

auch elektrische Einflüsse in Betracht gezogen werden müssen. Ueber diese Seite des Problems wird in hiesigem Laboratorium jetzt weiter gearbeitet.

Wegen der starken Erniedrigung der Flächen- spannung muß nun nach dem Gibbs'schen Fundamentalgesetz eine Konzentrierung (wahre Kapillaradsorption) des Salzes an der Trennungs- fläche stattfinden. Wie in der oben zitierten Abhandlung von F. G. Donnan gezeigt worden war, muß die Existenz dieser stärker konzen- trierten Kapillarschicht zur Stabilität der Emul- sion beitragen. Es ist aber auch möglich, daß das in der Kapillarschicht wohl sehr stark konzentrierte Seifensalz wegen seiner in kon- zentrierter Lösung auftretender Kolloidnatur eine stark visköse oder vielleicht gelatinöse Schicht bildet, wodurch Widerstände gegen eine Vereinigung der Oel-Tröpfchen entstehen müssen<sup>13)</sup>. Man könnte deshalb die Stabilität

<sup>13)</sup> Andeutungen eines Zustandes dieser Natur finden sich im Falle der Gallensäuresalze in den unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchungen über die Gültigkeit des Gibbs'schen Fundamentalgesetzes

der Emulsionen, wenigstens zum Teil, auf die Kapillaradsorption von Kolloiden zurückführen. Darüber arbeiten wir weiter.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung<sup>14)</sup> hat S. U. Pickering die Theorie der Emul- sionen diskutiert, wobei er anscheinend zum Schluß kommt, daß die Flächen- spannung wenig mit der Sache zu tun hat, und daß die Emul- sionen ihre Entstehung hauptsächlich der Bil- dung von „festen Partikelchen“ verdanken. S. U. Pickering hat jedoch keine genauen diesbezüglichen Messungen gemacht und scheint außerdem keine Kenntnis der intimen Beziehung zwischen Flächenadsorption und Flächen- spannungserniedrigung zu besitzen. Auch läßt er die hier sicher vorhandenen elektrischen Wir- kungen ganz unberücksichtigt. Wir glauben nicht, daß die wahre Natur der Emulsionen durch die „feste Partikeltheorie“ von S. U. Pickering aufzuklären ist.

an der Trennungsfläche öl-wässrige Lösung W. Mc. C. Lewis, Philosophical Magazine, April 1908 und April 1909). F. G. D.

<sup>14)</sup> S. U. Pickering, Koll.-Zeitschr. 7, 11 (1910).

## Kolloides Silber als verstärkende und tonende Substanz in der Photographie.

Von Albert Neugschwender<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 12. August 1910)

Führt man Silbernitrat mittelst Ferrozyan- kaliums in Ferrozyansilber über, übergießt es mit einer Lösung von Zinnchlorür und gibt etwas Ammoniakflüssigkeit zu, so entsteht eine tiefbraune Flüssigkeit.

Wird ein photographisches Negativ mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz gebleicht, also das Schwarzsilber in Ferrozyansilber über- geführt, das Bild mit einer Lösung von Zinn- chlorür behandelt und dann mit Ammoniak- flüssigkeit übergossen, so nehmen die Stellen des Negativs, welche ursprünglich schwarz waren, eine kräftig braune Färbung an, gleich- zeitig werden auf der Platte Einzelheiten bemerkbar, von denen vorher keine Spur zu sehen war, das Negativ wird also kräftig ver- stärkt. Wird eine auf Bromsilbergelatinepapier hergestellte Photographie ebenso behandelt, so nimmt das Bild einen tiefbraunen Ton an.

Verfolgt man die Entstehung der braunen Flüssigkeit genauer, so sieht man, daß die mit

<sup>1)</sup> Nach dem Programm des human. Gymnasiums Lohr a. M.

