, sowie die chemische Natur der Desensibilisatoren selbst hatten darauf hingedeutet, daß der photochemische Vorgang bei der Desensibilisierung auf einer oxydativen Wirkung jener Substanzen beruhe. Die hauptsächlichste Stütze für diese Annahme bestand darin, daß eine vorbelichtete Platte nach einer Imprägnierung mit der Lösung desensibilisierender Farbstoffe in Gegenwart von Bromsalz durch eine erneute Belichtung ausgebleicht wird. Diese Bildumkehrungsreaktion kann auch praktisch benutzt werden, um auf eine einfache Weise Duplikatnegative herzustellen. Da sensibilisierende Farbstoffe, wie Erythrosin, Rhodamin usw. diese Reaktion nicht gaben, so schien es, daß die ausbleichende Wirkung jener Gemische auf das latente Bild der oxydierenden Wirkung gerade nur der Farbstoffe der Safranreihe, die tatsächlich auch leicht reduzierbar sind, zugeschrieben werden müsse. Als jedoch später gefunden wurde, daß auch eine Reihe typischer (übrigens ausschließlich basischer) Sensibilisatoren, wie Äthylcyanin und Pinaflavol in Gegenwart von Bromsalz und in schwach angesäuerter Lösung sogar noch eine stärkere abschwächende Wirkung auf das latente Bild ausüben als selbst die besten bisher bekannten Desensibilisatoren Phenosafranin und Pinakryptolgrün, da ließ sich die Annahme einer Oxydationswirkung der Farbstoffe bei jener Bildumkehrung nicht mehr aufrechterhalten. In Gegenwart von Bromsalz zerstören auch selbst in neutraler Lösung eine Reihe von sensibilisierenden Farbstoffen weitgehend das latente Bild, ähnlich verhalten sich einige Entwicklersubstanzen, wobei vielleicht notwendig ist, hervorzuheben, daß das Bromsalz für sich allein in dieser Beziehung so gut wie wirkungslos ist. Aus den bisher von mir gefundenen zahlreichen Reaktionen in dieser Richtung geht klar hervor, daß in all jenen Fällen nicht der Farbstoff usw., sondern das Bromsalz das eigentliche oxydierende (bromierende)

Agens ist, während die Farbstoffe und Entwicklersubstanzen den Angriff dieser und anderer an sich sehr schwach wirkender Agenzien auf das latente Bild nur erleichtern. Ich habe diese eigenartige und bisher völlig unbekannte Reaktion des latenten Bildes als „Keimisolierung“ bezeichnet, indem ich mir die Vorstellung bildete, daß jene Agenzien in der Art wirken, daß sie durch Anfärbung des Bromsilbers diejenigen Silberteilechen, die sich an der äußersten Kornoberfläche noch relativ locker adsorbiert vorfinden, aus der Wirkungssphäre der Adsorption verdrängen und damit der normalen Schutzwirkung durch das sie adsorbierende Bromsilber berauben.

Die also als Folge einer Adsorptionsverdrängung aufzufassende Keimisolierung und die daraus sich ergebende leichte Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch Agenzien, die für sich allein fast keine Wirkung haben, erstreckt sich nun auch auf den latenten Schleier in seinen mannigfachen Varianten. Sogar die intensiven Schleier, die auf hochempfindlichen Schichten durch Wasserstoffsuperoxyd, Terpinöldampf usw. entstehen, werden vollständig zerstört, wenn die Platte kurze Zeit in einer Mischung von z. B. Pinaflavolnitrat mit Bromammonium und Essigsäure gebadet wird. Auch Metol und Aminol können bei dieser Reaktion den Farbstoff ersetzen.

