

geht also hier gleichzeitig vor sich. Die so erhaltenen Bilder werden dann wie Silberbilder (s. u.) weiter behandelt. Man kann so vorzügliche Abdrücke erhalten; dennoch hat dieses Verfahren nur theilweise Eingang gefunden, da es wegen der Seltenheit des Urans und des hohen Preises der Zuthaten ebenso theuer zu stehen kommt, als das gewöhnliche Silberdruckverfahren.

### Das Silber und seine Verbindungen

bilden die wichtigsten Körper der Photochemie, insofern als sie allein die Möglichkeit gewähren, ein hinreichend intensives Bild in der Camera obscura zu erzeugen, wozu die übrigen sensiblen Verbindungen bis jetzt nicht geeignet befunden worden sind. Silber ist deshalb vor allem die Grundlage für den Negativproceß und da in den meisten Branchen der Photographie die Positive nach Negativen gedruckt werden, so ist Silber die Basis der gesammten Photographie überhaupt.

Für den Negativproceß ist vorläufig keine Aussicht vorhanden, dieses Metall durch ein anderes zu ersetzen, für den Positivproceß aber sind schon mit gutem Erfolg die andern früher besprochenen Metallverbindungen benutzt worden, obgleich die Silberpositive noch jetzt die herrschenden sind. Wir beginnen unsere Besprechung mit dem

#### metallischen Silber,

was für uns insofern von Wichtigkeit ist, als es in einer eigenthümlichen Modification die Contouren und Halbschatten unsrer Negativbilder einerseits, in innigem Gemenge mit organischer Substanz die Silberpositivbilder (Papierbilder) andererseits bildet. Es ist eine Eigenthümlichkeit gewisser Metalle, wie Gold, Platina, Silber, unter gewissen Umständen im pulverförmigen Zustande aufzutreten, in welchem sie den gewöhnlichen glänzenden und compacten Metallen durchaus unähnlich sind.

Am bekanntesten unter diesen pulverigen Metallen ist wohl das Goldpulver, das mit brauner Farbe glanzlos niederfällt, wenn Goldlösungen mit Eisenvitriol versetzt werden, dann das Platinschwarz, welches man beim Kochen von Chlorplatin mit Traubenzucker und Natron erhält, ferner der glanzlose graue Platinschwamm.

In ganz ähnlicher Form scheidet sich nun auch das Silber als glanzlose graue Masse bei verschiedenen Reductionsprocessen aus.

Legt man z. B. ein Stück Zink in Chlorsilber und gießt verdünnte Säure darüber, so wird das weiße Chlorsilber sehr schnell reducirt und man erhält eine schwammige Masse, welche beim Trocknen zu grauem Pulver zerfällt.

Versetzt man ferner Silberauflösungen mit reducirenden organischen Substanzen, z. B. mit Gallussäure, Pyrogallussäure, so wird das Silber metallisch reducirt und fällt gemengt und oft dunkel gefärbt mit

etwas organischer Substanz als schwarzes Pulver nieder. Dasselbe geschieht beim Versetzen der Silberlösungen mit Eisenvitriol oder mit Uranoxydulsalzen. Dieser Niederschlag ist es nun, welcher die Contouren unserer Negativbilder bildet. Man belichte eine zur Hälfte bedeckte, mit Jodsilber getränkte Collodionplatte, welche noch feucht ist von der anhängenden Höllensteinlösung, die zur Präparation gedient hat und übergieße sie dann mit Eisenvitriollösung. Es bildet sich ein Niederschlag von grauem pulverigem Silber, und dieser hängt sich merkwürdiger Weise nur an alle belichteten Stellen, und diese färben sich dadurch dunkel. Dasselbe geschieht nun, wenn man die Jodsilbercollodionplatte in der Camera obscura exponirt. Man sieht darauf anfangs nicht die Spur eines Bildes, dieses tritt aber sogleich durch Bildung eines Silberniederschlags an den belichteten Stellen hervor, sobald man die Platte mit Eisenvitriollösung übergießt. Hat man die Höllensteinlösung abgewaschen, so erfolgt dies nicht\*), weil hier das Material zur Erzeugung des pulverigen Silbers fehlt. Wohl aber entsteht dieser Niederschlag wieder, wenn man zu der Eisenvitriollösung einige Tropfen Silberlösung hinzusetzt und damit die gewaschene Platte hervorrufft.

Diese Art von Hervorrufungsproceß durch Silberpulver erinnert an die beim Eisen und Chrom besprochenen Entwicklungsproceße mit Farbenpulvern (Kohle- und Emailbilder). Nur dafs dort die Entwicklung auf trockenem, hier aber auf nassem Wege vor sich geht.

Das Jodsilber erlangt durch das Licht die Fähigkeit in statu nascenti sich ausscheidendes körnig pulveriges Silber anzuziehen, und darauf beruht das Erscheinen des Bildes. Je intensiver die Belichtung, desto stärker der Niederschlag. Photographie ist demnach ein der Silberspiegelfabrication ähnliches Gewerbe.

In beiden sucht man auf chemischem Wege einen Silberniederschlag hervorzubringen. In der Spiegelfabrication sucht man einen gleichmäßigen Niederschlag von Spiegelsilber auf der Glasfläche hervorzubringen und vermeidet den Niederschlag des pulverigen, in der Photographie sucht man dagegen auf der belichteten Fläche einen ungleichmäßigen Niederschlag von körnig pulverigem Silber hervorzubringen, ungleichmäßig nach Maßgabe der Belichtung.

Wegen der Wichtigkeit dieser Silberniederschläge für die Photographie ist es nun nothwendig, dieselben noch etwas specieller zu besprechen.

Der Niederschlag durch Eisenvitriol entsteht um so schneller, je concentrirter und neutraler die Flüssigkeiten sind. Säuren und organische Substanzen, wie Zucker, Gelatine etc., verlangsamen ihn. Wir

\*) Die Veränderung, welche das Jodsilber bei der Belichtung erleidet, wird hier vorläufig aufser Acht gelassen.

sehen ferner, daß der Niederschlag grofse Neigung hat, sich an unreine oder raube Stellen des Glases zu hängen und dadurch Flecke liefert. Diese Umstände veranlassen uns, 1) sehr rein geputzte Glasplatten in der Photographie anzuwenden, 2) den Entwickler anzusäuern, um die Entstehung eines allgemeinen Niederschlags auf der Platte zu verhindern, 3) denselben verdünnt anzuwenden, um die Wirkung zu verlangsamen und besser controlliren zu können. Nicht selten setzt man organische Substanzen zu, wie Gelatine, Zucker, welche denselben Zweck haben und dem Entwickler eigenthümliche Eigenschaften ertheilen. Eine abnorme Erscheinung tritt ein, wenn die Silberlösung nicht neutral, sondern alkalisch ist. Mischt man sehr verdünnte Lösungen von Silber- und Eisensalz, so tritt anfangs keine Reaction ein, setzt man aber nur einen Tropfen  $\text{NH}_3$  hinzu, so färbt sich die ganze Flüssigkeit schwarz. Dieser schwarze Körper ist eine Verbindung von Silberoxydul mit Eisenoxyduloxyd ( $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und derselbe entsteht auch nicht selten in der photographischen Praxis durch Einfluß kalkhaltiger alkalisch reagirender Wässer, und das ist ein zweiter Grund, warum man sowohl Silberbad als auch Entwickler ansäuert. Säuren zersetzen diesen schwarzen Niederschlag unter Ausscheidung von Silber, indem das Silberoxydul zerfällt. Eine zweite Eigenthümlichkeit dieser Silbereisenreaction ist der Umstand, daß dieselbe keine ganz vollständige Zersetzung der Silbersalze hervorruft. Man kann einen noch so grofsen Ueberschuß von Eisensalz zum Silbersalz setzen, immer bleibt ein Theil des Silbers unreducirt und offenbart sich durch Salzsäure. Die über dem Niederschlag stehende Mutterlauge giebt bei gewissem Verhältniß sowohl mit frischer Silberlösung als auch mit frischer Eisenlösung noch einen Niederschlag. Es scheint also in derselben ein Gleichgewichtszustand zu herrschen, der sowohl durch erneuten Zusatz des einen wie des andern Salzes gestört wird.