Zinnchlorürlösung übergossenen weißen Flocken von Ferrozyansilber beim Zusetzen von Ammo- niak zunächst braun werden und dann sich zum Teil mit brauner Farbe lösen. Aus dieser Lösung setzt sich nach einiger Zeit ein dichter brauner Niederschlag ab, während die über- stehende braune Flüssigkeit mit der Zeit heller wird, manchmal aber auch ihre Farbe voll- ständig verliert und bläulichweiß opaleszierend wird. Die braune Flüssigkeit besitzt grünen Oberflächenschimmer, der meist nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit bemerkbar ist. Besonders lang hält sich die braune Farbe, wenn bei der Herstellung nicht eine klare Lösung von Zinnchlorür, sondern eine solche mit freischwebenden, ungelösten Teilchen ver- wendet wird. Trennt man den Niederschlag von der braunen Flüssigkeit und übergießt ihn mit verdünnter Salzsäure, so wird er heller braun bis gelb ohne sich zu lösen. Erst wenn man sehr viel konzentrierte Säure verwendet, erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die allmählich grün, dann blau wird. Versetzt man die abge-

gossene braune Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure, so bilden sich rasch rostbraune Flocken, während die Flüssigkeit farblos wird. Denselben Vorgang bewirkten auch andere Säuren sowie Salmiak (Chlorammonium), letzteres erst nach längerer Zeit.

Da nun die braune Substanz weder in Salpetersäure sich löst noch mit Salzsäure einen Niederschlag von weißem Chlorsilber bildet, kann sie kein Silberoxyd sein, wie man zunächst wegen der braunen Farbe annehmen könnte.

Die Vermutung, daß es sich dabei um ein Kolloid handle, bestätigt sich, abgesehen von der Koagulation durch Säuren auch daraus, daß beim Erhitzen der braunen Flüssigkeit bis zur Siedetemperatur sich braune Flocken ausscheiden und daß die braune Lösung durch Pergamentpapier nicht zu diffundieren vermag.

Um nun die chemische Zusammensetzung der ursprünglichen Flüssigkeit sicherstellen zu können, wurden 10 ccm mit 5 ccm konzentrierter Zyankaliumlösung versetzt. Dabei nahm die Flüssigkeit zunächst eine leuchtend braunrote Farbe an, dann bildete sich eine violette Trübung, die allmählich grün wurde und sich schließlich mit gelber Farbe löste. Mit der Zeit wurde diese gelbe Flüssigkeit immer heller, nach einer halben Stunde war die gelbe Farbe vollständig verschwunden. Aus dieser farblosen Flüssigkeit schieden sich nach einer weiteren halben Stunde weiße Flocken ab, die sich am Boden sammelten. Nach drei Stunden war die Sedimentation beendet. Die vom Niederschlag abgegossene klare Flüssigkeit wurde elektrolysiert. Als Anode diente ein Kohlenstab, als Kathode ein Kupferblech, als Stromquelle ein Chromsäureelement. Sofort nach Stromschluß überzog sich die Kathode mit einer glänzenden Schicht von metallischem Silber. Das Zyankalium hatte somit das braune Kolloid erst koaguliert, dann aufgelöst. Die Lösung bestand aus Silberzyankalium, das braune Kolloid war somit kolloides Silber. Der sorgfältig gewaschene weiße Niederschlag löste sich in verdünnter Salzsäure. Schwefelwasserstoff fällt aus dieser Lösung einen gelben Niederschlag, der in Kalilauge löslich war und durch weiteren Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden wurde. Der gelbe Niederschlag war also Zinnsulfid, der weiße Zinnsäure.

Läßt man das mit Salzsäure gebildete rostbraune Gel längere Zeit samt der überstehenden Saure stehen, so wird es bläulich, auch setzt sich am Glas ein ultramarinblauer Anflug an.

Die blaue Substanz löst sich in Ammoniak mit schwach bräunlicher Farbe. Jedenfalls handelt es sich dabei um ein bei der Wechsellösung der drei Substanzen gebildetes Salz der Ferrozyanwasserstoffsäure, das bei der Gelbildung mitgerissen wurde und dem Gel als Adsorptionsverbindung mit großer Zähigkeit anhaftete, bis die starke Säure es zersetzte und die Ferrozyanwasserstoffsäure zur Ausscheidung brachte, die anfangs weiß ist, dann blau wird und in Alkalien sich löst.

