

Über die Entstehung photographischer Bromsilberemulsionen.

Von MICHIO MIYATA.

Einleitung.

Die zahlreichen Veröffentlichungen über die Entstehung photographischer Bromsilberemulsionen behandeln meistens das einzelne Stadium der Entstehung, so dass wir leider damit über den allgemeinen Zusammenhang zwischen den einzelnen Prozessen nicht viel erfahren. Demgegenüber bezweckt die vorliegende Untersuchung möglichst im ganzen einen Überblick über die Entstehung der Emulsionen zu gewinnen, statt den einzelnen Stadien eingehender nachzuforschen.

In der letzten Arbeit: "On the sensitiveness of photographic dry plates." (Memoirs of the college of engineering, Kyoto imperial university, Vol. VI. No. 2, 1930) hat der Verfasser die Behauptung aufgestellt, dass die Empfindlichkeit von Bromsilberemulsionen auf die Empfindlichkeit des Chlorsilbers zurückzuführen ist, indem mittels der elektrometrischen Titration gezeigt wurde, dass eine geringe Menge von Chlorsilber bei der Fällung des Bromsilbers infolge der Beimengung von Chlorspuren im Bromkalium in den Bromsilberniederschlag hineingelangt, auch wenn das Bromsilber in Gegenwart eines Überschusses von Bromkalium gefällt wird. Der Verfasser hat dann bei weiterer Untersuchung noch eine andere Ursache für die Chlorsilberbildung an der Kornoberfläche gefunden. In vorliegender Arbeit wurde der Versuch gemacht, den Entstehungsmechanismus von Bromsilberemulsionen zu erforschen und Näheres über die Bildung dieses Chlorsilbers festzustellen.

(I) Die Grundemulsion.

Für die Untersuchung der Entstehung der Bromsilberemulsionen ist es vor allem notwendig, eine solche Emulsion als Grundemulsion auszuwählen, welche sich im Laboratorium zweckmässig in kleiner Menge herstellen lässt und den im Handel befindlichen Emulsionen ähnliche Eigenschaften besitzt. Die Erfahrung einiger Jahre haben den Verfasser davon überzeugt, dass untenstehende Vorschrift für eine Grundemulsion am geeignetsten ist. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde darum von dieser Vorschrift ausgegangen, indem man sie zur Prüfung der verschiedenen Faktoren entsprechend modifizierte.

(A)

Gelatinelösung (12.5%)	40 ccm
KBr-Lösung (1 n)	10 ccm
KJ-Lösung (1 n)	0.5 ccm

(B)

Ammoniakalische AgNO_3 -Lösung 10 ccm
(Diese Lösung enthält Ammoniak in der Konzentration von 2 n.)

Lösung B wird in einem feinen Strahl zu der 50°C warmen Lösung A hinzugefügt. Die Einlaufzeit beträgt 9 Sekunden. Die Vorrichtung für die Mischung ist in Abbildung 1 dargestellt. Der zweite Hahn der Bürette wird je nach erwünschter Einlaufzeit reguliert. Die Emulsion wird 60 Minuten bei 50°C digeriert. Die Zeitdauer dieser ersten Digestion ist jedoch je nach der betreffenden Gelatinesorte abzuändern. Das Bad für die Diges-

Abb. 1.
Mischvorrichtung.

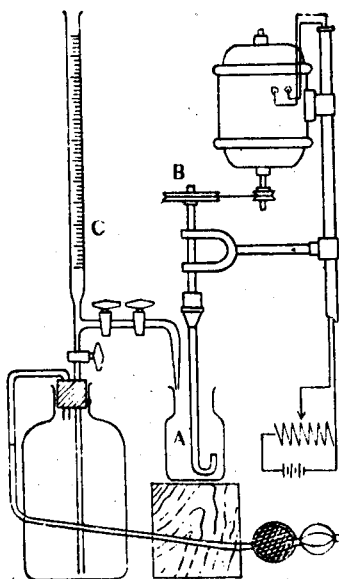


Abb. 2.
Digerierbad.

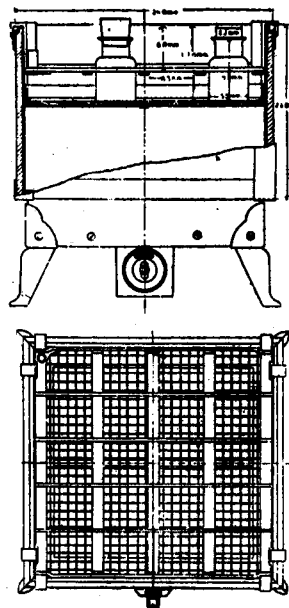
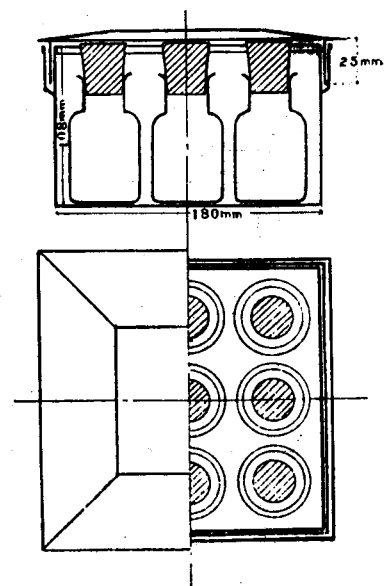


Abb. 3.
Lichtdichter Kasten.



tion ist in Abbildung 2 dargestellt. Dann lässt man die abgekühlte Emulsion, die in den in Abbildung 3 dargestellten Kasten getan wurde, über Nacht in einem Eiskasten stehen. Am nächsten Morgen wird die Emulsion mit dem in Abbildung 4 dargestellten Seidennetz zerkleinert und dann zwei Stunden lang mit Leitungswasser gewaschen. Die Waschvorrichtung zeigt Abbildung 5. Nach dem Schmelzen wird die Emulsion nochmals eine Stunde lang bei 50°C digeriert. Aber die Zeitdauer dieser zweiten Digestion ist zweckmässig abzukürzen, falls die Temperatur von Trocknungsluft für Platten höher als etwa 15°C ist. Dann wird ein Zwanzigstel dieser Emulsion auf eine 10.5 × 8 cm Platte gegossen und getrocknet.

Die Giessvorrichtung ist in Abbildung 6 und die Trockenvorrichtung in Abbildung 7 dargestellt.

Abb. 4. Seidennetz.

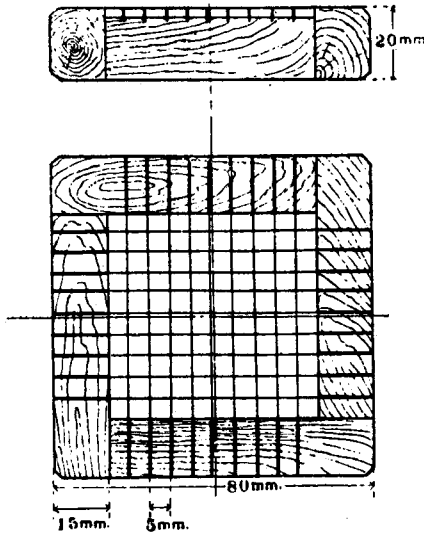


Abb. 5. Waschvorrichtung.

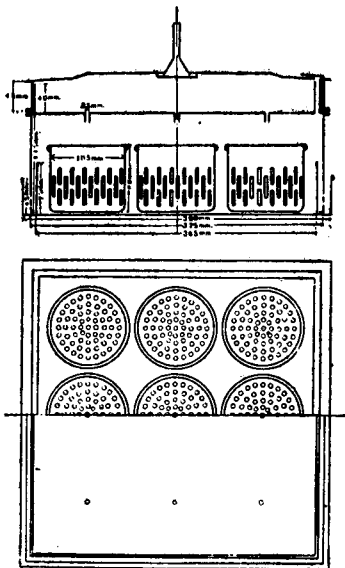


Abb. 6. Giessvorrichtung.

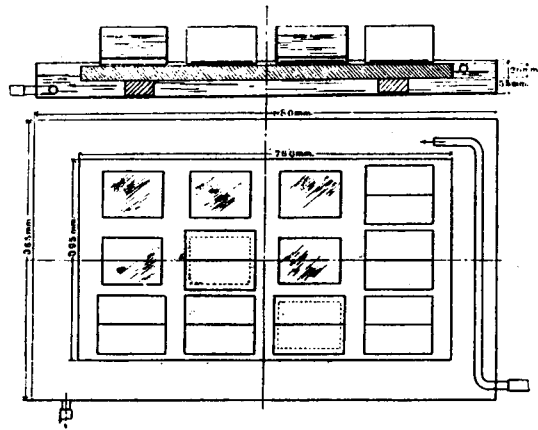
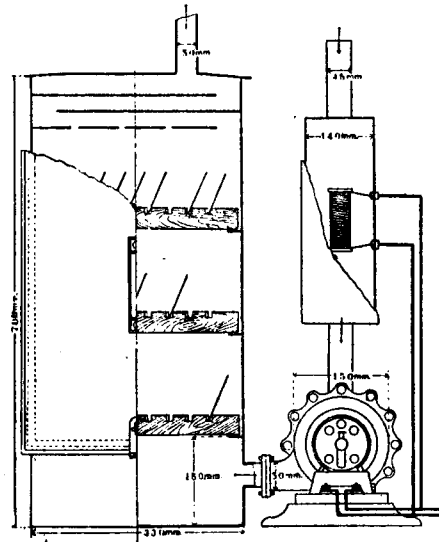


Abb. 7. Trockenvorrichtung.



Die Empfindlichkeit der so hergestellten Emulsion entspricht, wenn eine geeignete Gelatinesorte verwendet wird, ungefähr der einer hochempfindlichen Platte des Handels. Bei den vorliegenden Versuchen fand eine Gelatine der Firma Hasselt-Vilvorde Verwendung.