Die Zerstörung eines Schleiers würde nun allerdings nur dann einen technischen Fortschritt bedeuten, wenn die ursprüngliche Empfindlichkeit der Emulsion hierbei wenigstens annähernd erhalten bliebe. Der Verwendung eigentlicher Entwicklersubstanzen und wohl auch von Farbstoffen bei einem solchen Entschleierungsverfahren wird der Emulsionstechniker von vornherein wohl ein nicht unberechtigtes Mißtrauen entgegenbringen. Sehr günstig verhält sich nun in dieser Beziehung das Paraphenyldiamin<sup>7)</sup>.

Man löst 1 g salzsaures p-Phenyldiamin in 160 ccm Wasser und 40 ccm Normalsalzsäure. Diese Vorratslösung wird auf das Zehnfache verdünnt und die durch Überdigerierung der Emulsion verschleierte Platte darin fünf Minuten lang gebadet, etwa zehn Minuten in fließendem Wasser gewaschen und getrocknet. Mit diesem einfachen Verfahren ist es mir in sehr vielen Fällen gelungen, ganz intensive Schleier restlos zu entfernen, ohne daß die ursprüngliche Empfindlichkeit der Platte erheblich gelitten hätte. Auch innerhalb einer Emulsion ließ sich auf diese Weise der Schleier zerstören.

Da ich diese Methode schon vor längerer Zeit veröffentlicht habe und annehmen darf, daß einige der anwesenden Herren Fachkollegen sie nachgeprüft haben werden, so bin ich auf Widerspruch gefaßt. Wie so viele andere photographischen Reaktionen klappt nämlich auch diese nicht bei allen Emulsionen, und ich selbst habe inzwischen Gelegenheit gehabt, schlierige Platten kennenzulernen, die gegen die angegebene Behandlung mit salzsaurem Phenyldiamin so gut wie indifferent waren. In mehreren solcher Fälle wirkte aber folgende Mischung ausgezeichnet: 200 ccm salzsaures Paraphenyldiamin 1 : 1000, 800 ccm Wasser, 10 g Bromammonium, 5 ccm Eisessig.

Es fanden sich indessen auch Platten, die selbst bei dieser Behandlung ihren Schleier nicht verloren, so daß also die Schleierzestörung mit Hilfe des Phenyldiamins vorläufig leider nur bei bestimmten Emulsionen durchführbar ist. Auf die mutmaßliche Ursache dieses individuellen Verhaltens des Schleiers verschiedener Emulsionen komme ich später zurück.

Die früher besonders von Eder empfohlenen schleierzestörenden Mittel, wie Bichromat in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung verhältnismäßig hoher Konzentration, scheinen zwar mit völliger Sicherheit jeden chemischen Schleier zu zerstören, sie vermindern aber auch die Empfindlichkeit in einem so hohen Grade, daß man derartig regenerierte Platten nur in Sonderfällen noch für praktische Zwecke benutzen kann. Es ist aber auch nicht recht verständlich, warum in den Eder'schen Vorschriften so hohe Konzentrationen des Oxydationsmittels vorgesehen sind. Denn die Bichromatmischungen wirken ganz zweckentsprechend, wenn man sie nur in sehr viel geringerer Konzentration benutzt und auch nicht allzulange wirken läßt. Als Vorratslösung verwendete ich: 20 g Kaliumbichromat, 1 l Wasser, 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Eine Serie von Versuchen mit abnehmender Konzentration zeigte, daß bei einer Verdünnung dieser Lösung auf das Zehnfache, Badedauer 1½ Minuten und Beschleunigung der Entfernung der ziemlich schwer auswaschbaren Chromsäure durch ein zwischengeschaltetes Bad von Bisulfit ein sehr brauchbarer Effekt erzielt wurde, d. h. bei völliger Zerstörung des ursprünglich vorhandenen, absichtlich durch Überdigerierung in ammoniakalischer Lösung erzeugten intensiven Schleiers erschien die Empfindlichkeit verhältnismäßig nur wenig mehr, wenn auch immerhin noch um durchschnittlich 10 Grade Eder-Hecht

<sup>3)</sup> I. M. Eder, Handb. d. Photogr., 3, S. 90 u. 134 [1903].