Nach diesen Untersuchungen über die Natur und chemische Zusammensetzung der braunen Flüssigkeit wurde der ursprüngliche Versuch noch in verschiedener Weise abgeändert. Und zwar wurden:

1. statt Ammoniak auch andere Alkalien zur Anwendung gebracht,
2. statt Zinnchlorür andere Zinnsalze,
3. statt Zinnverbindungen andere Reduktionsmittel,
4. statt Ferrozyansilber andere amorphe Silberverbindungen als Ausgangsmaterial in Betracht gezogen.

Uebergießt man Ferrozyansilber mit einer klaren Lösung von Zinnchlorür und gibt dazu konzentrierte Sodalösung, so entsteht ebenfalls sofort eine tiefbraune Flüssigkeit, aus der sich rasch schokoladebraune Flocken absetzen, während eine vollständig klare Flüssigkeit zurückbleibt. Wird statt klarer Lösung von Zinnchlorür eine solche verwendet, die noch ungelöste Teilchen suspendiert enthält, so bleibt die Flüssigkeit braun, auch nachdem sich bereits eine kräftige Sedimentation gebildet hat. Um zu finden, ob die schokoladenbraunen Flocken ein festes Hydrosol oder ein Hydrogel seien, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen und durch reines Wasser ersetzt, dabei trat keine Auflösung ein, das Wasser blieb farblos, auch bei der Verwendung von destilliertem Wasser. Der Niederschlag war also ein Hydrogel. Uebergießt man ihn mit starker Ammoniakflüssigkeit, so löst er sich mit brauner Farbe. Soda und Kalilauge sind ohne Wirkung. Uebergießt man das dunkelbraune Hydrogel mit Salzsäure, so nimmt es eine rostbraune Farbe an ohne sich zu lösen. Wäscht man diesen harten braunen Niederschlag mit Wasser aus und übergießt ihn mit Ammoniakflüssigkeit, so löst er sich rasch zu einer gelben Flüssigkeit, die nach einiger Zeit farblos wird. Solange die gelbe Farbe vorhanden ist, fällt Salzsäure einen gelben Niederschlag. Ist sie farblos geworden, bewirkt selbst eine sehr

große Säuremenge keine Ausflockung mehr, das schokoladebraune Hydrogel erleidet somit beim Behandeln mit Salzsäure eine derartige Aenderung, daß es nachher von Ammoniak angegriffen und sein kolloider Zustand vollständig zerstört wird. Wiederholt man denselben Versuch mit einer photographischen Trockenplatte, so wird das rostbraune Hydrogel von Ammoniak dunkelbraun gefärbt, jedoch nicht gelöst. In diesem Falle scheint Gelatine als Schutzkolloid zu wirken.

Wird statt Soda eine Lösung von Aetzkali verwendet, so ergibt sich eine kaffeebraune Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit ein Niederschlag von gleicher Farbe absetzt, der sich gegen Wasser, Ammoniak und Salzsäure ebenso verhält wie der mit Soda gebildete. Die braune Flüssigkeit ist längere Zeit haltbar und liefert mit Wasser verdünnt eine klare braune bis hellgelbe Flüssigkeit. Zusatz von Salzsäure oder Salmiaksalz liefert einen hellbraunen Niederschlag.

Um nun die Entstehung der von den drei Alkalien gebildeten Silberhydrogele unter Umständen verfolgen zu können, wie sie beim Verstärken von Photographien vorliegen, wurde eine Emulsion von Ferrozyansilber und etwas Zinnchlorür in Gelatine hergestellt, diese auf drei gleiche Reagenzgläser verteilt, so daß jedes Rohr zur Hälfte gefüllt war. Nach dem Erstarren der Gelatine wurde das erste Rohr mit Ammoniakflüssigkeit, das zweite mit Soda, das dritte mit Aetzkalilösung aufgefüllt. Dabei färbte sich die Berührungsstelle der Gelatine mit der Ammoniak- und der Sodaflüssigkeit zunächst grünlich, dann braun, Aetzkali liefert sofort kräftig braune Färbung. Die überstehenden Flüssigkeiten 1 und 2 blieben zunächst farblos, 3 nahm eine bräunliche Farbe an. Nach 24 Stunden war bei KOH und Ammoniak die ganze Gelatinemasse braun, bei Soda die Hälfte. Ammoniak und Soda waren farblos geblieben. Nach weiteren 24 Stunden hatte auch die Sodalösung die ganze Gelatinemasse braungefärbt. Ammoniak war braun geworden, die Sodalösung jedoch war farblos geblieben. Die Gelatine direkt unter dem Ammoniak war 1 cm tief farblos geworden, wohl deshalb, weil das darin zunächst eingebettete Gel in Lösung gegangen war. Die Gelatine unter Kalilauge war flockig zersetzt.