Mit Rücksicht auf diesen Silbergehalt ist es von Wichtigkeit, die Rückstände des Entwicklungsprocesses nicht fortfliefsen zu lassen, sondern zu den Silberrückständen zu giefsen. Anders ist es bei der Reaction von Gallussäure und Pyrogallussäure. Hier wird das Silber, wenn hinreichend organische Substanz zugesetzt ist, vollständig gefällt. Zugleich schlägt sich aber immer etwas organische Substanz mit nieder und färbt den Niederschlag mehr oder weniger schwarz oder blau bis roth. So z. B. bei Anwendung von Essigsäure ist der Niederschlag mehr röthlich, bei Anwendung von Citronsäure mehr bläulich. Beide Flüssigkeiten, Eisenvitriol und Pyrogallus, wurden früher als Entwickler angewendet, neuerdings wendet man bei dem sogenannten nassen Verfahren nur Eisenvitriol an. Interessant ist nun, daß solche pulverigen Silberpartikeln im photographischen Negativ im Stande sind, noch weitere in statu nascenti sich ausscheidende Silbertheilchen anzuziehen, und sich dadurch noch dunkler zu färben; darauf beruht der sogenannte

Verstärkungsproceß in der Photographie. Entfernt man nämlich aus einem Collodionbild, das in der oben angeführten Weise entwickelt worden ist, das Jodsilber durch unterschwefligsaures Natron, so bleibt das Bild rein zurück in grauer Farbe, aus pulverigem Silber bestehend. Uebergießt man dieses nun mit einer Mischung von Silberlösung und Pyrogallussäure oder Eisenvitriol, so schlägt sich abermals pulveriges Silber nieder, dieses hängt sich aber nun an das schon vorhandene Silber und macht so das Bild schwärzer, dicker.

Nicht uninteressant ist es nun, die chemischen Prozesse, durch welche eben dieses Silberpulver entsteht, kennen zu lernen. Woher kommt es, daß in manchen Fällen sich das Silber als Spiegel ausscheidet, in anderen Fällen als graues Pulver?

Des Verfassers Untersuchungen haben ergeben, daß alle Umstände, welche die Reduction des Silbers erschweren, die Entstehung des pulverigen, alle Umstände, welche dieselbe erleichtern, die Entstehung des Spiegelsilbers veranlassen. Daraus geht denn mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß letzteres das Product einer directen Reduction ist, das körnig pulverige Silber dagegen aus einer indirecten Reduction hervorgeht. Im letzteren Falle entsteht zunächst Silberoxydul (daher rührt wohl auch die dunkle Farbe der Flüssigkeiten bei der Reduction); dieses wird aber durch Säuren sowie durch  $\text{NH}_3$  zersetzt und dadurch pulveriges Silber ausgeschieden ( $\text{Ag}_2\text{O} = \text{AgO} + \text{Ag}$ ).

Wichtig ist noch zu erwähnen, daß Stafs ein violettes Silberpulver dargestellt hat durch Reduction einer sehr concentrirten Ammoniak-silberlösung durch Milchzucker. Dieser Punkt ist interessant, denn er läßt uns das violette Ansehen, das Silberphotographien unter gewissen Umständen zeigen, erklären.

Der Silberniederschlag erscheint also, wie aus dem Gesagten hervorgeht, von sehr verschiedenem Ansehen. Am hellsten ist der mit salpetersaurem Eisenoxydul erzeugte, dunkler der mit Eisenvitriol gefällte, namentlich um so dunkler, je weniger Säure zugegen war, am dunkelsten erscheint der Niederschlag bei Gegenwart organischer Körper wie Gallussäure, Pyrogallussäure. In der Durchsicht erscheint der Niederschlag ebenso verschieden. Mitunter von grauer, mitunter von blauer, bräunlicher Farbe, daher das verschiedene Ansehen unserer Collodionbilder. Durch Drücken mit einem Polirstahl werden alle diese Niederschläge weiß und metallglänzend.

Gewisse Metallsalzlösungen wirken nun in eigenthümlicher Weise auf das pulverige Silber, indem sie unter Chlorabgabe oder Jodabgabe oder unter Bildung von Niederschlägen anders gefärbter Metalle die Farbe des grauen Silbers wesentlich modificiren. Uebergießt man dieses z. B. mit Quecksilberchloridlösung, so färbt es sich braun; es bildet sich dabei Silberchlorür. Wirkt jedoch die Quecksilberlösung sehr lange, so geht dieses in weißes Chlorsilber über, während sich

zugleich Calomel niederschlägt. Auch Eisenchlorid wirkt färbend. Die Farbe des Silberchlorürs ist viel intensiver als die des metallischen Silbers, daher benutzt man diesen Proceß, um Silberbilder zu verstärken, d. h. dunkler zu machen.

In ähnlicher Weise wirkt nun auch das in Jodkalium gelöste Jodquecksilber. Uebergießt man Silberpulver damit, so färbt es sich dunkelgrün unter Bildung von Silberjodür, bei längerer Wirkung wird dieses gelb unter Bildung von Jodsilber. Auch dieser Proceß wird in der Praxis benutzt. Jodlösung wirkt ähnlich wie das Quecksilberjodür.

Mischungen von Urannitrat und rothem Blutlaugensalz färben das Pulver tiefbraun, indem sich hier neben Cyansilber braunes Uranencyanür niederschlägt (Selle's Verstärkungsproceß).

Auflösungen von Chlorgold oder Chlorgoldnatrium und Chlorplatin bewirken ebenfalls eine eigenthümliche Färbung des Silbers. Es schlagen sich unter Chlorsilberbildung pulveriges Gold oder Platina nieder, ersteres färbt die Masse blau, letzteres schwarz. Aehnlich wirken andere Platinmetalle. Auf die Anwendung dieser edlen Metalllösungen beruhen die photographischen Schönungsverfahren, indem der durch sie bewirkte Ton wohl angenehmer ist, als der des ursprünglichen Silberbildes.

Ein Collodionbild wird in dieser Weise theilweise oder ganz in ein Platin- oder Goldbild übergeführt und besitzt so die Eigenschaft, sich einbrennen zu lassen; darauf beruht die Herstellung der Grüne'schen Photographieen auf Porzellan und Email.

Man kann durch diese chemischen Veränderungen des Silbers unserer Collodionbilder für die Praxis höchst wichtige Combinationen erhalten.

Nun haben wir noch das fein zertheilte Silber zu betrachten, aus dem unsere Papierbilder bestehen. Taucht man ein unter einem Negativ belichtetes Stück Uranpapier (s. o. S. 35) in eine Silberlösung, so schlägt sich an Stelle des Uranoxyduls Silber nieder und dieses erscheint von eigenthümlich brauner oder violetter Farbe, wesentlich verschieden von dem grauen Silber der Collodionbilder.

Belichtet man Chlorsilberpapier (s. u.), so färbt sich dieses mit der Zeit braun und enthält so ebenfalls metallisches Silber. Dieses metallische Silber wird von Metalllösungen wie Quecksilberchlorid, Goldchlorid etc. ebenso leicht verändert wie das pulverige graue Silber (s. o.), und beruhen darauf gewisse photographische Tonungsmethoden.

Seltsam ist die Farbenveränderung, die es beim Einbringen in unterschwefligsaure Natronlösung erleidet. Die schöne violette Farbe verändert sich dabei in ein häßliches Gelbbraun.

Die Farbe dieses Silberniederschlages im Papier ist wieder verschieden je nach der Leimung desselben, mehr röthlich bei Gelatine-, mehr violett bei Eiweißpapier.

Davanne schreibt hier das verschiedene Ansehen dieser Niederschläge der Bildung von Lacken zu, d. h. chemischen (?) Verbindungen des metallischen Silbers mit der organischen Substanz. Durch Drücken und Reiben werden sie nicht metallglänzend.

Jetzt gehen wir über zu den Silberverbindungen. Diese gehören großentheils zu den direct lichtempfindlichen Körpern, d. h. denjenigen, welche für sich allein durch das Licht zersetzbar sind.

Wir fangen zunächst an mit dem Silberoxydul ( $\text{Ag}^2\text{O}$ ), d. i. ein wenig untersuchter Körper, der entsteht durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf citrinsaures Silberoxyd; es bildet sich dann, wie es scheint, ein citrinsaures Silberoxydul, das sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Durch Kalilauge wird aus der braunen Lösung das Silberoxydul als ein dunkelbrauner bis schwarzer Körper gefällt, der sich mit Salzsäure zu tiefdunkelviolettem Silberchlorür verbindet, und durch Ammoniak wie durch Säuren unter Zurücklassung von metallischem pulverigen Silber und sich auflösendem Silberoxyd zersetzt wird, z. B.  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{AgO SO}_3 + \text{Ag}$ .

Auch aus anderen Silberoxydsalzen kann durch Behandeln mit Wasserstoff oder einem anderen Reductionsmittel Silberoxydul dargestellt werden, z. B. aus dem molybdänsauren und arsenigsäuren Silberoxyd. Eine Verbindung des Silberoxyduls mit dem Eisenoxydul-Oxyd entsteht durch Wirkung von Eisenvitriol auf Silbersalz (s. o. S. 38).