<sup>4)</sup> Eder, a. a. O. S. 90 u. 132.

<sup>5)</sup> Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 234.

<sup>6)</sup> Phot. Industrie 1923, Nr. 11/12; 15/16; 19/20.

<sup>7)</sup> Näheres Phot. Industrie 1923, Nr. 25/26, später Phot. Rundschau 1923, S. 165.

verringert. Auch reine zweiprozentige Bichromatlösung wirkte bei einer Badedauer von 5–10 Minuten ähnlich günstig. Bei der Verwendung der sauren Mischungen waren anfänglich ab und zu Mißerfolge zu verzeichnen, wohl weil die Chromsäure nicht immer ganz leicht zu entfernen ist. Jedenfalls wird aber die Zerstörung der Schleierkeime innerhalb einer noch nicht gegossenen Emulsion durch Chromsäure Schwierigkeiten machen, weil die Auswaschung hier noch viel mehr erschwert ist als bei fertigen Platten. In dieser Beziehung arbeitet das Verfahren mit Paraphenyldiamin sicherer, aber es hat, wie gesagt, den Nachteil, daß man je nach der Art der Emulsion und der individuellen Eigenart ihres Schleiers die Vorschrift manchmal erheblich modifizieren muß. Man kann also, wenigstens vorläufig, kein allgemein gültiges Rezept angeben. Diese unzuverlässige unberechenbare Wirkung beruht nun aber offensichtlich darauf, daß zwischen Schleier und Schleier ein Unterschied besteht, und dies führt zur Diskussion der Frage: Was ist denn eigentlich der latente Schleier?

Rein chemisch betrachtet ist der Schleier wohl immer Silber, ebenso gut wie die Substanz des latenten Bildes, aber ebenso wie dieses infolge seines hohen Dispersitätsgrades und seiner mit einer Adsorption verbundenen Verteilung innerhalb des Bromsilberkornes Reaktionen liefert, die wir im allgemeinen bei „freiem“ Silber nicht beobachten, so ist auch das Silber des Schleiers nicht einheitlicher Natur im dispersoidchemischen Sinne.

Lassen wir vorläufig einmal die speziellere Reaktion des Schleiers außer Acht und wenden uns den immerhin doch sehr nahe verwandten Reaktionen des latenten Lichtbildes zu, so werden die Verhältnisse etwas leichter übersehbar. Wir nehmen also Schichten, die (praktisch) keinen latenten Schleier besitzen, wie etwa wenig gereifte Bromsilber-Diapositivplatten. Auf diesen wird die Zerstörung des latenten Lichtbildes durch die schwach saure Phenylendiaminlösung sehr viel weiter getrieben als durch verdünnte Chromsäure. Andererseits aber wird noch verhältnismäßig hochdisperses reines Silber (kolloides Silber nach Carey Lea in Gelatine emulgiert) durch verdünnte Chromsäurelösung (die oben angegebene Mischung auf das 20fache verdünnt), in wenigen Sekunden ausgebleicht, während die Phenylendiaminlösung hierbei überhaupt keine direkt sichtbare Wirkung erkennen läßt. Die abschwächende Wirkung einer bromsalzbaltigen Lösung von p-Phenylendiamin auf das latente Bild erweist sich auch als wesentlich stärker als die einer gleich zusammengesetzten Mischung mit Chinon, das bekanntlich in Gemeinschaft mit Bromkalium das Negativsilber direkt in Bromsilber überführt und deshalb sogar als Negativabschwächer empfohlen wurde. Phenylendiamin mit Bromsalz zusammen sind aber auch in diesem Falle wirkungslos. Verwandte Fälle wurden schon vor vielen Jahren<sup>8)</sup> sowohl beim Negativent Silberungsrückstand, wie beim direkt sichtbaren und latenten Bilde von mir beobachtet: In all diesen Fällen gelang eine Zerstörung dieser an sich gegen Oxydationsmittel recht beständigen Adsorptionsverbindungen mit Leichtigkeit, wenn außer dem Silberlösungsmittel noch ein geeignetes Agens vorhanden war, das das adsorbierte oder adsorbierende Halogensilber usw. zu lösen und damit dessen Schutzwirkung aufzuheben imstande war.