Fast noch augenfälliger ergaben sich die gleichen Resultate bei folgender Abänderung des Versuchs. Ein Stück Bromsilbergelatinepapier wurde gleichmäßig stark belichtet, ent-

wickelt, fixiert, mit rotem Blutlaugensalz gebleicht, in eine klare Lösung von Zinnchlorür gelegt und in drei gleich große Streifen zerschnitten, jeder in ein Reagenzglas getan, dann in das erste Ammoniakflüssigkeit, in das zweite kalt konzentrierte Sodalösung und in das dritte konzentrierte Aetzkalilösung gebracht. Soda gab zugleich schokoladebraune Schicht, farblose Papierrückseite und farblose Flüssigkeit; Ammoniak und Aetzkali gaben kaffeebraune Schicht, bräunlich gefärbte Rückseite und braune Flüssigkeit, Ammoniak war heller, Aetzkali dunkler braun. Auch nach 15 Minuten waren die Verhältnisse noch dieselben.

Wurde dieser Versuch insofern abgeändert, daß je zu 6 ccm der Alkalienlösungen 6 ccm konzentrierte Chlorammoniumlösung zugesetzt wurden, so zeigte sich im Unterschied von obigem Experiment, daß nach 15 Minuten auch die Ammoniakflüssigkeit noch farblos war, während die Aetzkalilösung nur eine schwach braune Färbung angenommen hatte. Das Papier zeigt allerdings bei beiden Flüssigkeiten eine bräunliche Färbung, die jedoch viel schwächer als im vorigen Fall war. Die Schichtseite des in der Sodalösung befindlichen Papiers war diesmal nicht schokolade-, sondern mehr kastanienbraun geworden.

Es liefern also die drei in Betracht gezogenen Alkalien mit Ferrozyansilber und Zinnchlorür braunes Silberhydrogel, das bei Verwendung von Soda am dunkelsten gefärbt ist. Während Soda keine Peptisierung des entstehenden Hydrogels bewirkt, bringt Ammoniak und Aetzkali das zunächst entstandene Hydrogel wieder zur teilweisen Lösung. Salzsäure und Chlorammonium fällen aus den dunkelbraunen Hydrosolen heller brauner Gele. Dieselben entstehen auch beim Behandeln der dunkelbraunen Hydrogele mit den gleichen Reagenzien. Schwefelsäure und Salpetersäure liefern dunkle Gele, die durch Salzsäure heller werden.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden Zinnchlorür und Alkalien getrennt verwendet. Versetzt man nun eine Lösung von Zinnchlorür mit Sodalösung, so entsteht ein voluminöser weißer Niederschlag von Stannohydroxyd, der sich in fixem Alkali, z. B. in Kalilauge, löst. Je nach der Menge der verwendeten Kalilauge entsteht eine opalisierende oder klare Lösung von Kalistannosat. Uebergießt man damit Ferrozyansilber, so erhält man ebenfalls sofort braune Flocken und braune

Flüssigkeit. Zusatz von Ammoniak oder Chlorammonium liefert helleres Braun.