#### Silberoxyd ( $\text{AgO}$ ).

Dieses existirt in drei Modificationen, als braunes, schwarzes und violettes Silberoxyd. Ersteres entsteht durch Fällung von Silbersalzen mit Kalilauge als ein braunes wasserfreies Pulver, das zweite durch Kochen von Chlorsilber mit Kalilauge, das dritte durch Verdunsten einer ammoniakalischen, mit Kalilauge versetzten Silberlösung als feine mikroskopische Krystalle. Alle drei reagiren alkalisch, sind starke Basen, ziehen Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich zum Theil in Wasser. Sämmtliche werden im Licht zersetzt; am auffallendsten das violette, welches alsbald schwarz wird. Der hierbei entstehende Körper ist Silberoxydul, denn er giebt mit Salzsäure ein violettes Silberchlorür, aus dem sich durch  $\text{NO}_5$  kein metallisches Silber ausziehen läßt.

Interessanter als das Silberoxyd sind verschiedene seiner Salze für die Photographie. Hier steht in erster Reihe das

#### salpetersaure Silberoxyd ( $\text{AgONO}_5$ ),

eine Substanz, die für den Photographen das ist, was dem Chemiker die Schwefelsäure, dem Mechaniker das Eisen, ein Salz, ohne das die Photographie kaum bestehen könnte. Wir müssen deshalb bei den Eigenschaften dieses wichtigen Körpers länger verweilen.

Das Salz kommt in zweierlei Formen im Handel vor, als krystalli-

sirtes und geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd. Beide finden in der Photographie Verwendung. Sie werden dargestellt durch Auflösen des reinen Silbers in Salpetersäure. Diese Auflösung geht bei Anwendung von starker Salpetersäure äußerst leicht von statten, namentlich bei Anwendung des Silbers in Pulverform. Man benutzt dazu am besten eine gute mit Trichter bedeckte tiefe Porzellanschale. Nachdem das Ganze aufgelöst ist, verjagt man die überschüssige Säure durch Abdampfen bei gelinder Wärme; sobald der grösste Theil des Wassers verjagt ist und die Masse dick wird, muß die Schale zugedeckt werden. Nach Vertreibung der letzten Antheile Feuchtigkeit erhitzt man vorsichtig, dann schmilzt die ganze Masse und fließt ruhig. Waren mit den Rohmaterialien organische Substanzen gemengt, so wird die Masse beim Schmelzen schwarz, indem sich körnig pulveriges Silber ausscheidet, dann muß man noch einmal in wenig Wasser lösen und mit einigen Tropfen  $\text{NO}_2$  eindampfen, so bekommt man das Ganze völlig weiß. War Kupfer im Silber, so wird die Masse grün. Dann muß man so lange schmelzen, bis eine Probe herausgenommen mit Ammoniak keine blaue Färbung mehr giebt. Das Kupfersalz zersetzt sich nämlich leichter als das Silbersalz, so daß man bei vorsichtigem Erhitzen beide trennen kann. Wichtig ist aber, das geschmolzene Salz nicht zu lange und zu stark zu erhitzen, sonst entweicht Sauerstoff und es bildet sich anfangs salpetrigsaures Silber, später in der Glühhitze metallisches Silber. Nicht selten ist das Stangensilbersalz mit salpetrigsaurem Silberoxyd verunreinigt. Dies schadet für den Positivproceß gar nichts, im Negativproceß ergeben sich aber hierbei eigenthümliche Störungen, der Entwicklungsproceß geht unter Schleierbildung vor sich, die Negative werden unklar. Man erkennt die salpetrige Säure, wenn sie in größerer Menge vorhanden ist, leicht durch Uebergießen des Silbersalzes mit Salpetersäure. Sie entweicht dann und zerfällt in  $\text{NO}$ , und  $2\text{NO}_2$ , letztere bildet rothe Dämpfe. Kleinere Mengen findet man durch Niederschlagen mit Jodkalium-Ueberschuß, Filtriren und Versetzen mit reiner Schwefelsäure und Stärke; diese färbt sich alsdann bei Gegenwart von  $\text{NO}_2$  blau. Eben weil das geschmolzene Salz öfter in dieser Weise salpetrigsaures Silberoxyd enthält, zieht man in neuerer Zeit das doppelt krystallisirte Salz vor, das einfach erhalten wird durch Abdampfen bis zur Trockniß (um alle Säure zu verjagen), Wiederauflösen und Krystallisiren.

Ein- für allemal ist zu bemerken, daß das Abdampfen des Silbersalzes nicht in Räumen vorgenommen werden darf, wo Papiere oder gar Bilder liegen. Es scheint hierbei, sobald die Silberlösung sich ihrem Sättigungspunkt nähert, eine förmliche Verflüchtigung stattzufinden, denn trotz Bedeckung der Schale mit Trichter beschlagen binnen kurzer Zeit sämmtliche in dem Zimmer befindliche Papiere mit feinen im Licht braun werdenden Punkten, selbst die 20 Fuß entfernten.

Das salpetersaure Silberoxyd ist ein wasserfreies, im reinen Zustande neutral, ja sogar etwas alkalisch reagirendes Salz. Der Photograph thut stets gut, sich von der Reaction des Salzes zu überzeugen, denn nicht selten reagirt namentlich das krystallisirte Salz schwach sauer, was im Negativproceß die Empfindlichkeit sehr beeinträchtigt.

Ebenso nöthig ist eine quantitative Prüfung, denn nicht selten ist das Salz mit Salpeter verunreinigt, um das Gewicht zu vermehren, da jetzt der Preis des Körpers sehr heruntergegangen ist. Es krystallisirt selbst mit Salpeter zusammen. Der Salpeter schadet zwar dem Prozesse nichts, wohl aber dem Geldbeutel. Am besten nimmt man diese Prüfung vor mit den bekannten Titrirapparaten (wir werden später eine einfache Methode beschreiben), oder durch Glühen einer gewogenen Menge im bedeckten Porzellantiegel, mit Rücksicht darauf, daß 170  $\text{AgONO}_3$ , 108 Ag liefern müssen.

Mancher Höllenstein enthält auch etwas Chlorsilber, dieser scheidet sich alsdann beim Lösen in Wasser aus. Concentrirte Lösungen von Höllenstein lösen nämlich Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber auf, letzteres am leichtesten, die ersten beiden nur schwierig (s. S. 44 u. 46).

Wichtig ist die bedeutende Löslichkeit des Höllensteins in Wasser. Es ist das einzige der bekannten Silbersalze, welches sich leicht löst. Es löst sich im gleichen Gewicht Wasser, schwerer bei Gegenwart von  $\text{NO}_3$ . Kochender Alkohol löst  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts, setzt aber beim Erkalten fast alles wieder ab. Die leichte Löslichkeit in Wasser erlaubt Flüssigkeiten von beliebiger Concentration herzustellen, eine enorme Wichtigkeit für die photographische Praxis. Die Lösungen derselben sind die photographischen Silberbäder, die man in sehr verschiedener Concentration anwendet, einerseits um damit durch Wechselzersetzung andere sehr lichtempfindliche Silberverbindungen zu erzeugen, andererseits als lichtempfindliche Substanz selbst.

Das salpetersaure Silberoxyd ist zwar für sich allein im Licht nicht zersetzbar. Es kann jahrelang am Licht stehen, ohne sich zu färben; thut es das, so ist es nicht rein, sondern enthält entweder Chlorsilber oder organische Substanzen.

Die Lösung desselben ist aber im Licht zersetzbar, sie scheidet dabei zarte, feine, schwarze Silberkörnchen ab. Ebenso zersetzt es sich bei Gegenwart organischer Substanzen. Streicht man  $\text{AgONO}_3$  auf ein Stück Papier und legt es in das Licht, so färbt es sich braun. Diese braune Masse ist in der organischen Substanz fein vertheiltes Silber von violetter bis schwarzer Farbe (s. o. S. 40). Die Papierbilder werden auf solchem mit Höllenstein und Chlorsilber imprägnirten Papier erzeugt.

Von organischen Silberoxydsalzen sind für die Photographie nur einzelne von Wichtigkeit. Das essigsäure Silberoxyd ist ein

schwerlösliches weißes Salz, das sich für sich allein im Licht zersetzt; es wird an sich wohl kaum noch in der Photographie angewendet, dagegen bildet es sich öfter, namentlich in der Kälte, in einem mit Essigsäure angesäuerten Silberbade und scheidet sich dann in feinen Nadeln aus. Platten in solchem Bade sensibilisirt, bedecken sich dann mit Spiessen und Nadeln. Das weinsaure und citronsaure Silberoxyd erhält man als weiße unlösliche Niederschläge beim Fällen von Silbersalz mit weinsauren und citronsauren Alkalien. Diese Salze sind sehr leicht durch das Licht zersetzbar, das erstere färbt sich dabei tief violettbraun, das andere mehr braunroth bis fuchsig. Wichtiger als diese Körper sind für die photographische Chemie:

### Die Haloidsalze des Silbers: Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber.

Mit Chlor bildet das Silber zwei Verbindungen, das Silberchlorür ( $\text{Ag}_2\text{Cl}$ ) und das Chlorid ( $\text{AgCl}$ ); ersteres entsteht, wenn man eine blanke Silberplatte mit Eisenchlorid betupft, als schwarzer Fleck, oder beim Behandeln des Silberoxyduls mit Salzsäure, oder bei verschiedenen Reductionerscheinungen des Chlorsilbers. Rein hat man es noch nicht dargestellt. Nur soviel weiß man, daß es in Säuren und Wasser unlöslich ist, auch von Salpetersäure nicht zersetzt wird und beim Behandeln mit Ammoniak in pulveriges Silber und sich lösendes Silberchlorid zerfällt. Aehnlich wirken andere Lösungsmittel des Chlorsilbers, z. B. unterschwefligsaures Natron. Photographisch hat es Bedeutung als das Product der Zersetzung des Chlorsilbers im Licht.