Es wurde gefunden, wie später ausgeführt werden soll, dass die Eigenschaften der Emulsion auch in hohem Mass von der Natur des Waschwassers abhängig sind. Die Vergleichsemulsionen wurden infolgedessen immer gleichzeitig in einem gemeinsamen Gefäss gewaschen. Die Empfindlichkeit der Emulsion wird vom praktischen Standpunkt aus am besten mit der Hurter Driffeld'schen Inertia gezeigt. Es ist aber nicht leicht einen direkten Zusammenhang zwischen der Reifung und der Inertia direkt nachzuweisen. Andererseits ist es für die Untersuchung der Reifung viel zweckmässiger, die Kornempfindlichkeit in Betracht zu ziehen, als die allgemeine Empfindlichkeit der Emulsion mittels der Inertia aufzuzeigen. Es wurde daher die Empfindlichkeit der Emulsion im folgenden Versuche mit der Chapman Jones'schen

sensitometrischen Nummer festgestellt, weil diese Nummer, die eigentlich den Schwellenwert anzeigt, von der Kornempfindlichkeit der höchstempfindlichen Körner und dem Gehalt an solchen Körnern abhängig ist. Die Versuchsplatte wurde mit dem Chapman Jones'schen Plattenprüfer exponiert, während die Belichtung stattfand bei: 1 Internationale Kerze, 1 Meter und 15 Sek. Die Platte wurde dann mit dem Metol-Hydrochinon Entwickler 4 Min. bei 15°C entwickelt. Die Korngrößenverteilung der Emulsion wurde nach der Kodak'schen Methode (Wightman and Sheppard: J. Phys. Chem. 27 1 1923.) gemessen, indem alle Körner in 15 Klassen fraktioniert wurden.

(II) Die Fällung der Bromsilberemulsion.

1. Die Fällung der reinen Bromsilberemulsion.

Der Reifungsprozess, von dem die Eigenschaften der Emulsion in höchstem Mass bestimmt werden, ist bekanntlich vom Zustande der gefällten Bromsilberteilchen abhängig. Es ist daher vor der Untersuchung des Reifungsprozesses die Fällung der Emulsion zu betrachten. Die Bromsilberemulsionen werden beim üblichen Verfahren in Gegenwart von einigen Prozent Jodsilber gefällt. Es ist bekannt, wie später ausgeführt werden soll, dass dieses Jodsilber die Fällung des Bromsilbers stark beeinflusst. Bevor wir jedoch diese eigenartige Wirkung eingehend beobachten, müssen wir zunächst die Fällung der reinen Bromsilberemulsion d. h. der Bromsilberemulsion ohne Jodsilber näher untersuchen.

Der allgemeine Zusammenhang zwischen den Bedingungen, unter welchen der feste Körper gefällt wird und dem Zustande des gefällten wurde schon von vielen Kolloidchemikern, insbesondere von P. P. von Weimarn (Alexander's Colloid Chemistry; Vol. 1. 1926 S. 27.), sehr eingehend untersucht. Nach dem von von Weimarn angeführten Fällungsgesetz hält sich die Grösse der gefällten Teilchen in einem gewissen Bereich je nach der Konzentration der Fällungslösungen. Danach haben wir zunächst die Konzentration der Fällungslösung und der Grössenverteilung der gefällten Bromsilberteilchen zu beobachten. Die letztere ist mit dem Reifungsprozess sehr nahe verknüpft. Aber die Grössenverteilung der gefällten Bromsilberteilchen ist leider experimentell schwer zu beobachten deshalb, weil sich der Fällungsprozess von Digestion nicht exakt abtrennen lässt, da die Mischung der Silbernitratlösung allgemein sehr langsam vor sich geht und der erste Prozess gleichzeitig mit dem zweiten stattfindet. Aber es ist nicht unmöglich, die Grössenverteilung der gefällten Bromsilberteilchen nach dem eben angegebenen Fällungsgesetz theoretisch zu erschliessen.

Wenn nun die Silbernitratlösung langsam der

Bromid-Gelatinelösung zugefügt wird, so nimmt die reagierende Konzentration der Bromidlösung durch die Fällung allmählich ab, während die der Silbernitratlösung praktisch unverändert bleibt. Es ist hier zu bemerken, dass die Konzentration des Ammoniaks, der Gelatinelösung sowie des Bromsilberniederschlags auch im Verlauf des Mischens verändert wird, wobei ohne weiteres einleuchtet, dass die Grösse der frisch gefällten Bromsilberteilchen je nach dem Stadium des Mischens verschieden ist, was die sogenannte Ostwald-Reifung bei der Digestion verursachen soll. Es ist auch verständlich, dass die Grössenverteilung der frisch gefällten Bromsilberteilchen funktionell mehr oder weniger mit der Geschwindigkeit der Zufügung von Silbernitratlösung zusammenhängt, weil die Bromsilberteilchen im Verlauf des Mischens teilweise umkristallisieren müssen.

2. Die Fällung der jodsilberhaltigen Bromsilberemulsion.

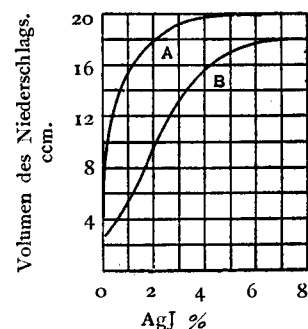
Die üblichen Bromsilberemulsionen, die für Platten sowie für Papier verwendet werden, enthalten bekanntlich einige Prozent Jodsilber.

Zur Untersuchung der Entstehung der Bromsilberemulsion ist es gerade notwendig zu wissen, wie das Jod- und Bromsilber sich bei der Fällung innerhalb der Körner verteilt. Es ist denkbar, dass in solchem Falle ein Teil des Bromsilbers sich auf den Jodsilberkörnern niederschlägt, indem die Jodsilberkörner als Kondensationskeime für das Bromsilber wirken, weil das Bromsilber zum grössten Teil in Gegenwart von Jodsilberkörnern gefällt wird.

Die Keimwirkung des Jodsilbers bei der Fällung direkt experimentell nachzuweisen, ist schwer, weil sich die Zusammensetzung des frisch gefällten einzelnen Kornes unmöglich analytisch bestimmen lässt. Der Verfasser hat schon in der letzten Arbeit (loc. cit. S. 165) gezeigt, dass die Anzahl der frisch gefällten Bromsilberkörner mit dem höheren Gehalt an Jodsilber allmählich zunimmt. Dieselbe Wirkung des Jodsilbers wurde durch das folgende Experiment nochmals nach-

Abb. 8.

Kurve, die den Zusammenhang zwischen dem Jodsilbergehalt und dem Volumen des Niederschlags darstellt.



gewiesen. Es wurde nämlich das Volumen des jodsilberhaltigen Bromsilberniederschlags gemessen, welches in einem Messzylinder gemeinsam mit Jodsilber aus der wässrigen Lösung ausgefällt wurde.

Die Kurve in Abb. 8 zeigt das Volumen von 1 Millimol Bromsilberniederschlag, der variierte Prozent Jodsilber enthält. Die Kurve A zeigt das Volumen, welches eine Stunde nach der Fällung und die Kurve B das, welches zwölf Stunden nach derselben gemessen wurde.

Aus Abbildung 8 ist ersichtlich, dass das Volumen des Bromsilbers mit dem ansteigenden Jodsilbergehalt zugleich allmählich zunimmt, bis der letztere 6–7% erreicht hat. Das Volumen aber des reinen Jodsilbers war nur 6.8 ccm nach einer Stunde und 4.8 ccm nach zwölf Stunden. Hierbei ist die Vermehrung des Volumens mit dem höheren Jodsilbergehalt auf die Keimwirkung des Jodsilbers bei der Fällung zurückzuführen, weil die erstere sicherlich infolge der vermehrten Anzahl der Teilchen in Erscheinung tritt.

Wenn die Keimwirkung des Jodsilbers bei der Fällung des Bromsilbers wirklich stattfindet, ist es ohne weiteres klar, dass die Zusammensetzung eines Teiles der gefällten Bromsilberkörner $(cAgJ)dAgBr$ ist. Der andere Teil des Bromsilbers wird sich jedoch frei von Jodsilberkeimen kondensieren, besonders die grosse Anzahl von reinen Bromsilberkörnern wird in Gegenwart von Gelatine gefällt werden. Aus demselben Grund wird ein Teil der Jodsilberkörner bis zu Ende der Fällung frei von Bromsilber bleiben.

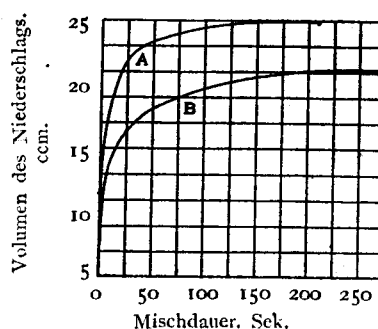
Ausserdem ist schon bekannt, dass das Bromsilberkorn durch die Einwirkung der Jodkaliumlösung ganz oder teilweise zu Jodsilber wird. Infolgedessen wird ein Teil der schon entstandenen $bAgBr$ -Körner während der Fällung durch die Einwirkung des Jodkaliums, das noch nicht mit Silbernitrat reagierte, in $aAgJ$ oder $(eAgBr)fAgJ$ verwandelt. Im ganzen ist es leicht verständlich, dass die Zusammensetzungen der gefällten Körner $aAgJ$, $bAgBr$, $(cAgJ)dAgBr$ und $(eAgBr)fAgJ$ sind.