2. Um nun die Wirkung anderer Stannosalze untersuchen zu können wurde zunächst aus Zinnchlorür und Ammoniak Stannohydroxyd hergestellt, dieses nach mehrmaligem Absetzenlassen und Wässern in salpetersaures, schwefelsaures, essigsäures und Ameisensäures Stannosalz übergeführt. Als Alkali kam durchweg Ammoniak zur Verwendung. Dabei lieferte das Nitrat ein violettbraunes, die anderen Salze ein grünlichbraunes Hydrogel. Wurde das mit Zinnchlorür und Ammoniak hergestellte kaffeebraune Hydrogel mit den freien organischen Säuren übergossen, so nahm es einen helleren braunen Ton an. Wurde jedoch in gleicher Weise gebräuntes Bromsilberpapier ebenso behandelt, so ergab sich selbst nach lang dauernder Einwirkung nur eine unbedeutende Aufhellung des Tones, während Salzsäure sofort Gelbfärbung hervorruft.

3. Zu den Experimenten über die Wirkung anderer Reduktionsmittel als der Stannosalze wurde zunächst naszierender Wasserstoff in Betracht gezogen. Dabei wurde granuliertes Zink mit Kalilauge übergossen und nachdem die Gasentwicklung im Gange war, Ferrozyan Silber zugegeben. Nach einiger Zeit nahmen die weißen Flocken eine blaugraue Färbung an. Beim Erwärmen entstand fein verteiltes graues Pulver von metallischem Silber. Wurde jedoch zur heißen Flüssigkeit bei lebhafter Gasentwicklung in Wasser suspendiertes Ferrozyan Silber gegossen, so nahmen die Flocken eine gelblichbraune Färbung an, wurden aber nach einigen Sekunden grau und lieferten ebenfalls fein verteiltes graues Silberpulver. Naszierender Wasserstoff aus saurer Lösung hatte gar keine Wirkung. Kolloides Silber entstand also nur in alkalischer heißer Lösung und da nur vorübergehend.

Dagegen brachte Phosphor eine sehr energische Kolloidbildung hervor. Zur Verwendung kam eine Lösung von gelbem Phosphor in Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff. Die ätherische Lösung gab beim Schütteln mit einer wässrigen Suspension erst hellgelbe dann rasch dunkelbraune Flocken, ebenso wirkte die Lösung in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungsmittel allein waren ohne Wirkung.

Schwefelwasserstoff lieferte ebenfalls rasch dunkelbraune Flocken und Flüssigkeit. Zusatz von Salzsäure lieferte ein violettgraues Hydrogel. In diesem Fall dürfte die braune Substanz kolloides Schwefelsilber sein. Schwefelwasser-

stoff führt auch das rostbraune Silberhydrogel in ein schokoladebraunes Gel über.

Von organischen Reduktionsmitteln brachte Formaldehyd und Ammoniak erst in der Wärme eine braune Trübung, Alkohol und Kalilauge nur einen grauen pulverigen Niederschlag hervor. Hydrochinon und Sulfit (schwefligsaures Natron) lieferte bei gewöhnlicher Temperatur gelbe Flocken, beim Erhitzen ein graues Pulver. Ebenso verhält sich Glycin und Sulfit. Auch Glycin allein lieferte gelbe Flocken, Sodazusatz nach kurzer Zeit graues Pulver. Ähnlich wirkte Pyral und Metol mit Sulfit. Ein mit rotem Blutlaugensalz gebleichtes Negativ lieferte mit diesen Substanzen allein und auch nach Zusatz von Sulfit keine Bräunung, erst auf weiteren Zusatz von Sodalösung entstand vorübergehend Braunfärbung, die bald in Schwarz überging.

Abgesehen von Phosphor und Schwefelwasserstoff lieferten somit die verwendeten Reduktionsmittel teils kein, teils nur vorübergehend braunes Kolloid.