#### Das Chlorsilber ( $\text{AgCl}$ )

findet sich in der Natur als compacte Masse, die sehr bald am Lichte anläuft und sich bräunlich färbt; diese Veränderung war schon den alten Alchymisten bekannt. Künstlich erzeugt man es durch Versetzen einer Silberlösung mit Salzsäure oder einem Chlormetall als einen durch seine Unlöslichkeit im Wasser ausgezeichneten weißen käsigen Niederschlag, der sich schnell zusammenballt und zu Boden setzt, sich leicht in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron, schwerer in kochendem Salmiak und Kochsalzlösung auflöst. Diese Auflösung ist keine directe, sondern von Zersetzungen begleitet (s. u.). Jodkalium zersetzt und löst es ebenfalls. Es schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim Erkalten zu einem Glase oder einer hornigen Masse (Hornsilber); es krystallisirt aus ammoniakalischen Lösungen leicht in Würfeln. Es wird leicht durch Zink und Eisen zu Metall reducirt, letzteres erscheint dabei grau und pulverförmig. Seine Unlöslichkeit ist die Basis der Erkennung der Silbersalze durch Salzsäure. Es giebt jedoch Umstände, unter denen diese Reaction nicht zuverlässig ist. Bei Gegenwart von

organischen Substanzen ist nämlich das Chlorsilber etwas löslich im Wasser. Ebenso löst sich Chlorsilber in sehr concentrirter salpetersaurer Silberlösung, und scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser wieder ab. Mancher im Handel vorkommende Höllenstein enthält Chlorsilber und löst sich deshalb unter Trübung auf. Dieses Chlorsilber ist nun ein direct, d. h. für sich allein im Licht zersetzbarer Körper; stellt man es ans Licht, so färbt es sich bald violett, die Farbe geht mit der Zeit ins Chocoladenbraune über, wird aber bei reinem Chlorsilber niemals schwarz, wie in chemischen Lehrbüchern steht. Die Zersetzung ist nur oberflächlich, innen bleibt ein weißer Kern von  $\text{AgCl}$ .

Scheele war der Erste, der diese Veränderung des Chlorsilbers im Licht studirte. Er constatirte die Entwicklung von Chlor und behauptete, daß metallisches Silber neben unzersetztem Chlorsilber zurückbleibe. Diese Behauptung wurde später von Wetzlar und Wittstein angegriffen, die angaben, Chlorsilber zersetze sich in freies Chlor und Subchlorid; dagegen haben neuerdings Davanne und Girard Scheele's Behauptung wieder adoptirt und die Zersetzung in freies Chlor und metallisches Silber vertheidigt.

Um nun diesen widersprechenden Zeugnissen gegenüber Klarheit zu gewinnen, machte der Verfasser eine Reihe von Versuchen über die Zersetzung des Chlorsilbers, Bromsilbers und Jodsilbers im Licht, aus denen hier nunmehr das Wichtigste herausgehoben werden soll.

Was zunächst das Chlorsilber anbetrifft, so ist die Entwicklung von Chlor im Licht schon durch den Geruch zu constatiren. Wenn nun Chlor frei wird, kann nur zweierlei zurückbleiben, entweder metallisches Silber oder ein Subchlorid.

Metallisches Silber ist nun in Salpetersäure löslich; ist dieses demnach in der durch Licht gefärbten Masse vorhanden, so muß sich dasselbe durch Salpetersäure ausziehen lassen. Durch Kochen mit Salpetersäure löst sich aber nicht die Spur Silber, also kann nur ein Subchlorid gegenwärtig sein. Chlorsilber zersetzt sich demnach im Licht zum Theil in freies Chlor und zurückbleibendes Subchlorid ( $2\text{AgCl} = \text{Ag}_2\text{Cl} + \text{Cl}$ ).

Davanne behauptet neuerdings, daß Chlorsilber in feinsten Vertheilung, d. h. wenn dasselbe in sehr großer Oberfläche dem Licht exponirt wird, dennoch zu metallischem Silber reducirt würde. Er beschreibt jedoch nicht die Art, wie er dieses Resultat gewonnen hat.

#### Das Bromsilber ( $\text{AgBr}$ ).

Brom bildet mit dem Silber ebenso wie das Chlor zwei Verbindungen, das Silberbromür ( $\text{Ag}_2\text{Br}$ ) und das Silberbromid ( $\text{AgBr}$ ). Erstere ist nur bekannt als Zersetzungsproduct des letzteren, und zeigt sich in seinem chemischen Verhalten dem Silberchlorür analog. Silber-

bromid (das gewöhnliche Bromsilber) ist ein in seinem chemischen Verhalten dem Chlorsilber ganz ähnlicher Körper, der beim Versetzen von Silberlösungen mit Brommetallen als ein gelblicher, käsiger Niederschlag erscheint, und sich in Ammoniak etwas schwerer, in den übrigen oben angeführten Lösungsmitteln aber ebenso leicht wie Chlorsilber löst.

In Silbernitratlösungen löst sich Bromsilber etwas leichter als Chlorsilber und liefert damit unter Umständen Krystalle einer Verbindung der Formel  $\text{AgONO}_2 + \text{AgBr}$ , die jedoch durch Wasser zerfällt.

Im Licht färbt sich Bromsilber blafsgrauviolett unter deutlicher Entwicklung von Brom. Die zurückbleibende blafsgrauviolette Masse giebt an kochende Salpetersäure kein Silber ab, demnach kann sie nur ein Silberbromür enthalten. Bromsilber zersetzt sich also im Licht in freies Brom und Silberbromür.

### Das Jodsilber ( $\text{AgJ}$ )

bildet sich als ein gelber Niederschlag beim Versetzen von Silbersalzen mit Jodkalium. Dieser gelbe Niederschlag ist in vielen Stücken dem Chlorsilber und Bromsilber ähnlich, zeigt aber doch einige charakteristische Unterschiede. Man erhält es nämlich zunächst als Körper von verschiedenen Eigenschaften, jenachdem man beim Darstellen überschüssige Silberlösung oder überschüssige Jodkaliumlösung anwendet. Im ersteren Fall bildet es einen mehr orange gelben, im letzteren Fall einen mehr blafs gelben Niederschlag. Der erstere färbt sich im Licht, der letztere nicht. Es ist unlöslich in Ammoniak, dadurch unterscheidet es sich vom Bromsilber und Chlorsilber; dagegen ist es, wie alle anderen Silbersalze, löslich in unterschwefligsaurem Natron, Cyankalium etc. Es zeigt ein eigenthümliches Verhalten zu Silberlösungen.

Während nämlich Chlorsilber und Bromsilber nur sehr schwer in Höllesteinlösungen löslich sind und eine Lösung von 10 pCt.  $\text{AgONO}_2$  kein Chlorsilber und Bromsilber mehr aufzulösen vermag, löst sich das Jodsilber verhältnißmäfsig leicht darin auf und bildet dann eine krystallisirbare weisse Verbindung  $2\text{AgONO}_2 + \text{AgJ}$  (Jodsilber-salpeter\*), die man aus sehr concentrirten Silberlösungen in Krystallen erhalten kann, die aber durch viel Wasser zersetzt wird.

Diese Löslichkeit des Jodsilbers in Silberlösungen ist ein für die photographische Praxis wichtiger Umstand. Der Photograph braucht als lichtempfindliche Substanz im Negativproceß eine Jodsilberschicht, die er erzeugt, indem er eine jodmetallhaltige Collodionschicht in eine Silberauflösung taucht. Hierbei bildet sich nun zunächst Jodsilber; dieses wird aber bei längerem Verweilen in der Lösung oft vollständig wieder aufgelöst. Daher müssen die photographischen Silber-

\*) Nach Schnaafs ist die Formel  $\text{AgONO}_2 + \text{AgJ}$ .

bäder stets vorher zum Theil mit Jodsilber gesättigt werden, um das Auflösungsvermögen für Jodsilber zu vermindern. Alkohol, Aether, Essigsäure, Salpetersäure befördern die Löslichkeit des Jodsilbers im Silberbade sehr bedeutend, die letztere Säure am meisten. Ein abnormes Verhalten zeigt diese Lösung gegenüber der Temperatur. Während andere Körper mit wenigen Ausnahmen in der Wärme löslicher sind, wie in der Kälte, verhält sich die Auflösung des Jodsilbers in Silberbädern gerade umgekehrt. Dasselbe löst sich in der Kälte leichter, in der Wärme schwerer; erwärmt man eine gesättigte Auflösung, so trübt sie sich unter Ausscheidung von Jodsilber, beim Erkalten wird sie wieder klar. Diese Erscheinung ist in der photographischen Praxis nicht selten. Im hohen Sommer beobachtet der Photograph, dafs sein Silberbad sich plötzlich trübt, dafs es über Nacht von selbst und ohne einen Bodensatz zu liefern, wieder klar wird. Diese Trübungen verursachen, wie wir später sehen werden, Löcher in der Collodionschicht.

Hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse bemerken wir, dafs in einer Silberlösung 1 : 10 auf 10 Cubikcent. 0,053 Jodsilber gelöst werden können, in einer Silberlösung 1 : 8 in 100 Cubikcent. 0,077 Jodsilber bei 16°. Alkohol und ätherreiche Bäder enthalten freilich mehr, doch erreicht die Menge des aufgelösten Jodsilbers noch nicht 1 pCt. des im Bade enthaltenen salpetersauren Silbers\*).

Durch Wasser wird dieses Jodsilber ausgeschieden, eine Lösung von  $3\frac{1}{2}$  pCt. Silbersalz enthält fast kein Jodsilber mehr. Ebenso leicht wie Jodsilber sich in salpetersaurer Silberlösung löst, löst es sich nun auch in Jodkalium, Jodnatrium etc., indem sich hier Doppelsalze ( $\text{AgJ} + \text{KJ}$  oder  $\text{AgJ} + 2\text{KJ}$ ) bilden. Diese Doppelsalze werden durch viel Wasser zersetzt und blafsgelbes Jodsilber im feinpulverigen Zustande ausgeschieden.

Jetzt kommen wir nun auf den Hauptpunkt zu sprechen: die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers.

Das käsig, dunkelgelbe Jodsilber, welches man in überschüssiger Silberlösung erhält, färbt sich im Licht grünlichgrau; das pulverige, bei Ueberschufs von Jodkalium erhaltene, ist im Licht unveränderlich. Nun sollte man glauben, dafs analog dem Brom- und Chlorsilber beim Belichten des Jodsilbers Jod frei würde, das ist aber nicht der Fall, weder mit Stärkekleister noch mit Schwefelkohlenstoff läfst sich nur eine Spur freien Jods bei der Belichtung des Jodsilbers nachweisen. Man hat deshalb die Meinung geäußert, dafs sich vielleicht Jodür und Superjodid bilde; diese Meinung ist aber unhaltbar, da noch Niemand bisher ein Silbersuperjodid erzeugt hat und das Jod überhaupt keine Neigung hat, Superjodide zu bilden. Daher nehmen

\*) Siehe Photographische Mittheilungen No. 1 und 3.

viele Forscher an, dass Jodsilber im Licht keine chemische Zersetzung, sondern nur eine physikalische Veränderung erleide. Diese Meinung wäre nicht ungerechtfertigt, wenn nicht das Verhalten des Jodsilbers bei Gegenwart gewisser jodabsorbirender Körper zu anderen Schlüssen berechtigte. Jodabsorbirende Körper, wie Höllensteinlösung, arsenigsäures Natron, Tannin, Zinnchlorür haben nämlich die Eigenthümlichkeit, die Zersetzung des Jodsilbers im Licht sehr energisch zu befördern. Während reines Jodsilber sich im Lichte nur blafsgrün färbt, färbt sich Jodsilber in Berührung mit genannten Körpern viel schneller und dunkler, und diese Erscheinung ist nur erklärbar durch eine chemische Zersetzung des Jodsilbers. Jodsilber scheint wie Eisenoxyd, Uranoxyd zu den Körpern zu gehören, die für sich allein keine Zersetzung im Lichte erleiden, wohl aber bei Gegenwart von Substanzen, welche sich mit einem der bei der Belichtung frei werdenden Bestandtheile verbinden (s. u. S. 49).

#### Einfluss verschiedener Substanzen auf die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze.

Betrachtet man die drei Körper Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, so bemerkt man, dass Chlorsilber sich im Licht am dunkelsten färbt, weniger dunkel das Bromsilber, am hellsten das Jodsilber, die beiden ersten unter deutlich nachweisbarer chemischer Zersetzung und Bildung von Chlorür und Bromür, das letztere ohne nachweisbare chemische Veränderung. Diese Veränderungen der drei Haloidsalze im Sonnenlicht werden nun wesentlich modificirt durch den Einfluss fremder Substanzen, mit denen sie in Berührung sind, wie dies schon aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist. Hier ist zunächst anzuführen: der Einfluss des Wassers.

Bei Gegenwart von Wasser bildet sich nicht freies Chlor und freies Brom, sondern Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Das Wasser reagirt daher sauer; im Uebrigen bildet sich hier ebenfalls Silberchlorür und Bromür. Beim Belichten von Jodsilber unter Wasser bleibt dieses neutral.

Charakteristisch ist der Einfluss der Säuren. Dieselben verlangsamen die chemische Veränderung, welche Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber im Licht erleiden. Unter Salpetersäure von 1,2 sp. G. färbt sich Jodsilber gar nicht, ebenso bleibt Chlorsilber unter rauchender Schwefelsäure weifs. Essigsäure und verdünnte Schwefelsäure verlangsamen die Farbenveränderung des Jodsilbers im Licht; auf Bromsilber wirken sie ebenso, jedoch schwächer.

Merkwürdig ist, dass im Licht gefärbtes Bromsilber durch Salpetersäure von 1,2 sp. G. etwas gebleicht wird, Jodsilber nimmt dadurch seine ursprüngliche gelbe Farbe vollständig wieder an.

Aehnlich den Säuren wirken manche Salze. Chlorsilber, welches eine Spur Quecksilberchlorid enthält, färbt sich gar nicht im Licht, wahrscheinlich bildet sich hier eine im Licht nicht zersetzbare Doppelverbindung. — Unter Eisenvitriollösung färbt sich Chlorsilber nur sehr langsam, weil Eisenvitriol einen großen Theil der chemisch wirkenden Strahlen verschluckt.

Nun giebt es auch eine Reihe von Körpern, welche die Veränderungen, die gedachte Salze im Lichte erleiden, entschieden befördern, und der bekannteste von allen ist das salpetersaure Silberoxyd.

Bromsilber und Jodsilber färben sich unter Höllensteinlösung viel schneller und intensiver im Licht als im reinen Zustande.

Bei Chlorsilber tritt diese Erscheinung weniger hervor.

Bromsilber färbt sich dabei tief violett, Jodsilber dunkelgrün \*).

Diese intensive Zersetzung erklärt sich einfach durch die kräftige Absorption, welche salpetersaures Silber gegen Brom und Jod ausübt, denn auch andere jodabsorbirende Körper befördern die Veränderung des Jodsilbers im Licht in sehr merkbarem Grade. Verfasser dieses wies dies mit dem arsenigsauren Natron nach, dann mit Zinnchlorür, Brechweinstein (siehe Photograph. Mittheilungen, II. Jahrg., No. 14). Das durch Ueberschufs von Jodkalium gefällte lichtunempfindliche Jodsilber wird durch die eben genannten Körper lichtempfindlich gemacht.

Man nennt diese Körper, deren Gegenwart die Lichtempfindlichkeit bedingt oder vermehrt, Sensibilisatoren. Sie spielen in der Photographie eine wichtige Rolle (s. u. S. 52). Solcher Sensibilisator ist nun auch unter Umständen die Papierfaser (s. o. Eisen, Chrom).

Papier mit Chlorsilber und Bromsilber imprägnirt, färbt sich im Licht viel dunkler als reines Chlorsilber und Bromsilber, ersteres tief chocoladenbraun, letzteres violett.

Hierbei werden diese Salze durch Einfluß der organischen Substanz zu metallischem violetten Silber reducirt, denn das Papier wird durch Salpetersäure in der Wärme entfärbt (freies Silber ist freilich in derselben nicht nachzuweisen, da hierbei noch organische Substanzen vorhanden sind, welche die Reaction hindern).

Dieser Umstand, daß Chlorsilber- und Bromsilberpapier auf diese Weise zu metallischem Silber reducirt werden, hat wohl Davanne veranlaßt, anzunehmen, daß das  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgCl}$  direct zu metallischem Silber reducirt werden, daß dies jedoch bei dem reinen  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgCl}$  nicht der Fall ist, kann man leicht durch Erwärmen derselben mit  $\text{NO}_2$  nachweisen (s. o.).

\*) Bei der Belichtung des Bromsilbers unter Höllensteinlösung scheidet sich auch pulveriges metallisches Silber aus, wie Verfasser nachwies.