Die zerstörende Wirkung oxydierender oder halogenisierender Agenzien auf das latente Lichtbild läuft also durchaus nicht mit ihrer Wirkung auf freies Silber parallel, sondern die bildkeimzerstörende Wirkung ist in noch höherem Grade als von dem Oxydationspotential des eigentlichen Silberlösungsmittels davon abhängig, daß die Keime durch eine geeignete Adsorptionsverdrängung auch genügend isoliert und dadurch reaktionsfähig werden.

Andererseits ist nun aber natürlich ein keimisolierendes Agens ohne Wirkung auf „freies“ Silber, und die Mischungen von Farbstoffen usw. mit schwachen Säuren oder Halogensalzen greifen daher auch das Silber nicht an, wenn es nicht genügend mit Halogensilber sozusagen verdünnt ist. Dieser für eine Zerstörung durch derartige Agenzien ungünstige Fall mag nun unter Umständen beim latenten Schleier vorliegen. Deuten auch einige normale Schleierreaktionen darauf hin, daß der Schleier wenigstens zum Teil wohl ebenso leicht einem chemischen Angriff zugänglich ist wie ein Teil des latenten Bildes, so kann man sich doch vorstellen, daß nach der Beendigung oder Übertreibung des Reifungsprozesses, besonders in Gegenwart des bromsilberlösenden Ammoniaks, das Reduktionskeimsilber sich zum Teil auch außerhalb des eigentlichen Adsorptionsbereiches des Bromsilbers, also mehr in „freiem“ Zustande, vorfindet. Es ist natürlich unmöglich, in einer bestimmten Emulsion derartige Verhältnisse vorher irgendwie zu übersehen, es scheint mir aber, daß man das erwähnte abweichende Verhalten verschiedener Emulsionen gegen

die Entschleierung durch Phenylendiamin auf diese Weise wenigstens dem Verständnisse näherbringen kann.

Als sekundären latenten Schleier kann man diejenige Veränderung des Bromsilbers bezeichnen, die erst nach einer Behandlung mit gewissen chemischen Agenzien zu einer Entwickelbarkeit führt. Solcher Substanzen gibt es eine große Anzahl: Wasserstoff-superoxyd, Ozon, sowie Terpene, überhaupt alle Körper, die  $H_2O_2$  bilden. Auch die photochemische Reaktion gehört hierher. Sehr empfindlich ist die Reaktion auf basische Farbstoffe: von Methylenblau und Janusgrün genügen Lösungen 1 : 1 000 000, um eine Platte zu verschleiern. Auch manche Schwermetallsalze erzeugen in nicht allzu großer Konzentration chemischen Schleier<sup>9)</sup>, ebenso Alkalineutralsalze, wenn man gewisse Platten mit konzentrierteren Lösungen eintrocknet<sup>10)</sup>. Bei einzelnen dieser Schleierreaktionen spielt wieder die Art der Emulsion eine große Rolle. So scheinen saure Siedemulsionen durch Säuren nicht verschleiert zu werden, sie erlangen diese Fähigkeit aber, wenn man sie kurz mit Ammoniak oder Pottaschelösung nachbehandelt<sup>11)</sup>. Voraussetzung für die meisten derartigen sekundärer Schleierreaktionen scheint das ursprüngliche Vorhandensein von Reduktionskeimen in der Schicht zu sein; die Schleierbildung erfolgt bei ganz ungereiften Schichten meist überhaupt nicht und bleibt auch aus, wenn man die hochgereiften Schichten mit Silberlösungsmitteln von den ursprünglichen Keimen befreit. Auch von mancherlei anderen noch unbekannten Bedingungen sind einige derartiger sekundärer Schleierreaktionen abhängig. So entdeckte ich die verschleiende Wirkung von Kaliumoxalat und anderen Neutralsalzen (die von Bromsalzen ist besonders interessant!), schon vor einer Reihe von Jahren<sup>12)</sup>, habe sie dann oftmals nicht reproduzieren können, neuerdings aber bei zahlreichen selbst hergestellten Emulsionen wieder gefunden. Wenn es sich in diesem speziellen Falle um eine Koagulation von Schleierkeimen handeln sollte, wie ich es angenommen habe, so wäre das abweichende Verhalten verschiedener Schichten wohl verständlich, da die Schutzwirkung des Bindemittels je nach dem Verlaufe des Reifungsprozesses gewiß wohl verschieden sein kann.