Weiter darzustellen ist das Verhältnis zwischen diesen vier Formen von Körnern je nach den verschiedenen Bedingungen, unter welchen die Bromsilberemulsion gefällt wird. Zum Beispiel zeigt die Kurve in Abb. 9 das Volumen von 1 Millimol Bromsilberniederschlag, welches 5% Jodsilber enthielt und bei variiertem Zufügensgeschwindigkeit von Silbernitratlösung gefällt wurde.

Kurve A zeigt das Volumen, welches eine Stunde nach der Fällung und Kurve B das, welches zwölf Stunden nach der Fällung gemessen wurde. Dieser Unterschied der Volumen je nach der Mischdauer ist hauptsächlich der verschiedenen Anzahl der zu Kondensationskeimen benutzten Jodsilber-

Abb. 9.

Kurven, die den Zusammenhang zwischen der Mischdauer und dem Volumen des Niederschlags darstellen.



teilchen zuzuschreiben. Eine weitere Erklärung dieser Beobachtungen wird der folgende Abschnitt bringen. Zusammenfassend ist zu schliessen, dass das Jodsilber erstens zu einem Teil bei der Fällung von Bromsilberemulsion durch Abgabe von Kondensationskeimen eine wichtige Rolle spielt, zweitens dadurch, dass es in verschiedenen Formen innerhalb der Bromsilberkörner verteilt wird, wobei diese Verteilung von der Art der Mischung beeinflusst sein muss.

(III) Die erste Digestion.

1. Der Einfluss des Jodsilbers auf das Kornwachstum.

Die Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilberemulsion bei der ersten Digestion verläuft bekanntlich parallel mit dem Kornwachstum innerhalb einer gewissen Digestionsdauer. Bevor die Wirkung der ersten Digestion auf die Empfindlichkeitssteigerung erörtert wird, ist zunächst das Kornwachstum in diesem Stadium zu beobachten. Es ist in erster Linie bemerkenswert, dass das Kornwachstum bei der ersten Digestion besonderer Art ist, die Bromsilberkörner wachsen nämlich in Gegenwart von Jodsilber, da die ersteren dieses ohne Ausnahme in den gebräuchlichen Handelsemulsionen enthalten. Es wurde darum zunächst der Einfluss des Jodsilbers bei der ersten Digestion auf das Kornwachstum untersucht. Neun Emulsionen, die variierte Prozent Jodsilber enthielten, wurden genau in derselben Weise wie die Grundemulsion hergestellt. Die Korngrössenverteilung jeder Emulsion wurde dann gemessen. Die Mikrophotogramme der Bromsilberkörner sind in Abb. 10 dargestellt, und die Korngrössenverteilung ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

Wenn man diese Mikrophotogramme und die Korngrössenverteilung betrachtet, so erkennt man, dass die Anzahl der zu Kristall ausgebildeten grösseren Körner im wesentlichen mit dem höheren Jodsilbergehalt allmählich zunimmt, bis der letztere 6–7% erreicht hat.

Abb. 10. Mikrophotogramme von Emulsionen, welche variierte Prozent Jodsilber enthalten. ($\times 2100$)

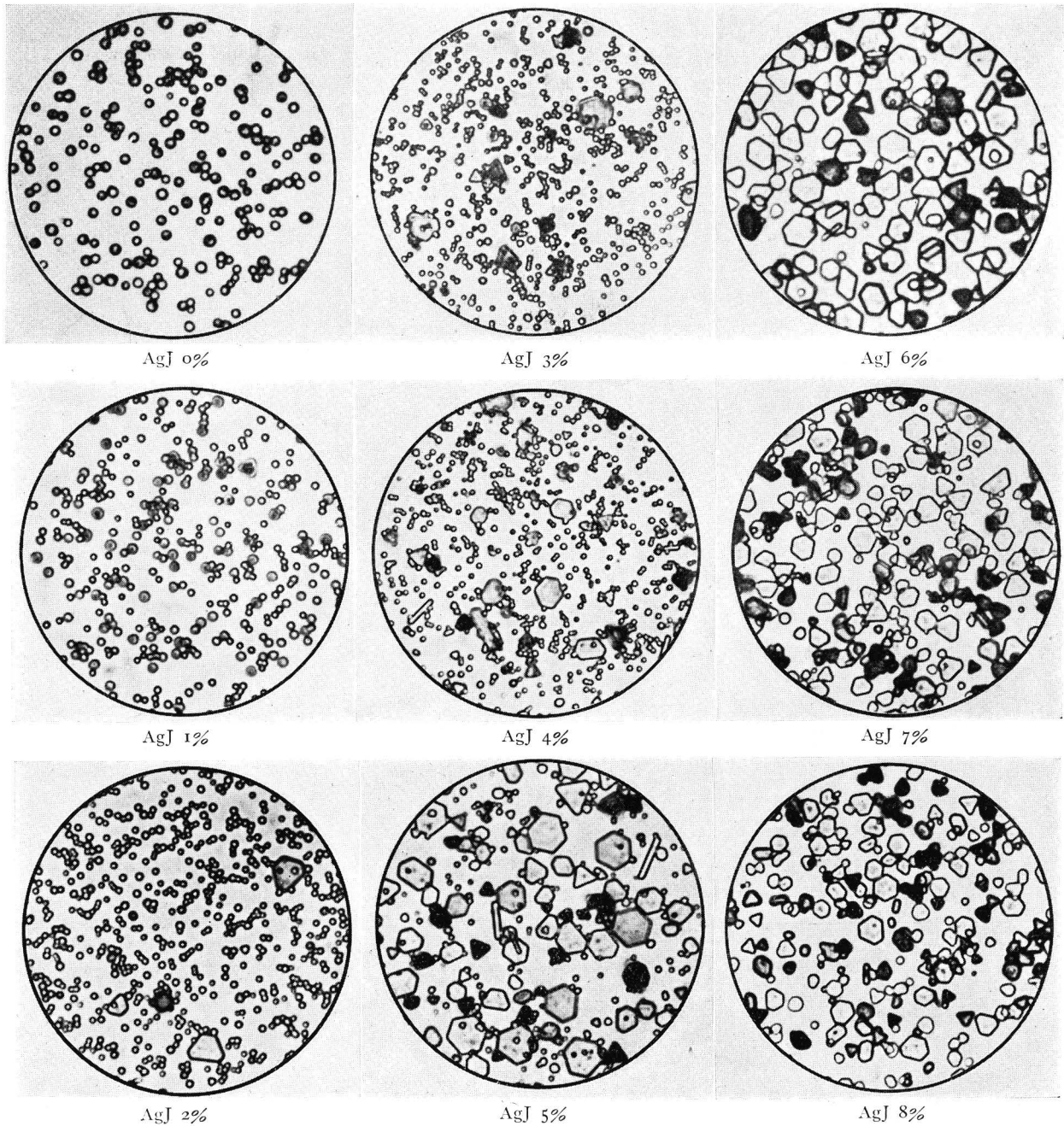


Tabelle 1. Korngrößenverteilung der Emulsionen, welche variierte Prozent Jodsilber enthalten.

Kornklasse	Korngröße in μ^2	durchschnittliche Korngröße in μ^2	umgerechnete Kornanzahl pro 1000 Körner									
			AgJ 0%	AgJ 1%	AgJ 2%	AgJ 3%	AgJ 4%	AgJ 5%	AgJ 6%	AgJ 7%	AgJ 8%	
1	0.1-0.5	0.30	570.7	881.3	990.0	945.0	929.8	689.7	162.1	265.3	314.9	
2	0.5-1.0	0.75	416.2	117.6	3.0	28.5	26.3	80.0	118.1	229.6	332.7	
3	1.0-1.5	1.25			2.0	8.2	17.5	55.2	140.1	209.2	195.7	
4	1.5-2.0	1.75		1.1	1.0	2.0	7.8	37.2	120.9	110.5	87.2	
5	2.0-2.5	2.25			2.0	4.1	1.9	39.3	76.9	91.8	39.1	
6	2.5-3.0	2.75				4.1	2.9	26.7	112.6	52.7	23.1	
7	3.0-3.5	3.25				1.0	4.9	23.4	107.1	18.7	7.1	
8	3.5-4.0	3.75				1.0	2.9	11.0	74.2	20.4		
9	4.0-4.5	4.25			1.0	3.1	2.9	9.7	32.9	1.7		
10	4.5-5.0	4.75					1.0	8.3	27.5			
11	5.0-5.5	5.25				1.0	1.0	4.1	22.0			
12	5.5-6.0	5.75				1.0		5.5	2.7			
13	6.0-6.5	6.25					1.0	0.3	2.7			
14	6.5-7.0	6.75				1.0		6.9				
15	7.0-7.5	7.25						2.8				
durchschnittliche Korngröße der Emulsion in μ^2			→	0.494	0.355	0.316	0.377	0.402	0.915	2.051	1.211	0.916

Man darf jedoch die Korngrößenverteilung eigentlich nicht zwischen mehreren verschiedenen Emulsionen vergleichen, sondern nur innerhalb einer Emulsion, weil die Emulsionsprobe, deren Korngrößenverteilung mikroskopisch gemessen wurden, nicht immer gleich war.

Für die exakte Bestimmung des Verhältnisses zwischen der Anzahl der zur Kristall ausgebildeten Körner, die in einer gewissen Menge von verschiedenen Emulsionen vorhanden sind, wurde die Anzahl der zu Kristall ausgebildeten Körner von jeder Emulsion, welche 10 Millimol Halogensilber enthält, mikroskopisch mittels eines Hämacytometers gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 wiedergegeben und in Abb. 11 dargestellt.

Tabelle 2.

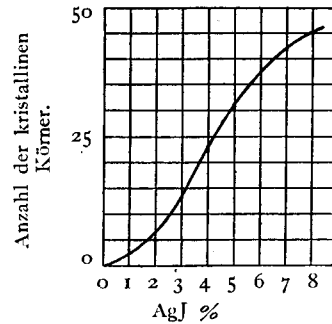
Kornanzahl der Emulsionen, welche in die Kristallform übergegangen sind.