Das Chlorsilberpapier färbt sich viel stärker als Bromsilberpapier; dem entspricht auch die viel intensivere Zersetzung, die das Chlorsilber hier erleidet und die aus der größeren Verwandtschaft des Cl zum Wasserstoff der Papierfaser sich erklären läßt.

Jodsilberpapier färbt sich nur sehr wenig graugelb, erst nach monatelanger Wirkung wird die Farbe etwas bräunlich.

Auf diese Färbung, welche Chlorsilber in Berührung mit organischen Substanzen, namentlich mit Papier im Sonnenlicht erleidet, beruht zum Theil der photographische Positivproceß. Hier werden Papiere mit Chlormetallen imprägnirt und dann in Silberlösungen gebadet; es entsteht dabei Chlorsilber, welches neben freiem  $\text{AgONO}_2$  im Papiere zurückbleibt; beide, sowohl das  $\text{AgCl}$  als auch das  $\text{AgONO}_2$ , färben sich in Berührung mit organischer Substanz im Licht, und so erhält man ein violettes Bild, dessen Farbe je nach den Beimengungen mehr oder weniger variirt. Bromsilber und Jodsilber, welche sich im Licht viel weniger färben, werden im gewöhnlichen Positivproceß nicht angewendet.

#### Photographisches Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodsilbers.

Im vorigen Abschnitt haben wir die chemischen Veränderungen welche Chlor-, Brom- und Jodsilber im Licht erleiden, näher betrachtet.

Nun zeigen aber die belichteten Chlorsilber-, Bromsilber- und Jodsilbermassen noch ganz andere eigenthümliche Eigenschaften, welche mit ihren chemischen Eigenschaften nicht verwechselt werden dürfen. Läßt man dieselben nämlich nur ganz kurze Zeit im Lichte liegen, so daß eine kaum bemerkbare Färbung eingetreten ist, und übergießt sie dann mit einer Silberauflösung, die mit einem reducirenden Körper gemischt ist, wie Eisenvitriol, Pyrogallussäure etc., so schlägt sich an den belichteten Stellen körnig pulveriges Silber nieder und färbt die Masse dadurch dunkel, und dies um so intensiver, je länger und je stärker das Licht gewirkt hat.

Aehnlich wirken Quecksilberoxydullösungen, mit Eisenvitriol gemischt, auch sie machen den Lichteindruck durch Entstehung eines Quecksilberniederschlags an den belichteten Stellen sichtbar (Carey Lea).

Alle diese Flüssigkeiten, welche in der Photographie angewendet werden, um ein unsichtbares Bild sichtbar zu machen, nennt man Entwickler oder Hervorrufers.

Die genannten Salze haben also im Licht eigenthümliche Aenderungen erlitten, vermöge deren sie fähig sind, körnig pulveriges Silber anzuziehen. Diese Veränderung nennen wir zum Unterschiede von der chemischen Veränderung die graphische. Die Färbung, welche sie im Entwickler annehmen, nennen wir zum Unterschiede von der

chemischen Färbung, welche die Körper direct im Licht erleiden, die photographische Färbung.

Die Fähigkeit, sich im Entwickler zu schwärzen, nennen wir photographische Empfindlichkeit.

Diesen Begriffen stellen wir gegenüber die photochemische Färbung und die photochemische Empfindlichkeit als Ausdrücke für die Intensität der Farbenveränderung und der chemischen Zersetzung, welche gedachte Salze durch das Licht allein erleiden.

Diese photographische Färbung steht nun merkwürdigerweise in keiner Beziehung zur photochemischen. Chlorsilber färbt sich photochemisch am dunkelsten, Jodsilber am hellsten.

Im Entwickler, d. h. in der mit einem Reductionsmittel gemischten Silberlösung ist es umgekehrt; hier färbt sich Jodsilber am intensivsten, Chlorsilber am schwächsten.

Auf dieser photographischen Färbung der genannten Salze im Entwickler beruht der sogenannte Negativproceß, bei dem eine präparirte Collodion-Jodsilberplatte dem Licht ausgesetzt wird und dann mit Eisenvitriollösung (s. o. S. 37) behandelt wird. Und weil eben das Jodsilber das photographisch empfindlichste Salz ist, wird dieses als lichtempfindliches Hauptmaterial im Negativproceß angewendet; neben diesem das Bromsilber, selten oder nicht das Chlorsilber.

Die photographische Färbung der drei Salze ist bedeutend größer als ihre photochemische. Während mit Hülfe der photochemischen Wirkung erst nach längerer Belichtung (bis Stunden dauernd) selbst auf dem chemisch empfindlichsten Chlorsilber eine beträchtliche Färbung wahrnehmbar ist, genügt eine Belichtung von Minuten, ja Secunden, um eine höchst intensive photographische Färbung hervorzubringen; dieser Umstand ist für die Photographie von bedeutender Wichtigkeit, denn er erlaubt uns, die Expositionszeit bedeutend abzukürzen, d. h. schon in wenigen Secunden oder Minuten ein intensives Bild zu erhalten, und durch Auffindung dieser photographischen Färbung ist erst die Photographie auf ihren jetzigen Standpunkt der Vollkommenheit gehoben worden.

Da nun diese photographische Färbung eine so bedeutende Rolle spielt, ist es auch von wesentlichem Interesse, den Einfluß kennen zu lernen, den die Gegenwart fremder Körper auf dieselbe ausübt. Diese fremden Stoffe können nun entweder schon bei der Exposition zugegen sein, oder aber erst nach derselben auf die belichteten Salze wirken, beides ist zu berücksichtigen. Wir sahen oben, daß Säuren, z. B. Salpetersäure, die chemische Empfindlichkeit vermindern (s. S. 48).

Aehnlich wirken sie auf die photographische Empfindlichkeit.

Exponirt man mit Salpetersäure von 1,2 sp. G. befeuchtetes Jodsilber und Bromsilber und behandelt es dann mit dem Entwickler, so färbt es sich gar nicht.

Verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure wirken ähnlich, jedoch schwächer, die photographische Empfindlichkeit wird dadurch nicht vernichtet, sondern nur geschwächt.

Aehnlich ist die Wirkung der Säuren nach der Exposition. Benetzt man belichtetes Jodsilber und Bromsilber mit Salpetersäure, so wird dadurch der Lichteindruck zerstört, und die Papiere färben sich nicht im Hervorrüfer.

Da Säuren sowohl während der Exposition als auch nach der Exposition auf die Empfindlichkeit der Silbersalze wirken, so folgt daraus die Wichtigkeit, die Gegenwart derselben bei Bereitung sehr empfindlicher Präparate möglichst auszuschließen, also vermeide man ein sehr saures Silberbad, einen übertrieben sauren Hervorrüfer.

Aehnlich wie Säuren wirkt nun Jodkalium auf AgJ. (Bromsilber und Chlorsilber werden durch Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt.) Dasselbe vernichtet die photographische Empfindlichkeit gänzlich, sowohl bei als nach der Exposition angewendet.

Nun giebt es aber eine Reihe anderer Körper, welche die photographische Empfindlichkeit gedachter Salze ganz bedeutend erhöhen, es sind dieselben, welche auch die photochemische Empfindlichkeit vermehren. Man nennt diese Körper Sensibilisatoren.

Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber färben sich im Entwickler, wenn sie für sich allein exponirt wurden, nur schwach, bedeutend intensiver jedoch bei der Exposition unter Silberlösung; am intensivsten färbt sich auch hier wieder das Jodsilber, am schwächsten das Chlorsilber. Dadurch haben wir ein Mittel, die photographische Empfindlichkeit auf das Gewaltigste zu steigern und daher kommt es dann, daß man in der photographischen Praxis die Platten feucht von anhängender Silberlösung exponirt. Auch Rohpapier mit AgONO, befeuchtet, wirkt photographisch, d. h. es färbt sich nach dem Belichten im Entwickler.

Bei Besprechung des chemischen Verhaltens der Silbersalze im Licht hatten wir den Unterschied zwischen dem mit Ueberschuß von Jodmetall und dem mit Ueberschuß von Silberlösung gefällten Jodsilber betont. Letzteres färbt sich im Licht, ersteres nicht (s. S. 47).

Auch in photographischer Hinsicht sind beide verschieden. Ersteres, das mit Ueberschuß von Jodkalium gefällte, galt lange für photographisch unempfindlich und ist es auch sicher gegen die schwachen Lichteindrücke.

Neuerdings hat Lea jedoch dessen Empfindlichkeit gegen starke Lichteindrücke nachgewiesen. Thatsache ist aber, daß das mit Ueberschuß von Silbersalz gefällte AgJ photographisch bedeutend empfindlicher ist. Da dies auch mit dem ganz rein ausgewaschenen Jodsilber der Fall ist, so muß man annehmen, daß immer eine Spur des Fällungsmittels in den Salzen zurückbleibt, also einerseits von Jodkalium, an-

drerseits von Silbersalz, und dafs diese die bereits festgestellte Wirkung ausüben.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs die meisten Niederschläge Spuren fremder Salze einschliessen und von diesen schwer zu befreien sind.