4. Schließlich wurden noch andere amorphe Silberverbindungen der Einwirkung von Zinnchlorür und Ammoniak unterworfen. Dabei ergab sich, daß sich aus Chlorsilber sehr leicht ein tiefbraunes, sehr haltbares Hydrosol herstellen läßt. Das Chlorsilber war aus Silbernitrat und Salzsäure hergestellt und gründlich gewaschen worden, so daß kein freies Silbernitrat mehr vorhanden war. Wurde die Silberschicht eines photographischen Bildes mit doppeltchromsaurem Kali und Salzsäure in Chlorsilber übergeführt und dann ebenso behandelt, so ergab sich wohl eine Bräunung, die aber keineswegs so kräftig wie beim Ferrozyan Silber war. Wurde zur Ueberführung Kupfervitriol und Chlor-natrium verwendet, so ergab sich ein tieferes Braun. Das verschiedene Verhalten wird auf die Wirkung der von der Gelatine im ersten Falle zurückgehaltenen Säure zurückzuführen sein.

Auch Silberkarbonat, hergestellt aus Silbernitrat und Soda, lieferte ein kräftiges Braun. Chromsilber, hergestellt aus Silbernitrat und doppeltchromsaurem Kali, wurde zunächst beim Zusetzen von Zinnchlorür weiß und lieferte dann mit Ammoniak eine dunkelbraune Flüssigkeit. Wurde das Chromsilber zunächst mit Ammoniak behandelt, so entstand eine gelbe Lösung, die mit Zinnchlorürlösung tiefbraune Farbe annahm. Auch ein mittelst doppeltchromsaurem Kali und Salpetersäure in Chromsilber übergeführtes photographisches Negativ lieferte

beim Behandeln mit Zinnchlorür und Ammoniak ein braunes, jedoch kraftloses Bild.

Es läßt sich somit nicht bloß aus Ferrozyansilber, sondern auch aus anderen amorphen Silberverbindungen kolloides Silber herstellen.

Bei einem der obigen Versuche wurde die amorphe Substanz erst in Lösung gebracht und dann zu kolloidem Silber reduziert. Auch Chlor-silber, in Ammoniak und in unterschweflig-saurem Natron gelöst, liefert mit Zinnchlorür kolloides Silber. In letzterem Fall bleibt die Lösung auf Zusatz von Zinnchlorür zunächst unverändert. Erst wenn die Lösung mit ein paar Tropfen Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht wird, entstehen gelblich weiße Flocken, die allmählich dunkler, gelb, dann braun und schließlich schwarz werden.

Es wäre nun naheliegend anzunehmen, daß auch bei der Entstehung des kolloiden Silbers aus den amorphen Silberverbindungen, speziell aus Ferrozyansilber, bei der Behandlung mit Stannosalz und Alkali die Silberverbindung zunächst durch das Alkali gelöst und dann durch das Stannosalz reduziert wird. Allein da von den drei in Betracht kommenden Alkalien nur Ammoniak imstande ist, Ferrozyansilber zu lösen, und auch da erst nach längerer Entwicklung, und da man deutlich verfolgen kann, wie die mit Zinnchlorürlösung übergossenen weißen Flocken beim Zusatz von Alkali sofort durch und durch braun werden ohne zunächst ihre Form zu ändern und dann erst in Lösung gehen, kann von einer eigentlichen Lösung der amorphen Silberverbindung vor dem Uebergang in das Kolloid keine Rede sein. Daß dann zunächst das Hydrogel entsteht, erklärt sich aus der koagulierenden Wirkung der bei der gegenseitigen Umsetzung der drei Substanzen gleichzeitig gebildeten Salze. Durch Einwirkung überschüssigen Ammoniaks beziehungsweise Aetzkalis entsteht dann aus dem Gel das Sol und hieraus wieder, wie bei jeder kolloiden Lösung, mit der Zeit koaguliertes Kolloid.

Was nun die Verwendung des kolloiden Silbers für photographische Zwecke anlangt, so ergeben sich aus dem Vorausgehenden bereits eine Reihe von Anhaltspunkten; dabei kommt unter den Silberverbindungen nur Ferrozyansilber und unter den Reduktionsmitteln nur alkalisches Stannosalz in Betracht.

Die Entstehung des Ferrozyansilbers kann wesentlich beschleunigt werden, wenn man der Lösung von rotem Blutlaugensalz etwas Ammoniakflüssigkeit zusetzt.