Zur Fällung verwendete NH ₄ Br-Lösung (1.0 n) ccm	10.5	10.4	10.3	10.2	10.1	10.0	9.9	9.0	9.7
KJ-Lösung (1.0 n) ccm	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
AgJ %	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Anzahl der kristallinen Körner in 10 ⁻¹² Mol des Jodbromsilbers.	0	3	5	14	23	31	38	42	45

Aus der Kurve ersieht man, dass die Anzahl der zu Kristall ausgebildeten Körner mit dem höheren Jodsilbergehalt zunimmt, wengleich die

Abb. 11.

Kurve, welche den Zusammenhang zwischen dem Jodsilbergehalt und der Anzahl von kristallinen Körnern angibt.



erstere auch mit dem letzteren nicht exakt proportional ist. Es wird hier deutlich, dass das Kornwachstum bis zur Kristallform, wenigstens was diese Emulsionen anbetrifft, auf das Jodsilber als bewirkender Ursache zurückzuführen ist.

Mit anderen Worten, es ist unmöglich, wenigstens in der Emulsion, die der Verfasser als Grundemulsion verwendete, ohne Jodsilber ein Kornwachstum bis zur Kristallform zu erzielen. Wenn man aber nach einer anderen Vorschrift verfährt, so ist es nicht ausgeschlossen, kristallförmige Körner in reinen Bromsilberemulsionen zu erzeugen. Zum Beispiel bekamen wir ausgezeichnete kristallinisch ausgeprägte Körner in den reinen Bromsilberemulsionen, wie in Tabelle 3 und in Abbildung 12 angegeben ist.

Tabelle 3.

Vorschrift für reine Bromsilberemulsionen.

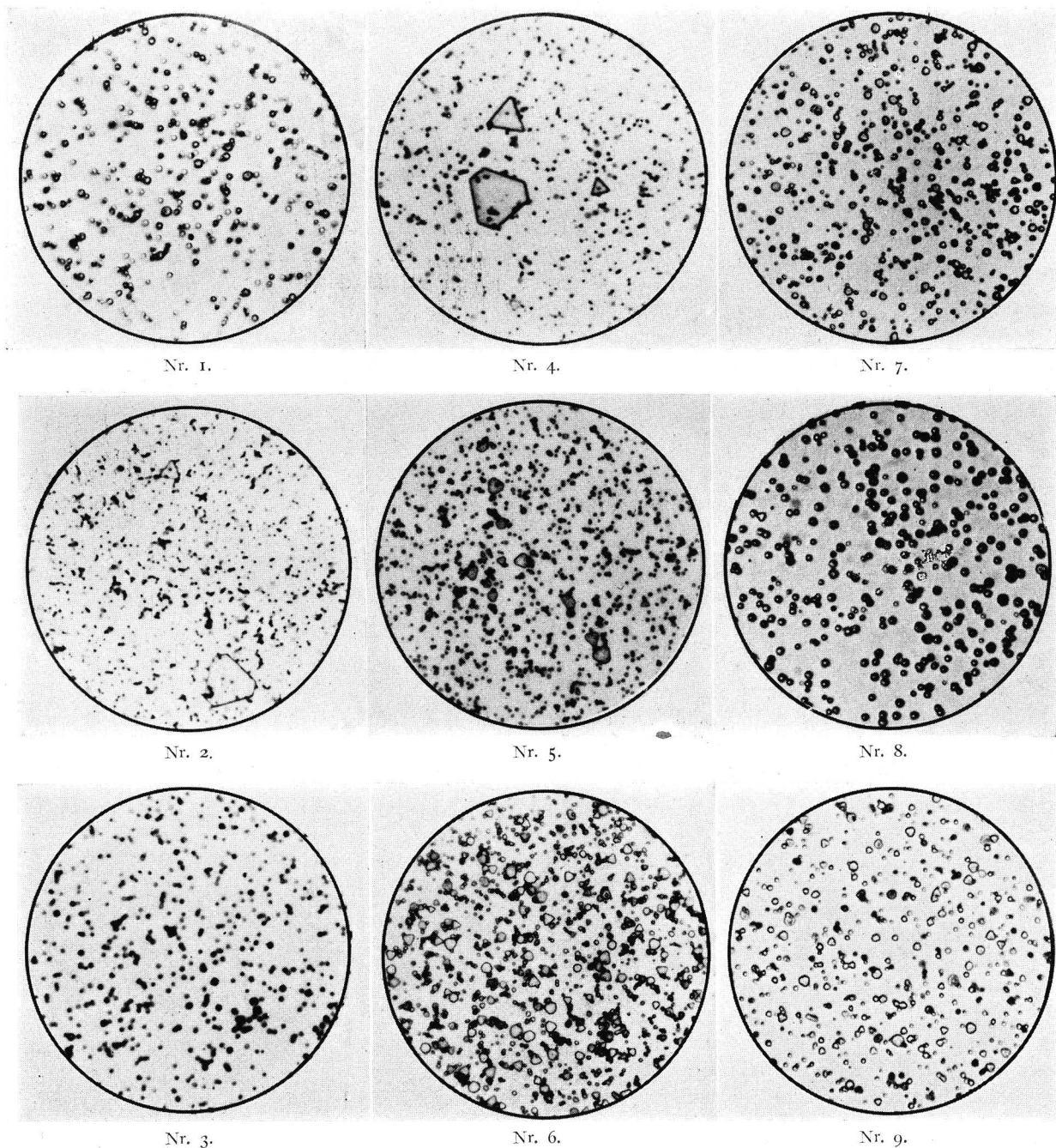
Nr.	Zusammensetzung der Bromid-Gelatine-Lösung.		Erste AgNO ₃ -Lös. (1 n.)		Zweite Gelatine nach der Fällung. (12.5%)	Zweite AgNO ₃ -Lös. (1 n.)		Digestionsdauer (Minuten)	
	NH ₄ Br-Lös. (2 n.)	Gelatine. (12.5%)	Konz. des Ammoniaks in der Lösung.	Vol.		Konz. des Ammoniaks in der Lösung.	Vol.	nach der ersten Fällung.	nach der zweiten Fällung.
1	5.25 ccm	40 ccm	2 n.	10 ccm	—	—	—	60	—
2	10.00	40	2 n.	10	—	—	—	60	—
3	5.25	40	2 n.	5	—	2 n.	5 ccm	30	30
4	10.00	40	2 n.	5	—	2 n.	5	30	30
5	5.25	15	2 n.	5	25 ccm	2 n.	5	30	30
6	5.25	15	4 n.	5	25	0 (neutral)	5	30	30
7	5.25	15	4 n.	5	25	2 n.	5	30	30
8	5.25	15	4 n.	5	25	4 n.	5	30	30
9	KBr 5 g.	40	2 n.	10	—	—	—	60	—

Unter Nr. 1-2 der Tabelle und Abbildung sehen wir, dass die Körner der reinen Bromsilberemulsion kristallinisch ausgeprägt werden, falls sie in einem grossen Überschuss von Bromid gefällt werden. Bei Nr. 3-4 beobachten wir dieselbe Tatsache, wenn die Silbernitratlösung auch portionsweise zugefügt wird. Es ist aber hierbei bemerkenswert, dass diese Fällung bei einem grossen Überschuss von Bromid dem Wesen nach zugleich auch eine Fällung aus einer konzentrierten

Bromidlösung darstellt. Aber unter Nr. 1 und 5 sehen wir, dass ein grosser Überschuss an Bromid für die Kristallbildung eigentlich nicht nötig ist, sondern eine hohe reagierende Konzentration von Bromid dafür erforderlich ist. Auf Nr. 6 sehen wir, dass die Anzahl der kristallinen Körner durch die Überführung von Ammoniak in die erste Silbernitratlösung bedeutend vermehrt wird. Aber auf Nr. 7-8 ist ersichtlich, dass eine grosse überschüssige Menge von Ammoniak für die Kristall-

Abb. 12.

Mikrophotogramme von reinen Bromsilberkörnern, die in den in Tabelle 3 angegebenen Emulsionen nachgewiesen wurden. ($\times 1000$)



bildung eher schädlich ist, dass dagegen eine geeignete Konzentration des Ammoniaks bei allen Digestionsstadien für die Verbreiterung der Grössenverteilung erforderlich ist. Ausserdem sehen wir unter Nr. 9, dass das Ammoniak für das Kornwachstum nicht immer benötigt ist, sondern dass eine sehr konzentrierte Bromidlösung auch als Lösungsmittel für das Kornwachstum in Betracht kommt. Diesen Ergebnissen ist zu entnehmen, dass die in Abschnitt (II), Paragraph (1) genannte Ursache der Verbreiterung von frisch gefällten Teilchengrössen für das Kornwachstum,

d. h. für die Bildung von Mutterkristallen, im Fall der angegebenen Grundemulsion nicht genügt, sondern dass als Ursache weiter eine Erhöhung der reagierenden Bromidkonzentration oder eine intermittierende Zufügung von Silbernitratlösung hinzukommen muss.

Mit anderen Worten wird die Bildung von Mutterkristallen für das Kornwachstum der Bromsilberkörner entweder durch die Vergrösserung eines Teils der Körner von Bromsilber selbst oder durch die Erhöhung der Kornlöslichkeit bei einem Teil der Bromsilberkörner mittels Jodsilber be-

schleunigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass das Kornwachstum der jodsilberhaltigen Bromsilberemulsion bei der ersten Digestion von der Keimwirkung des Jodsilbers stark beeinflusst wird.

2. Der Einfluss der Zusammensetzung der Kristallisationskeime (Mutterkristalle) auf das Kornwachstum bei der ersten Digestion.