[A. 198.]

## Über die Verwendung von Filterplatten aus gesintertem Glas im Chemischen Laboratorium.

Von GUSTAV F. HÜTTIG, Jena.

Vorgetragen auf der Herbstversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Jena am 29. September 1923 in der Sitzung der Fachgruppe für anorganische Chemie, gemeinsam mit der Fachgruppe für analytische Chemie und für chemisch-technologischen Unterricht.

(Eingeg. 5./10. 1923.)

Bei der Ausarbeitung einiger analytischer Methoden, bei welchen Fällung, Filtration und Wägung in gleichem Gefäß vorgenommen werden, erwies es sich als notwendig, Filtrationsmaterialien ausfindig zu machen, die in bezug auf Filtrationsfähigkeit und -geschwindigkeit, mechanische Festigkeit, chemische und thermische Widerstandsfähigkeit und einige andere Eigenschaften gewissen Mindestanforderungen genügen. Hierbei ergaben sich vor allem drei Materialien, deren Verwendungsmöglichkeit für Filtrationszwecke im chemischen Laboratorium geprüft werden mußte: das größtenteils aus reiner Kieselsäure bestehende Gurocel der „Hansa“-Filterwerke in Haiger, allenfalls auch ein ähnliches Material der Filtrierstein- und Filterfabrik Wilhelm Schuler in Isny (Württemberg), ferner poröse Glasplatten aus chemisch hoch resistentem Glas, und schließlich filtrierende Tiegel aus porösem Porzellan, die in allerneuester Zeit von der Staatlichen Porzellanmanufaktur in Berlin dargestellt werden.

Es soll an dieser Stelle vorerst nur über poröse Filterplatten aus gesintertem Glas berichtet werden, wie sie von den Jenaer Glaswerken Schott und Gen. in der letzten Zeit durch Zusammensintern von mehr oder minder fein gepulvertem und gesiebttem Glashergestellt werden. Wenn auch diese erstmalig von Herrn Dr. Herschko-witsch bei den Carl-Zeiß-Werken in Jena dargestellten Glasfritten für andere als chemische Laboratoriumszwecke erzeugt wurden, so scheint mir doch hier ein Filtrationsmaterial vorzuliegen,

<sup>9)</sup> Phot. Industrie 1922, Nr. 33.

<sup>10)</sup> Phot. Industrie 1913, Nr. 50; Phot. Korr. 1916, S. 232.

<sup>11)</sup> Vgl. hierzu die Arbeit von W. Frankenburg: „Über die spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers u. ihre Beeinflussung durch adsorbierte Stoffe“. Ztschr. f. phys. Chem. 105, 273–328; ferner: K. Fajans u. W. Frankenburg: „Über die Besetzungsdichte bei der Adsorption von Silberionen durch Bromsilber“. Ztschr. f. phys. Chem. 105, 225–272.

<sup>12)</sup> Phot. Industrie 1913, Nr. 50.

<sup>8)</sup> Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, Halle 1907, S. 77 f.