Merkwürdig ist, dafs auch mit Höllensteinlösung befeuchtetes und gewaschenes Papier nach kurzer Belichtung im Entwickler sich dunkel färbt.

Längere Zeit kannte man keinen andern Sensibilisator als salpetersaures Silberoxyd. Eine von Hunt 1842 nachgewiesene Thatsache, dafs auch Blutlaugensalzlösung sensibilisirend wirke, wurde lange Zeit nicht beachtet. Da trat Poitevin 1862 mit der Entdeckung auf, dafs auch Tannin als Sensibilisator wirke, ebenso Gallussäure, Pyrogallussäure und ähnliche Körper. Man glaubt daher, dafs reducirende Substanzen im Allgemeinen als Sensibilisatoren wirken, konnte jedoch mit dieser Hypothese die Wirkung des salpetersauren Silberoxyds, des wichtigsten Sensibilisators, nicht erklären, da dieser kein Reductions-, sondern sogar ein Oxydationsmittel ist.

Durch die Untersuchungen des Verfassers wurde der Widerspruch aufgeklärt. Er schrieb März 1865 (siehe Photographische Mittheilungen II. Jahrgang S. 21) über diesen Punkt:

„Langes Nachdenken und mehrfache darauf gegründete Versuche zeigten mir, dafs salpetersaures Silberoxyd und Tannin, so different sie auch sein mögen, dennoch etwas Gemeinsames haben: Beide absorbiren mit grofser Leichtigkeit freies Jod. Man tröpfle Silberlösung zu Jodstärke, die Entfärbung erfolgt augenblicklich (darauf beruht ja meine neue Silbertitrimethode). Man tröpfle Tanninlösung oder Gallussäurelösung zu Jodstärke, sie wird ebenfalls entfärbt.

Diese Thatsachen führten mich auf die Vermuthung, dafs sich Jodsilber im Licht ähnlich wie Uransalze, Eisensalze verhalte, d. h. nur bei Gegenwart eines Körpers zersetzbar sei, der das Jod zu absorbiren im Stande ist.

Um diese Vermuthung zu prüfen, wählte ich einen dritten Körper, der ebenfalls freies Jod leicht absorbirt, aber in seinen sonstigen Eigenschaften vom Silbersalz sowohl als auch vom Tannin wesentlich verschieden ist, nämlich das arsenigsaure Natron.

5 Gramme arsenige Säure,

2½ Gramme kohlenaures Natron,

wurden in 50 Grammen Wasser gelöst und diese Lösung auf etwas mit Ueberschufs von Jodkalium gefälltes, also lichtunempfindliches Jodsilber gegossen. Trotz des trüben Tageslichtes war schon nach wenigen Minuten eine leichte Verdunklung wahrnehmbar. Am nächsten Morgen hatte sich das Jodsilber genau ebenso

grünlich gefärbt, wie bei der Exposition unter salpetersaurer Silberlösung. Der Versuch wurde mit directem Sonnenlicht wiederholt. Hier färbte sich das Jodsilber beim Schütteln schon binnen wenigen Secunden graugrünlich. Eine gleichzeitig ins Dunkle gestellte Probe veränderte sich nicht im Geringsten.

Jetzt versuchte ich noch mehrere das Jod kräftig absorbirende Körper. Zunächst möglichst neutrale salpetersaure Quecksilberoxydullösung.

Schon im diffusen Licht färbte sich das Jodsilber unter dieser Lösung innerhalb weniger Minuten grün.

Eine zweite Probe ins Dunkle gestellt blieb vollkommen hellgelb.

Ein dritter das Jod absorbirender Körper ist der Brechweinstein. Jodstärke wird von einer Lösung desselben, obgleich nur langsam, entfärbt, schneller bei Gegenwart von kohlsaurem Natron; dem analog war sein Verhalten als Sensibilisator. Jodsilber färbte sich in Berührung damit im Licht langsam grau, schneller bei Gegenwart von kohlsaurem Natron.

Ein vierter das Jod kräftig absorbirender Körper ist das Zinnsalz (Zinnchlorür). Ich löste dieses mit Salmiak in Wasser und brachte es auf unempfindliches Jodsilber. Es färbte sich schon nach wenigen Minuten im diffusen Lichte schnell graugrün, das freie suspendirte Pulver braun.

Eine im Dunkeln stehende Probe veränderte sich nicht im Geringsten.

Von allen hier versuchten Körpern scheint Zinnsalz der kräftigste Sensibilisator zu sein.

Tannin kam ihm in seiner Wirkung am nächsten, auch unter diesem färbten sich die gröberen Theile des Jodsilbers grün, die feineren braun.

Auf Grund dieser Versuche, welche sämmtlich meine oben geäußerte Vermuthung bestätigen, glaube ich den Satz aussprechen zu dürfen:

Diejenigen Körper, welche freies Jod leicht absorbiren und dasselbe chemisch binden, wirken sensibilisirend auf Jodsilber.

Ob die gedachten Sensibilisatoren selbst bei der Jodaufnahme eine Zersetzung erleiden (wie dies in den meisten Fällen der Fall sein wird), lasse ich vorläufig aufser Acht.

Dafs diese Substanzen in gleicher Weise, je nach ihrer Fähigkeit Brom und Chlor zu absorbiren, auch die Zersetzung des Bromsilbers und Chlorsilbers im Licht befördern, versteht sich nach den bereits vorliegenden Erfahrungen wohl von selbst.

Die Erklärung des räthselhaften Verhaltens des Jodsilbers etc. etc. hat jetzt keine Schwierigkeit mehr. Mit Ueberschufs von Jod-

kalium gefälltes Jodsilber hält eine Spur Jodkalium zurück. Letzteres ist nicht im Stande Jod chemisch zu binden, daher erfolgt keine Zersetzung. Mit Ueberschuß von Silbersalzen gefälltes Jodsilber enthält noch eine Spur Silbersalz, welches Jod bindet, daher erfolgt Zersetzung. Selbstverständlich kann die vorhandene Spur Silbersalz nur eine sehr kleine Quantität Jod absorbiren, daher ist die vorgehende Zersetzung nur schwach und hört bald auf. \*) Ist dagegen Silbersalz im Ueberschuß vorhanden wie bei nassen Platten, so ist die Zersetzung eine bedeutend energischere und länger dauernde, daher die gröfsere Empfindlichkeit.

Tannin wirkt als Sensibilisator, weil es ebenso wie freies Silbersalz das Jod zu absorbiren im Stande ist.

Es wird, nachdem dieser photographische Fundamentalsatz aufgefunden ist, nicht schwer halten, noch Hunderte von unorganischen und organischen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern zu finden, welche in gleicher Weise wie Silberlösung und Tannin, sensibilisirend wirken und dürften bei näherer Prüfung derselben, sich bald bedeutsame Resultate für die photographische Praxis ergeben.

Man wird Trockenplatten construiren, die erst unmittelbar vor der Belichtung durch irgend einen gasförmigen Sensibilisator in der Camera lichtempfindlich gemacht worden, man wird vielleicht unter den ätherischen Oelen Aldehyden, Oelsäuren jodabsorbirende Körper finden, welche sich durch leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether auszeichnen und in den Collodion-Negativ- und Positiv-Processen ohne Silberbad von Sayce und Simpson als Sensibilisatoren dem schwer löslichen Silbersalz vorzuziehen sein dürften etc. etc.

Auf eines will ich hier noch aufmerksam machen, nämlich auf die grüne, im fein zertheilten Zustande braune Substanz, welche sich bei der Zersetzung des Jodsilbers im Licht bildet. Diese ist wahrscheinlich Silberjodür. Ich habe dieses  $\text{Ag}_2\text{J}$  durch Einwirkung von Jodkalium auf Silberchlorür als ein grünes Pulver dargestellt, das in seinem Aussehen vollkommen dem im Licht veränderten Jodsilber glich.“

Neuere Forschungen haben die damals ausgesprochenen Ansichten des Verfassers nur bestätigt und erweitert. Das Blutlaugensalz, das bereits von Hunt als Sensibilisator erkannt wurde, absorbirt ebenfalls kräftig das Jod.

Man hat gegen die Untersuchungen des Verfassers eingewendet, dafs diese nur die Vermehrung der chemischen Empfindlichkeit, nicht aber die der photographischen (durch die gedachten Sensibilisatoren) festgestellt hätten. Dieser Einwand fällt schon mit Rücksicht, dafs

---

\*) Zugleich erklärt sich hieraus, warum ich bei der Veränderung des Jodsilbers im Licht kein freies Jod nachweisen konnte.

bei Tannin und Blutlaugensalz auch die Vermehrung der photographischen constatirt worden ist. Neuerdings hat der Verfasser selbst seine Untersuchungen erweitert und die bedeutende Vermehrung der photographischen Empfindlichkeit durch arsenignsaureres Natron festgestellt. Ebenso fand er im Nelken-Oel und Bittermandel-Oel zwei kräftig jodabsorbirende Körper, die bei weiteren Versuchen sich als kräftige Sensibilisatoren in photographischer Hinsicht geltend machten.