Wir haben im letzten Paragraphen die Wirkung der Kristallisationskeime bei der Ostwald-Reifung erörtert, indem die Zusammensetzung der Keime nur bei zwei Sorten nämlich in reinem und jodsilberhaltigem Bromsilber untersucht wurde. In Abschnitt II wurde aber konstatiert, dass, falls die Silbernitratlösung zu dem aus Jod- und Bromkalium bestehenden Lösungsgemisch hinzugefügt wird, die frisch gefällten Halogensilberteilchen folgende Zusammensetzung haben $aAgJ$, $bAgBr$, $(cAgJ)dAgBr$ und $(eAgBr)fAgJ$. Es sind infolgedessen weiterhin die frisch gefällten Körner in bezug auf ihr Verhalten bei der ersten Digestion als Kristallisationskeime zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden die Bromsilberkörner, die auf nachstehende Weise gefällt und digeriert wurden, mikroskopisch beobachtet, und die Mikrophotogramme dieser Körner in Abbildung 13 wiedergegeben.

Zum Beurteilen der Keimwirkung von $aAgJ$ -Körnern wurde zuerst eine reine Jodsilberemulsion mittels genau derselben Methode wie die Grundemulsion hergestellt, indem 10.5 ccm einer 1 n Jodkaliumlösung anstatt der Mischlösung von Jodkalium und Bromkalium verwendet wurde. Nach der Waschung wurde ein Zwanzigstel dieser gewaschenen Emulsion zu frisch gefällter reiner Bromsilberemulsion hinzugefügt, so dass die letztere in Gegenwart von 5 Proz. des zugefügten Jodsilbers digeriert wird. Nach 60 Minuten während der Digestion wurden die Körner für die Mikrophotographie präpariert. (Phot. a). Zu demselben Zweck wurde ein Zwanzigstel der gewaschenen reinen Jodsilberemulsion statt der bei Fällung von Grundemulsion verwendeten Jodkaliumlösung benutzt, so dass das reine Bromsilber in Gegenwart von Jodsilberkörnern gefällt und digeriert wird. Nach der Digestion wurde die Emulsion ebenfalls für die Mikrophotographie präpariert. (Phot. b).

Für die Beurteilung der Keimwirkung von $bAgBr$ -Körnern wurde die reine Bromsilberemulsion ohne Zusatz von Jodsilber digeriert und präpariert. (Phot. c). Zu demselben Zweck wurde die reine Bromsilberemulsion auf getrennte Weise digeriert und präpariert, indem zur gemischten Lösung von 10 ccm 2 n Bromkaliumlösung und 40 ccm 12.5% ige Gelatinelösung 1 n ammoniakalische Silbernitratlösung portionsweise (zweimal je 5 ccm)

zugegeben und jedesmal 45 Minuten digeriert wurde. (Phot. d).

Zur Beurteilung der Keimwirkung von $(cAgJ)dAgBr$ -Körnern wurde die gewöhnliche jodsilberhaltige Grundemulsion präpariert. (Phot. e). Zu demselben Zweck wurde die eine Hälfte der Grundemulsion ohne Zusatz von Jodkaliumlösung und die andere Hälfte mit Zusatz der ganzen Jodkaliumlösung (0.5 ccm 1 n KI) gefällt und nach der Mischung dieser zwei Hälften digeriert und präpariert. (Phot. f).

Zur Beurteilung der Keimwirkung von $(cAgBr)dAgJ$ -Körnern wurde zuerst die reine Bromsilberemulsion gefällt, dann 0.5 ccm 1 n Jodkaliumlösung zugesetzt und nach dem Digerieren präpariert. (Phot. g). Zu demselben Zweck wurde zuerst 0.5 ccm 1 n Jodkaliumlösung der Hälfte der frisch gefällten reinen Bromsilberemulsion zugefügt, dann wurde die andere Hälfte der reinen Bromsilberemulsion beigemischt, und präpariert. (Phot. h).

In dem Photogramme (a) ist kein kristallförmiges Korn feststellbar, aber in (b) findet man deren viele. Aus diesem Ergebnis ist zu schliessen, dass die $aAgJ$ -Körner bei der Ostwald-Reifung keine Rolle als Kristallisationskeime spielen, wenn schon sie, wie vorher gesehen wurde, bei der Fällung des Bromsilbers als Kondensationskeime wirksam waren, und dass sie erst als Kristallisationskeime eine Bedeutung gewinnen, falls sie schon bei der Fällung des Bromsilbers vorhanden gewesen sind.

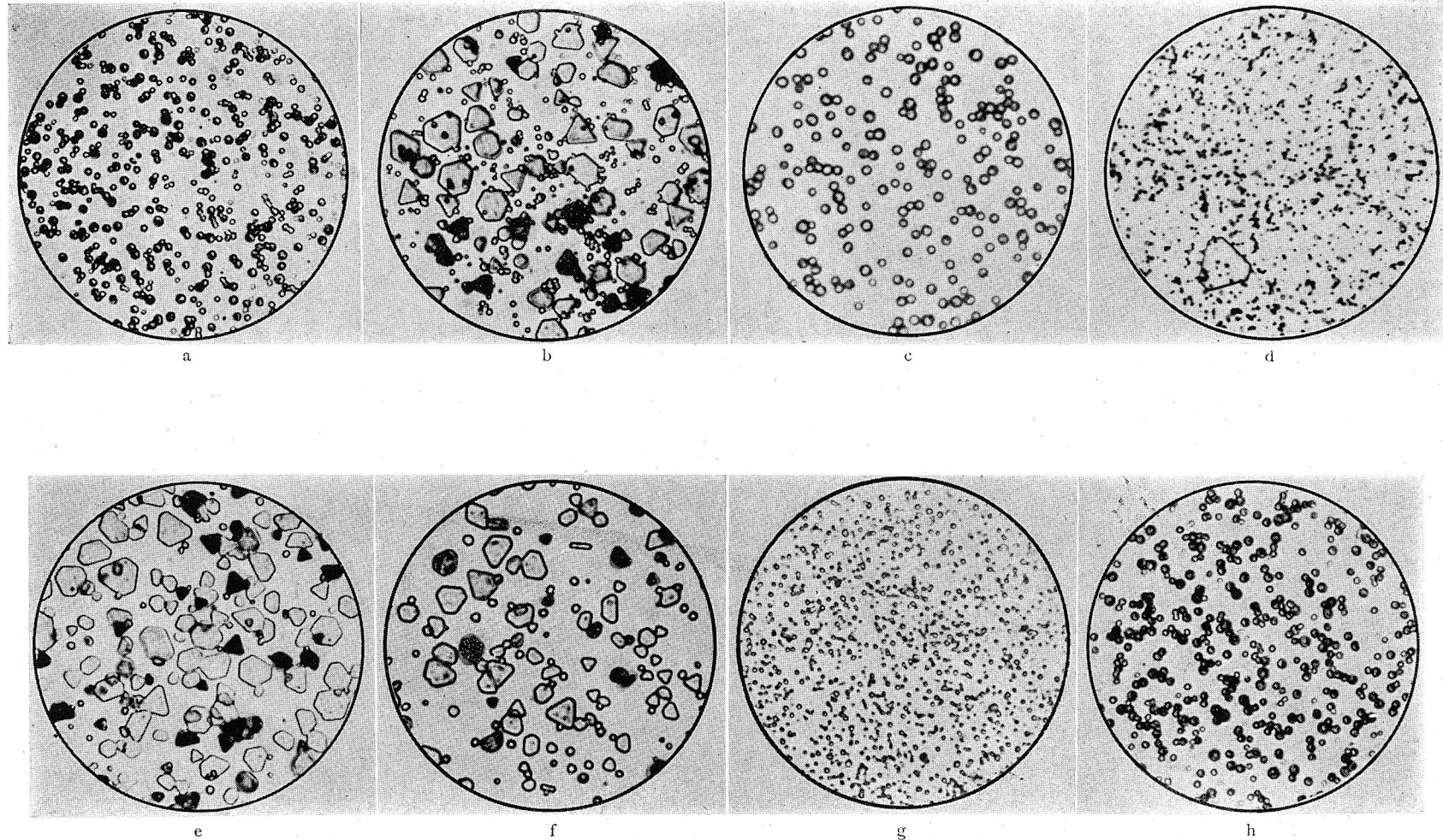
In Photogramm (c) sind keine kristallförmigen Körner nachweisbar, aber in (d) deren viele. Hierbei ist anzunehmen, dass die Keimwirkung der $bAgBr$ -Körner, wie es vorher schon erörtert wurde, von der Entstehung von Körnern abhängt, d. h. ob Unterschiede in der Kornlöslichkeit innerhalb einer Emulsion vorhanden sind oder nicht. Es ist weiterhin anzunehmen, dass solche etwaige Unterschiede durch die getrennte Reifung vergrössert und die Umkristallisation der Körner stark beschleunigt wird.

In den Photogrammen (e) und (f) befinden sich viele kristallförmige Körner, weil in diesen beiden Emulsionen, wie oben in (b) gesehen, die $aAgJ$ -Körner schon bei der Fällung des Bromsilbers vorhanden waren. Auf Grund dieses Ergebnisses und desselben in (b) ist anzunehmen, dass die $aAgJ$ -Körner bei der Fällung des Bromsilbers durch die Kondensation von Bromsilber auf der eigenen Oberfläche in $(cAgJ)dAgBr$ -Körner verwandelt werden und dann erst bei der Ostwald-Reifung eine Rolle als Kristallisationskeime spielen.

In den Photogrammen (g) und (h) ist kein kristallförmiges Korn befindlich. Hiernach ist anzunehmen, dass die $(eAgBr)fAgJ$ -Körner genau so wie die $aAgJ$ -Körner, bei der Ostwald-Reifung keine Wirkung ausüben können, wenn schon

Abb. 13.