Handelt es sich um die Verstärkung eines photographischen Bildes und sollen recht große Kontraste erzielt werden, so wird sich die Verwendung von Stannönitrat und Soda am besten empfehlen. Aber auch Zinnchlorür und Ammoniak liefert sehr kräftige Verstärkung, besonders dann, wenn das gebleichte Bild 1—2 Minuten in trübe Zinnchlorürlösung gelegt wird. Allerdings wird in diesem Fall das Bild leicht streifig.

Auch ergeben sich aus dem Vorausgehenden Aufschlüsse über die Widerstandskraft der Verstärkung gegen äußere Einflüsse: Wasser, Alkalien und Säuren. Es war noch die Einwirkung des Lichtes festzustellen. Um den Einfluß sämtlicher Faktoren gleichzeitig übersehen zu können, wurde eine mittels rotem Blutlaugensalz, Zinnchlorür und Ammoniak braungefärbte Trockenplatte in sieben Teile zerschnitten. Der 1. Teil wurde im Dunkeln aufbewahrt, der 2. wurde 24 Stunden in fließendes Wasser gelegt, der 3. 10 Minuten mit konzentrierter Kalilauge, der 4. 10 Minuten mit kalt konzentrierter Sodaa-lösung behandelt, der 5. ebenso lang in starke Ammoniakflüssigkeit, der 6. ebenso lang in 20prozentige Salzsäure gelegt und der 7. drei Tage lang direktem Sonnenlicht ausgesetzt. Dann wurde von sämtlichen Streifen gleichzeitig eine Kopie auf Zelloidinpapier genommen. Dabei zeigte sich, daß die Kopie unter dem 5. Streifen etwas, die unter dem 6. bedeutend dunkler war als die übrigen, die unter sich keine Verschiedenheiten aufwiesen. Es hatten somit nur Ammoniak und Salzsäure eine Aufhellung der Verstärkung hervorgebracht, während andauerndes Wässern, Behandeln mit Soda und Kalilauge während einer für gewöhnliche Zwecke langen Zeit sowie mehrtägige Einwirkung des Sonnenlichtes keine Veränderung der Deckkraft verursachten.

Um schließlich noch die Deckkraft der Braunfärbung mit der anderer Verstärker vergleichen zu können wurde ein Filmstreifen unter einem Lichtfilter belichtet, das aus 10 gelben, übereinander gelegten Zelloidtblättern von verschiedener Breite bestand, so daß 10 Streifen verschiedener Lichtdurchlässigkeit gebildet waren. Beim Entwickeln ergaben sich dann auf dem Film 10 Streifen verschiedener Helligkeit. Dieses Bild wurde dann senkrecht zu den Streifen in vier gleiche Teile zerschnitten. Der 1. Teil blieb unverändert, der 2. wurde mit Quecksilberverstärker behandelt, wobei Ammoniak zum Schwärzen verwendet wurde, der 3. wurde mit Uran bis zur Rotfärbung verstärkt und der 4. mit dem neuen Verstärker unter Verwendung

von Zinnchlorür und Ammoniak behandelt. Hierauf wurde von allen 4 gleichzeitig eine Kopie auf Zelloidinpapier gemacht und solange belichtet, bis unter jedem Negativ Lichtabstufungen deutlich erkennbar waren. Dabei ergab sich, daß der neue Verstärker bedeutend kräftiger als der Quecksilber-, jedoch schwächer als der Uranverstärker wirkt. Hierauf wurden von den 4 Negativen einzelne Positive genommen und jedesmal solange belichtet, bis die dunkelsten Partien bei allen Positiven gleiche Kraft erreicht hatten und dann die Helligkeitsabstufungen miteinander verglichen. Auch dabei ergab sich, daß das Positiv Nr. 4 etwas weniger kontrastreich als Nr. 3 war, aber weit mehr Kontraste als Nr. 2 und Nr. 1 besaß. Eine Wiederholung des Versuchs unter Verwendung von Stannitrat und Sodalösung ergab ein Positiv, das sich nur ganz wenig von dem Positiv Nr. 3 unterschied.