Jodsilberpapier wurde zum Theil mit den gedachten Flüssigkeiten benetzt dem Licht ausgesetzt und dann gewaschen. Bei der Entwicklung färbten sich die benetzt gewesenen Stellen bedeutend schneller und intensiver als die andern. — Es wurde von Poitevin der Einwand erhoben, daß Terpentin-Oel nicht sensibilisirend wirke, obgleich es sehr energisch Jod absorbire (mit trockenem Jod vereinigt sich Terpentin-Oel unter Explosion). Hier muß jedoch beachtet werden, daß diese Verwandtschaft des Jods zum Terpentin-Oel unter verschiedenen Umständen sehr verschieden ist.

Jodstärke wird vom Terpentin-Oel nur langsam und träge entfärbt, bei Gegenwart von Salpetersäure gar nicht; daher ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß dasselbe als Sensibilisator sehr träge wirkt und bei schwachem Licht vielleicht gar keine Wirkung äußert.

Man kann mit Rücksicht auf den oben vom Verfasser aufgestellten Fundamentalsatz leicht erforschen, ob ein Körper ein Sensibilisator ist oder nicht. Man schüttelt denselben mit Jodstärke-lösung, entfärbt er diese, so ist er ein Sensibilisator und wirkt als solcher um so kräftiger, je schneller diese Entfärbung vor sich geht.

Merkwürdig ist nun, daß auch Mischungen des Jodsilbers mit Bromsilber und Chlorsilber unter Umständen photographisch empfindlicher sind, als Jodsilber allein. Dies gilt jedoch nur für reine Salze, bei Ausschluß von Silberlösung. Schon bei Daguerre's Proceß war dies auffallend, indem sich mit Bromjoddämpfen präparirte Platten empfindlicher zeigten, und analog verhalten sich die mit Brom- und Jodsilber getränkten Papiermassen. Vielleicht wirkt hier das sich entwickelnde Brom und Chlor mit. Beide Körper entfärben ebenfalls die Jodstärke, könnten sie daher nicht als Sensibilisatoren wirken? — Bei Gegenwart von salpetersaurem Silber verhält sich die Sache jedoch anders, hier ist reines Jodsilber für starke Lichter photographisch empfindlicher, für schwache Lichter aber unempfindlicher als Mischungen desselben mit Brom- oder Chlorsilber.

Ein höchst merkwürdiges Verhalten zeigen nun die sämmtlichen drei Silbersalze, wenn man sie über eine gewisse Zeit hinaus belichtet. Man beobachtet dann nämlich, daß bis zu einer gewissen Zeit die Fähigkeit sich im Entwickler zu schwärzen, zunimmt, bei noch längerer Belichtung aber wieder abnimmt.

Diese seltsame Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen *Solarisation*. Man hat dieselbe schon früher an Daguerreotypplatten beobachtet und Moser sagt mit Bezug darauf: „Wenn somit Licht auf Jodsilber wirkt, so ertheilt es ihm im zunehmenden Verhältniß die *Modification* Quecksilberdämpfe zu condensiren, wirkt es aber von einem gewissen Zeitpunkt ab weiter, so nimmt es ihm diese *Modification* wieder.“ Klebt man z. B. Streifen von Jodsilber- oder Bromsilberpapier auf ein Brettchen, bedeckt sie mit einer undurchsichtigen Platte und zieht diese in Secunden-Intervallen langsam vorwärts, so daß die aufeinander folgenden freigelegten Theile der Streifen 1, 2, 3, 4, 5—20 Secunden exponirt sind und behandelt diese dann mit dem Entwickler, so findet man, daß sie sich in den ersten Intervallen der Belichtungsdauer proportional schwärzen, später aber nicht.

So erreichte bei einem Versuch, den der Verfasser machte, ein Streifen in 15 Secunden das Maximum seiner Schwärzung, die länger exponirten Theile färbten sich aber schwächer.

Je intensiver das Licht, desto schneller wird dieses photographische Maximum (so nennt Verfasser den Punkt der intensivsten Schwärzung) erreicht, so daß man aus der Zeit, innerhalb deren es eintritt, einen Schluß auf die chemische Lichtstärke machen kann und der Satz sehr wahrscheinlich wird, daß das Product aus Lichtintensität und Zeit in Bezug auf das photographische Maximum ein unveränderliches ist. Bromsilber- und Jodsilberpapier verhalten sich in dieser Hinsicht völlig gleich, sie erreichen in gleicher Zeit das Maximum und nehmen in gleicher Zeit wieder ab. Das Licht hat also die Eigenthümlichkeit bei längerer Wirkung seine Anfangswirkung wieder aufzuheben oder abzuschwächen; eben deshalb ist für den Photographen nichts wichtiger als die richtige Expositionszeit. Exponirt er zu lange, so werden seine Platten nicht schwarz, sondern grau, exponirt er zu kurz, so kommt dasselbe.

Uebrigens ist hier insofern noch ein Spielraum gelassen, als die Färbung in der Nähe des Maximums ziemlich constant bleibt, oder doch nur sehr allmählig abnimmt, so daß man immerhin etwas über die Zeit hinaus exponiren kann, die zur Erreichung des photographischen Maximums erforderlich ist. Dann werden auch diese Phänomene durch Gegenwart von salpetersaurem Silber wesentlich modificirt, worüber jedoch noch keine speciellen Untersuchungen vorliegen.

Charakteristisch ist, daß der unsichtbare Lichteindruck, den Jodsilber erlitten hat, wochenlang, ja monatelang seine Fähigkeit behält, im Entwickler eine Schwärzung zu veranlassen. Man hat das bei den Trockenplatten constatirt (s. d. II. Theil).

Wenigstens gilt dieses für das verhältnißmäßsig lichtschwache Camerabild.

Läßt man jedoch sehr intensives Licht, z. B. directes Sonnenlicht stundenlang auf eine Jodsilberplatte wirken, so ist das Resultat, wie es scheint, ein anderes.

Eine solche Platte verliert den Lichteindruck beim Aufbewahren im Dunkeln vollständig wieder, und ist dann fähig ein neues Bild aufzunehmen (Carey Lea).

Lea folgert daraus, daß das Jodsilber nur eine physikalische Veränderung im Licht erleidet, die dann von selbst wieder rückwärts gehe; uns erinnert das erst neuerdings entdeckte Phänomen an ein ähnliches von Obernetter beschriebenes und erklärtes (s. Seite 26).

Fernere Untersuchungen müssen noch über diesen Punkt Licht verbreiten.

### Das Quecksilber und seine Verbindungen.

Das Quecksilber ist ein dem Silber in manchen Eigenschaften verwandtes Metall, und es ist die Vermuthung wohl gerechtfertigt, daß verschiedene Verbindungen desselben ebenso lichtempfindlich sind, als die analogen Verbindungen des Silbers. Selbst das Metall ist im Stande, das metallische Silber bei verschiedenen photographischen Processen zu vertreten.

Lea hat die höchst interessante Beobachtung gemacht, daß metallisches Quecksilber im Stande sei, das metallische Silber als Grundlage unsere Collodienbilder zu ersetzen; indem der Lichteindruck, den Jodsilber erlitten, ebenso gut durch Quecksilber-, als durch Silberniederschläge sichtbar gemacht werden kann, wenn man die Jodsilberplatte mit Quecksilberoxydullösung bedeckt und dann mit dem Eisenvitriolentwickler behandelt. Es schlägt sich hierbei metallisches Quecksilber in fein vertheilter Form nieder und macht das Bild sichtbar.

Das Quecksilber bildet mit Sauerstoff 2 Verbindungen, das Quecksilberoxydul ( $Hg_2O$ ) und das Quecksilberoxyd ( $HgO$ ).

Das Quecksilberoxydul scheidet sich durch Aetzkali aus seinen Salzen als eine schwarze sehr wenig beständige Masse aus, die im Licht in Quecksilberoxyd und Quecksilber zerfällt.

Das Quecksilberoxyd ( $HgO$ ) kommt wie das Silberoxyd in verschiedenen Modificationen vor.

Man erhält es durch Behandlung von seinen Salzen mit Kali als einen gelben, durch Glühen des salpetersauren Quecksilberoxyds als einen rothen Körper.

Letzterer färbt sich im Licht langsam grau, indem hier eine Reduction zu Quecksilberoxydul stattfindet (Suckow).

Die Salze des Quecksilberoxyduls sind meist farblos, zerfallen leicht unter Bildung von gelbem basischen Salz, werden durch Kupfer und Eisen zu Metall reducirt und durch Blutlaugensalz weiß gefällt,