Die Mikrophotogramme von Emulsionen, bei deren Digestion verschiedene Kristallisationskeime verwendet wurden. ($\times 2100$)



die $b\text{AgBr}$ -Körner in der Emulsion vorhanden sind.

Zusammenfassend könnte man die Fällung und das Kornwachstum der jodsilberhaltigen Bromsilberemulsion auf folgende Weise erklären: Die Zusammensetzung der frisch gefällten Teilchen stellt sich dar als $a\text{AgJ}$, $b\text{AgBr}$, $(c\text{AgJ})d\text{AgBr}$ und $(e\text{AgBr})f\text{AgJ}$. Ein Teil des zuerst sich bildenden Jodsilbers bildet als Kondensationskeim im Lauf der Fällung das dritte Korn, und ein Teil des zuerst sich bildenden Bromsilbers durch die Einwirkung von Jodkaliumlösung im Lauf der Fällung das vierte Korn. Unter diesen verschiedenen Körnern verursachen nur die $(c\text{AgJ})d\text{AgBr}$ -Körner ein Kornwachstum bei der Ostwald-Reifung, d. h. diese Körner vermehren als Kristallisationskeime (Mutterkristalle) die eigene Korngrösse. Mit anderen Worten: das Jodsilber kann als Kondensationskeim aber nicht als Kristallisationskeim wirken; für die zweite Wirkung des Jodsilbers ist es notwendig, dass etwas Bromsilber an der Oberfläche der Jodsilberkörner vorhanden ist.

Es wurde schon von A. Steigmann. (Phot. Industrie: 1925 S. 228) angenommen, dass das zuerst sich bildende Jodsilber als Keim für die weitere Bromsilberkristallisation wirkt. Es muss aber hierzu bemerkt werden, dass nicht immer das ganze Jodsilber als Kristallisationskeim wirkt, sondern irgend ein Teil desselben, der sich in Form von $a\text{AgJ}$ -Körnern oder $(e\text{AgBr})f\text{AgJ}$ -Körnern darstellt, frei bleibt. Diese Verschiedenheit der Keimwirkungen von Jodsilber und jodsilberhaltigen Bromsilberkörnern bei der Ostwald-Reifung ist der Verschiedenheit des Kristallsystems zuzuschreiben. Es ist eine allbekannte Tatsache, dass die Kondensation bei der Fällung nicht vom Kristallsystem der Keime abhängt, wogegen die Kristallisation nur bei isomorphen Körpern geschieht. Aus demselben Grund wirken die $a\text{AgJ}$ -Körner oder $(e\text{AgBr})f\text{AgJ}$ -Körner nicht als Kristallisationskeim, sondern nur die $(c\text{AgJ})d\text{AgBr}$ -Körner oder verhältnismässig grössere $b\text{AgBr}$ -Körner besitzen ein solches Vermögen, weil die ersten und die zweiten Körner zum Hexagonalsystem zählen, während die Oberfläche der dritten zum Regulärsystem wie das Bromsilber selbst gehört.

3. Die Löslichkeit des Bromsilbers in Lösungsmitteln.

Bei der üblichen Herstellung von ammoniakalischer Bromsilberemulsion wird die Emulsion in Gegenwart von Ammoniak nebst überschüssig verwendetem Bromammonium digeriert. Bevor auf die Wirkung des Ammoniaks bei der ersten Digestion eingegangen werden kann, muss die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak, in Bromammoniumlösung und in dem Lösungsgemisch

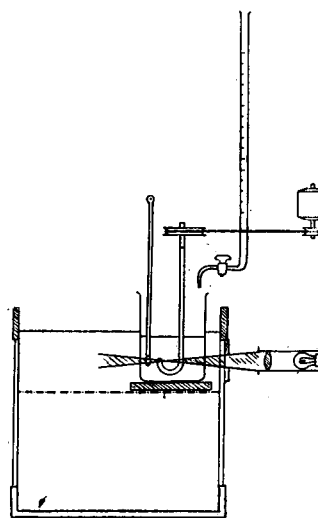
von Ammoniak und Bromammonium untersucht werden.

Es ist schwer, die Löslichkeit des Bromsilbers in diesen Lösungsmitteln mittels der Leitfähigkeit der Lösung zu ermitteln, da verschiedene Ionen gleichzeitig in der Lösung existieren. Jedoch ist die Elektromassanalyse für diese Messung nicht unbrauchbar. Aber auch sie macht ziemlich grosse Schwierigkeiten wegen der Anwesenheit von Ammoniak. Der Verfasser hat daher folgendes einfache Verfahren benutzt. Man titriert tropfenweise das Ammoniak nacheinander mit einer Bromammonium- und dann mit einer Silbernitratlösung, die eine bekannte, gleiche Konzentration besitzen, bis eine Spur von unlöslichem Bromsilber im Ammoniak suspendiert. Die Konzentration der Bromammonium- und Silbernitratlösung wird der Löslichkeit des Bromsilbers entsprechend gewählt.

Jedenfalls ist das Resultat, je kleiner die Konzentration dieser Lösungen, desto genauer. Bei den folgenden Experimenten waren die Konzentrationen von 0,1 bis 0.0001 n. Zur Bestimmung des Endpunktes dieser Titration benutzt man eine Anordnung wie die des Spaltultramikroskops, d. h. die zuerst zum Vorschein kommende Spur von unlöslichem Bromsilber wird mittels Dunkelfeldbeleuchtung festgestellt. Auf dieselbe Weise titriert man die Bromammoniumlösung oder das Gemisch von Ammoniak und Bromammoniumlösung mit einer Silbernitratlösung von bekannter Konzentration. In Abb. 14 ist die Titrieranordnung schematisch dargestellt.

Abb. 14.

Titrieranordnung für die Messung der Löslichkeit des Bromsilbers.



Die Beleuchtung muss möglichst stark sein, und das ganze Verfahren ist im verdunkelten Zimmer auszuführen. Die Richtung des Spaltes ist dem Ultramikroskope gegenüber vertikal, so dass eine minimale Spur von Suspension möglichst

stark sichtbar wird. Die Löslichkeit des Bromsilbers wurde aus der Menge des Silbernitrates errechnet, das bis zum Erscheinen des unlöslichen kolloidalen Bromsilbers aufgebraucht wurde.

Das Volumen und die Konzentration des Lösungsmittels am Endpunkte zeigen natürlich durch die Titrierung eine kleine Veränderung. Aber man kann diese aus dem Volumen und der Menge des verbrauchten Silbernitrates berechnen.

Wenn man auf solche Weise die Löslichkeit des Bromsilbers messen will, ist es nötig festzustellen, ob das Nitrat, welches durch die Doppelzersetzung des Silbernitrates mit dem Bromammonium in dem Lösungsmittel entsteht, teilweise die Löslichkeit beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Prüfung sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.

Einfluss des Ammoniumnitrates auf die Löslichkeit des Bromsilbers im Ammoniak und in der Bromammoniumlösung.

Zusammensetzung der Titrierlösung (30°C)			0.1 AgNO ₃ Lös. für Titrierung (ccm)	Verhältnis der Löslichkeit
10 fäch verdünntes Ammoniak (0.985) (ccm)	1.0 NH ₄ NO ₃ (ccm)	Wasser (ccm)		
20	0	20	1.10	1.00
20	2.5	17.5	1.25	1.13
20	5.0	15	1.35	1.23
20	10	10	1.50	1.37
20	15	5	1.50	"
20	20	0	1.50	"

Zusammensetzung der Titrierlösung (30°C)			0.1 AgNO ₂ Lös. für Titrierung (ccm)	Verhältnis der Löslichkeit
1.0 NH ₄ Br (ccm)	2.0 NH ₄ NO ₃ (ccm)	Wasser (ccm)		
20	0	20	1.70	1.00
20	5	15	1.75	1.03
20	10	10	1.80	1.06
20	15	5	1.85	1.09
20	20	0	1.90	1.12

Diesen Resultaten nach ist es klar, dass das Ammoniumnitrat in einem gewissen Grade die Löslichkeit des Bromsilbers beeinflusst. Aber dieser Einfluss ist keineswegs so gross, dass er in diesem Fall berücksichtigt werden müsste, da die Menge des Ammoniumnitrates mit seiner geringen Lösungskraft im Verhältnis zu der Menge des Ammoniaks mit seiner viel grösseren Lösungskraft bei der Messung der Löslichkeit nicht gross ist.

Aus diesem Grunde wurde der Einfluss des Ammoniumnitrates auf die Löslichkeit des Bromsilbers bei den folgenden Experimenten ausser Acht gelassen. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 5-7 und in den Abbildungen 15-17 dargestellt.

Tabelle 5.

Löslichkeit des Bromsilbers im Ammoniak (mg/100 ccm). Die Konzentration des Ammoniaks ist mit der Verdünnung des üblichem Ammoniaks (Sp. Gew. 0.880) angegeben.

Konzentration (Verdünnung)	Temperatur				
	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C
× 10	81.53	96.95	100.70	104.44	108.14
× 20	40.84	49.00	53.21	57.37	61.50
× 40	22.93	26.05	28.71	31.79	33.98
× 60	12.52	15.26	17.07	18.43	21.58
× 80	8.93	10.07	11.18	11.90	15.26
× 100	6.96	8.16	8.74	10.07	12.52
× 120	5.32	6.56	7.34	8.55	10.69
× 140	4.48	5.74	6.56	7.36	9.31

Tabelle 6.

Löslichkeit des Bromsilbers in der Bromammoniumlösung. (mg/100 ccm).