Um die Bildwirkung der drei Verstärker zu vergleichen, wurde eine in vier Helligkeitsabstufungen gehaltene Ornamentzeichnung photographiert und das Negativ in drei Teile zerschnitten. Der eine Teil wurde mit Quecksilber, der zweite mit Uran und der dritte auf die neue Art verstärkt. Die Positive wurden solange kopiert, bis die dunkelsten Stellen gleich kräftig waren. Dann zeigte sich, daß das 1. Positiv bei weitem nicht so kontrastreich wie das Original war. Das 2. Positiv wirkte viel härter, während sich beim 3. Positiv die beste Bildwirkung ergab.

Soll nun ein photographisches Bild getont werden, so läßt sich eine ganze Reihe verschiedener Farbtöne herstellen, je nach der Verwendung des Stannosalzes und des Alkalis, sowie durch nachträgliche Behandlung mit Säuren oder Chlorammonium. (Das Verfahren ist zum Patent angemeldet.)

## Methoden der Diffusions-Untersuchung.

Von Raphael Ed. Liesegang.

(Eingegangen am 29. August 1910.)

(Neurologisches Institut, Dir. L. Edinger, Frankfurt a. M.)

### I.

Die Untersuchungen über chemische Reaktionen in Gallerten sind in etwas verschiedener Weise angestellt worden. N. Pringsheim<sup>1)</sup> füllte ein langes Glasrohr mit Gelatinegallerte und brachte (z. B.) auf die eine Seite wässrige Chlornatriumlösung, auf die andere Seite eine ebensolche Silbernitratlösung. H. Bechhold<sup>2)</sup> brachte in ein Reagensglas chlornatriumhaltige Gelatinelösung, überschichtete diese nach dem Erstarren mit reiner Gelatinelösung und überschichtete diese nach dem Erstarren mit silbernitratthaltiger Gelatinelösung. Lüppo-Cramer<sup>3)</sup> setzte Tropfen einer wässrigen Silbernitratlösung auf eine chlornatriumhaltige Gelatinegallertschicht.

Es ist bisher nicht genügend Rücksicht darauf genommen worden, daß die Resultate sehr wesentlich modifiziert werden, je nachdem man die eine oder andere Versuchsanordnung anwendet. Bei H. Bechhold kommen Chlor und Silber aus Gallerten. Bei N. Pringsheim sind sie, ehe sie zusammentreffen, so lange in Gallerten gewandert, daß die Bedingungen (vorausgesetzt, daß die Röhren mehrere cm

Länge haben) die gleichen sind wie bei H. Bechhold. Bei Lüppo-Cramer stehen sich dagegen wässriges Silbernitrat und ein in Gallerte befindliches Chlornatrium gegenüber. Wenigstens in der ersten Zeit; später hat allerdings auch hier das zur Reaktion gelangende Silbernitrat einen genügenden Weg in der Gallerte zurückgelegt, um mit dem bei N. Pringsheim verglichen werden zu können. Ehe dieses Stadium eingetreten ist, verhält es sich aber anders. Aus folgendem Grunde:

Das in der Gallertschicht enthaltene Chlornatrium behält, sobald der Versuch beginnt, nicht die bisherige Ruhe. Während vorher kein Anlaß zur Bewegung war, tritt solche ein, wenn irgendwo Chlor aus der Lösung geschafft wurde. Dies ist der Fall, wenn sich Chlorsilber bildet. Die Orte der Chlorsilberbildung wirken scheinbar wie Anziehungszentren auf das gelöste Chlor. Nach Aufsetzen des Silbernitratropfens tritt also eine Bewegung von Chlornatrium ein, die in Bezug zum Tropfen zentripetal ist. Verliefe die Reaktion gleich anfangs so wie bei N. Pringsheim (wie dies auch nach einer später zu beschreibenden Methode erreicht werden kann), so müßte unter dem Silbernitratropfen die Gallertschicht nicht in ihrer ganzen Dicke chlorsilberhaltig werden. Die der darunter-

<sup>1)</sup> Jahrb. wiss. Bot. 28, 1 (1895).

<sup>2)</sup> Ann. d. Phys. [4], 20, 903 (1906).

<sup>3)</sup> Koll.-Zeitschr. 5, 249 (1909).