Temp. Konz.	Temp.								
	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C
0.10 n	0.06	0.08	0.09	0.12	0.16	0.20	0.24	0.31	0.38
0.25	0.31	0.37	0.44	0.55	0.67	0.86	0.95	1.15	1.32
0.50	1.35	1.50	1.70	2.20	2.65	3.15	3.70	4.25	4.95
0.67	2.85	3.10	3.35	4.05	4.85	5.90	7.60	8.80	10.3
1.00	7.85	8.35	9.40	10.70	12.5	14.60	16.30	18.30	20.6
1.50	29.0	29.0	31.0	34.0	38.5	43.50	51.0	58.0	66.0
2.00	70.5	71.0	74.5	82.5	94.5	104.5	115.5	131.0	155.0
2.50	179.0	189.0	197.0	216.0	241.5	263.0	289.0	314.0	332.0

Tabelle 7.

Löslichkeit des Bromsilbers im Gemisch von Ammoniak und Bromammoniumlösung (mg/100 ccm).

NH ₄ Br	NH ₃						
	× 20	× 40	× 60	× 82	× 100	× 120	× 140
1.5 n	57.0	48.10	43.60	43.60	43.60	43.60	43.60
1.0	20.14	15.13	13.52	13.52	13.52	13.52	13.52
0.5	8.10	5.03	4.14	3.69	3.23	3.23	3.23
0.25	5.92	2.78	2.14	1.72	1.40	1.17	1.17
0.1	5.48	2.09	1.40	0.94	0.70	0.61	0.61
0.05	7.01	2.32	1.40	0.94	0.70	0.61	0.47
0.025	10.22	3.23	1.86	1.17	0.80	0.70	0.47
0.0125	14.33	5.48	2.78	1.70	1.17	0.94	0.61
0.00625	26.28	9.38	4.39	2.55	1.86	1.40	0.80
0.0025	—	18.63	9.59	5.25	3.46	2.55	1.72
0.00125	—	—	17.48	9.38	5.92	4.81	3.23
0.000625	—	—	—	—	10.92	8.53	7.01

Abb. 15.

Kurve der Löslichkeit des Bromsilbers im Ammoniak.

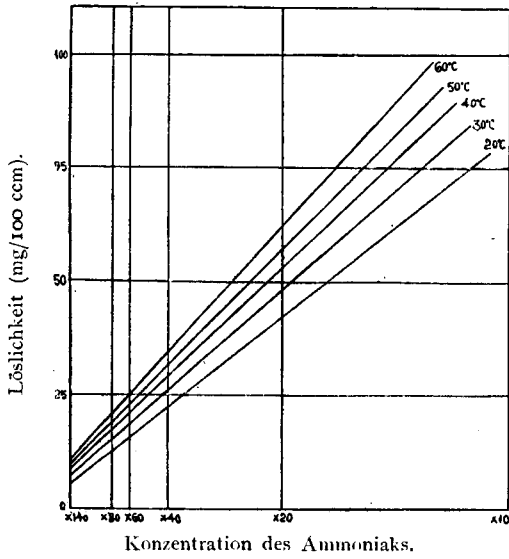


Abb. 16.

Kurve der Löslichkeit des Bromsilbers in der Bromammoniumlösung.

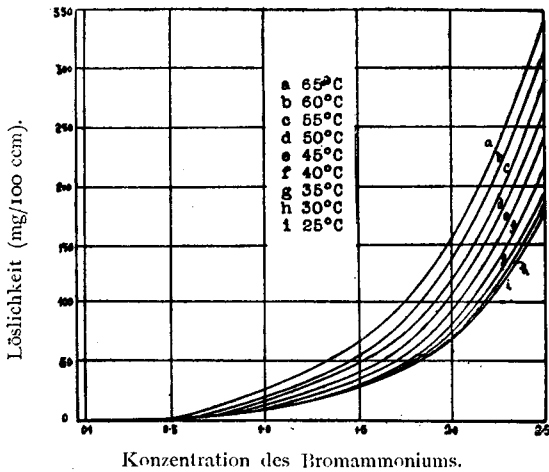
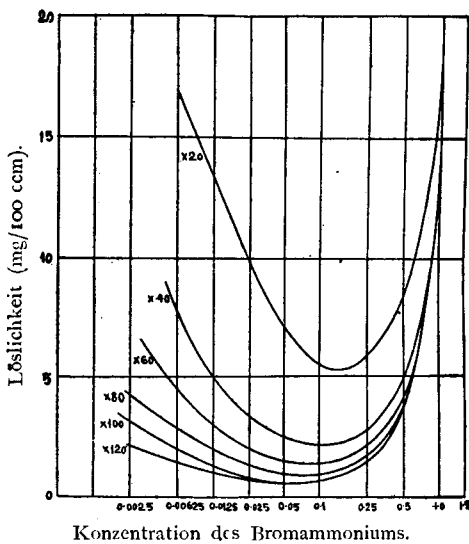


Abb. 17.

Kurve der Löslichkeit des Bromsilbers im Gemisch von Ammoniak und Bromammoniumlösung.



Aus Tabelle 5 und Abbildung 15 ersieht man, dass die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak in dem bei diesem Experiment in bezug auf Konzentration und Temperatur gewählten Bereich beinahe mit der Konzentration proportional verläuft. Aus Tabelle 6 und Abbildung 16 ergibt sich, dass die Löslichkeit des Bromsilbers in Bromammoniumlösung mit zunehmender Konzentration erheblich wächst. Zum Beispiel, löst sich nur 10–20 mg Bromsilber in 100 ccm 1 n Lösung, dagegen 100 mg in 100 ccm 2 n Lösung. Als Bromsalz für die Fällung des Bromsilbers wird in der Praxis nicht nur Bromammonium sondern auch sehr oft Bromkalium verwendet. Es wurde darum die Löslichkeit des Bromsilbers in Bromkaliumlösung experimentell mit der in Bromammonium verglichen und dabei festgestellt, dass sich die Löslichkeiten in beiden Lösungsmitteln bei niedrigen Temperaturen unter 50°C nicht unterscheiden.

Die Ergebnisse von Tabelle 7 und Abbildung 17 führen zur Erkenntnis folgender bemerkenswerter Tatsachen: Erstens, dass der Einfluss der Konzentration des Ammoniaks auf die Löslichkeit des Bromsilbers in konzentrierter Bromammoniumlösung ausschaltet, d. h., dass das Bromsilber in Gegenwart konzentrierter Bromammoniumlösung sich nicht sehr in Ammoniak löst, sondern es hauptsächlich mit dem Bromammonium einen Komplex bildet. Besonders, wenn man die Löslichkeit des Bromsilbers in reiner Bromammoniumlösung Tabelle 6 betrachtet, erkennt man klar, dass die Löslichkeit des Bromsilbers in konzentrierter Bromammoniumlösung in oder ohne Anwesenheit von Ammoniak dieselbe bleibt. Zweitens, dass die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak von der Konzentration des Bromammoniaks abhängt, falls diese Konzentration nicht gross ist. Und zwar hat man bezüglich des Einflusses der Konzentration der Bromammoniumlösung auf die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak im wesentlichen zwei Gebiete zu unterscheiden. Unterhalb von einer etwa 0.1 n Bromammoniumlösung wird die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak beim Steigen der Bromammoniumkonzentration geringer.

Aber oberhalb von einer etwa 0.1 n Bromammoniumlösung wird hingegen die Löslichkeit allmählich mit zunehmender Konzentration wieder eine grössere. Mit anderen Worten, zeigt die Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak bei einer Konzentration von etwa 0.1 n Bromammonium ein Minimum. Es liesse sich also annehmen, dass das Bromsilber bei kleinerer Konzentration als etwa 0.1 n Bromammonium sich hauptsächlich im Ammoniak löst, während das Bromammonium die Löslichkeit vermindert, und dass das Bromsilber bei einer grösseren Konzentration als von etwa 0.1 n Bromammonium in beiden Lösungsmitteln sich

löst, aber der Bestandteil des Bromsilbers, der sich in Ammoniak löst, mit zunehmender Konzentration des Bromammonium sich vermindert, bis endlich das Bromsilber sich nur im Bromammonium löst. Das Minimum scheint sich bei zunehmender Konzentration des Ammoniaks allmählich nach einer grösseren Konzentration des Bromammoniums hin zu verschieben. Aber im Bereich der Konzentration des Ammoniaks, wie sie bei gewöhnlicher Emulsionsbereitung vorkommt, erscheint das Minimum in der Nähe von 0.1 n.

4. Die Wirkung des Ammoniaks und der Bromammoniumlösung bei der ersten Digestion.

Als Mittel für die Empfindlichkeitserhöhung der Bromsilberemulsion bei der ersten Digestion kommt das Ammoniak und die Bromkalium- oder Bromammoniumlösung in Betracht. Die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion ist bekanntlich mit Kornwachstum verbunden. In den folgenden Experimenten wurden die Einflüsse dieser Mittel einerseits auf die Empfindlichkeit und andererseits auf die Korngrösse studiert.

Die Versuchsemulsionen waren wesentlich von derselben Zusammensetzung wie die Grundemulsion. Aber für die Beurteilung der Wirkungsart von Ammoniak wurde eine Silbernitratlösung ohne Zusatz von Ammoniak d. h. eine neutrale Lösung (1 n) verwendet und das fünffach verdünnte Ammoniak wurde in variiert Menge zur Bromid-Gelatinelösung vor der Fällung oder zur gefällten Emulsion sofort nach dem Mischen zugesetzt. Für die Beurteilung der Wirkung der überschüssigen Bromammoniumlösung wurde das feste Bromammonium in variiert Menge zur Bromid-Gelatinelösung von der Grundemulsion vor der Fällung oder zur gefällten Emulsion sofort nach dem Mischen zugesetzt, während eine ammoniakalische Silbernitratlösung verwendet wurde. Die Empfindlichkeit dieser Emulsionen ist in Tabelle 8 und die Korngrössenverteilung in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 8.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welche in einer variierten Konzentration von Ammoniak oder von Bromammonium digeriert wurden.

Ammoniak vor der Fällung		Ammoniak nach der Fällung		NH ₄ Br vor der Fällung		NH ₄ Br nach der Fällung	
ccm	Empfind.	ccm	Empfind.	Konz. in Emulsion	Empfind.	Konz. in Emulsion	Empfind.
1 cc	9°	1 cc	10°	0.01 n	16°	0.01 n	16°
2	12°	2	12°	0.02	16°	0.02	16°
3	14°	3	13°	0.04	16°	0.04	16°
5	16°	5	15°	0.06	15°	0.06	16°
7	16°	7	16°	0.08	15°—16°	0.08	15°—16°
9	15°	9	16°	0.10	15°	0.10	15°
11	14°	11	16°	0.12	15°	0.12	15°
13	14°	13	15°	0.14	15°	0.14	15°
15	14°	15	15°	0.16	15°	0.16	15°

Tabelle 9.

Korngrössenverteilung der Emulsionen, welche in einer variierten Konzentration von Ammoniak oder von Bromammonium digeriert wurden. (pro 100 Körner)

Kornklasse	Ammoniak									
	1 cc	2 cc	3 cc	5 cc	7 cc	9 cc	11 cc	13 cc	15 cc	
1	96.9	79.3	56.7	40.2	67.4	93.1	90.4	73.8	65.8	
2	3.1	20.4	34.7	18.0	25.0	6.2	9.4	26.2	34.3	
3	—	0.3	8.6	24.8	3.4	0.7	0.2	—	—	
4	—	—	—	7.7	2.2	—	—	—	—	
5	—	—	—	6.8	0.9	—	—	—	—	
6	—	—	—	1.7	1.3	—	—	—	—	
7	—	—	—	0.0	—	—	—	—	—	
8	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—	
durchschnittliche Korngrösse in μ^2	0.31	0.40	0.54	0.93	0.52	0.33	0.34	0.42	0.45	

(Ammoniak von der Fällung)

Kornklasse	Ammoniak									
	1 cc	2 cc	3 cc	5 cc	7 cc	9 cc	11 cc	13 cc	15 cc	
1	1.00	89.2	73.9	65.5	45.0	56.4	52.9	62.6	57.7	
2	—	10.4	24.9	23.9	20.0	23.3	31.4	26.8	39.0	
3	—	0.4	1.2	8.0	22.0	12.9	10.5	9.1	2.9	
4	—	—	—	1.8	4.6	3.7	2.6	1.5	0.0	
5	—	—	—	0.9	5.5	2.5	1.3	—	0.0	
6	—	—	—	—	1.8	0.6	0.7	—	0.0	
7	—	—	—	—	0.0	0.6	0.0	—	0.4	
8	—	—	—	—	0.0	—	0.7	—	—	
9	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	
durchschnittliche Korngrösse in μ^2	0.30	0.35	0.43	0.53	0.86	0.66	0.64	0.53	0.52	

(Ammoniak nach der Fällung)

Kornklasse	NH ₄ Br									
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16 n	
1	26.8	27.4	32.1	37.7	42.1	44.4	51.2	51.9	64.0	
2	30.4	26.0	25.4	25.0	21.2	21.3	21.3	16.5	12.6	
3	22.1	20.0	23.3	19.9	19.9	18.8	11.0	12.8	7.6	
4	9.5	12.8	6.2	8.3	8.4	7.6	7.1	7.4	3.6	
5	5.7	7.3	4.4	4.4	2.3	3.4	3.4	3.5	3.3	
6	3.3	3.0	3.9	2.1	2.4	1.4	1.6	2.7	3.6	
7	1.0	1.5	1.4	0.9	1.5	1.1	0.8	1.2	0.9	
8	0.3	0.3	1.9	0.5	0.9	0.7	0.5	1.5	1.3	
9	0.0	1.8	0.7	0.9	0.9	1.3	2.1	1.2	1.1	
10	—	0.3	0.7	0.2	0.5	0.4	1.1	0.5	1.1	
11	—	—	—	—	—	0.0	—	0.5	0.6	
12	—	—	—	—	—	—	—	0.0	0.4	
13	—	—	—	—	—	—	—	0.3	—	
durchschnittliche Korngrösse in μ^2	1.05	1.14	1.07	0.95	0.94	0.92	0.88	0.94	0.84	

(Bromammonium vor der Fällung)

Kornklasse	NH ₄ Br									
	0.01 n	0.02 n	0.04 n	0.06 n	0.08 n	0.10 n	0.12 n	0.14 n	0.16 n	n
1	14.9	20.5	21.3	22.3	39.0	69.5	32.3	32.5	38.0	
2	26.7	26.4	28.1	24.6	19.5	8.5	16.1	21.6	17.5	
3	25.7	23.3	22.5	23.3	14.0	6.4	20.3	18.5	15.1	
4	11.5	13.9	10.5	9.0	7.6	2.4	8.1	6.5	7.6	
5	8.5	6.0	5.6	7.4	5.5	2.7	8.8	4.1	5.4	
6	5.1	4.3	2.5	3.6	2.3	2.7	4.1	4.1	3.5	
7	3.0	1.4	1.2	1.5	0.9	0.8	2.4	2.9	2.4	
8	2.0	1.7	1.5	2.8	2.6	1.4	1.9	1.9	1.9	
9	0.3	2.0	1.9	1.5	3.2	1.5	2.4	3.1	2.2	
10	0.7	0.3	0.9	1.3	1.8	1.4	0.6	1.4	1.9	
11	1.0	0.0	1.9	0.8	1.2	0.6	0.2	1.2	0.8	
12	0.7	0.3	1.5	1.5	1.7	0.6	0.9	1.2	2.2	
13	—	—	0.3	0.5	0.3	0.2	0.6	0.0	0.8	
14	—	—	0.3	—	0.3	0.5	1.1	0.2	0.3	
15	—	—	—	—	0.3	0.3	0.0	0.7	0.0	
16	—	—	—	—	—	6.3	0.0	—	0.3	
17	—	—	—	—	—	0.0	0.2	—	0.0	
18	—	—	—	—	—	0.2	—	—	0.3	
durchschnittliche Korngrösse in μ^2	1.41	1.27	1.38	1.41	1.32	0.91	1.39	1.38	1.40	

(Bromammonium nach der Fällung)

Wenn man auf dieser Tabelle die verschiedenen Emulsionen betreffs ihrer Empfindlichkeiten und die Korngrößenverteilung betrachtet, so beobachtet man die folgende Tatsache: Die Empfindlichkeit verläuft allgemein parallel mit dem Kornwachstum, beide Faktoren erreichen nämlich ihr Maximum, wenn 5–7 ccm Ammoniak vorm Mischen oder 7–9 ccm Ammoniak nach dem Mischen zugesetzt wird, oder sie sinken auf ihr Minimum, falls die Konzentration des Bromammoniums vor oder nach dem Mischen 0.08–0.10 n ist. Hiernach ist klar, dass die Wirkung des Lösungsmittels bei der ersten Digestion im wesentlichen nichts anderes als die Kornvergrößerung mittels eigener Lösungskraft ist.

Da wir im letzten Paragraphen die Bedeutung des Kornwachstums bei der ersten Digestion für die Empfindlichkeitssteigerung schon erwähnt haben, ist es hier nicht mehr nötig, die Wirkungsart des Lösungsmittels bei der ersten Digestion nochmals zu erörtern. Es ist jedoch zu bemerken, dass sich die optimale Konzentration von Ammoniak betreffs Empfindlichkeitssteigerung sowie des Kornwachstums, je nach dem das Ammoniak vor oder nach dem Mischen zugesetzt wird, unterscheiden. Danach ist anzunehmen, dass das Ammoniak nicht nur beim ersten Digerieren eine Rolle als Lösungsmittel spielt, sondern auch bei der Fällung des Bromsilbers mitwirken muss. Es ist bekannt, dass das Ammoniak das Halogensilber peptisiert (Lüppo-Cramer: Grundlage der Phot.

Negativ-verfahren. 3 Aufl. 90. 1927.). Die Wirkung des Ammoniaks bei der Fällung ist wahrscheinlich teilweise dieser Peptisierung zuzuschreiben. Ausserdem macht sich der Einfluss des überschüssigen Bromsalzes bemerkbar. Wie oben gesehen, wirkt dieses bei der ersten Digestion wesentlich verzögernd auf das Kornwachstum. Hierdurch erklärt sich, dass die Lösungskraft des Ammoniaks infolge des Bromsalzes herabgesetzt wird.

5. Die Größenverteilung von Bromsilberkörnern.

Die Größenverteilung der Bromsilberkörner in einer Emulsion spielt in bezug auf die Wirkungsweise photographischer Platten eine sehr wichtige Rolle, weil die Form der Schwärzungskurve bekanntlich zu dieser Eigenschaft der Emulsion in näherer Beziehung steht. Die Grösse der Bromsilberkörner, welche durch die Umkristallisation (Ostwald-Reifung) bei der ersten Digestion erreichbar ist, hängt wesentlich von der Anzahl der Mutterkristalle ab, welche in einer gewissen Menge von Bromsilber enthalten sind. Den in den vorhergehenden Paragraphen dieses Abschnittes angeführten Ergebnissen zufolge ist anzunehmen, dass die Anzahl der Mutterkristalle, die am Anfang der ersten Digestion in einer frisch gefällten Emulsion enthalten ist, erstens vom Prozentsatz des Jodsilbers abhängt und zweitens von den Bedingungen, unter welchen die Emulsion gefällt wurde.

Die Fällungsbedingungen der Emulsion verkörpern sich natürlich in zahlreichen Faktoren. Hier aber wurde die Geschwindigkeit der Zufügung von Silbernitratlösung bei der Fällung von Emulsion als geeignet ausgewählt, den Zusammenhang zwischen der Fällung und der Größenverteilung beispielsweise zu beobachten.

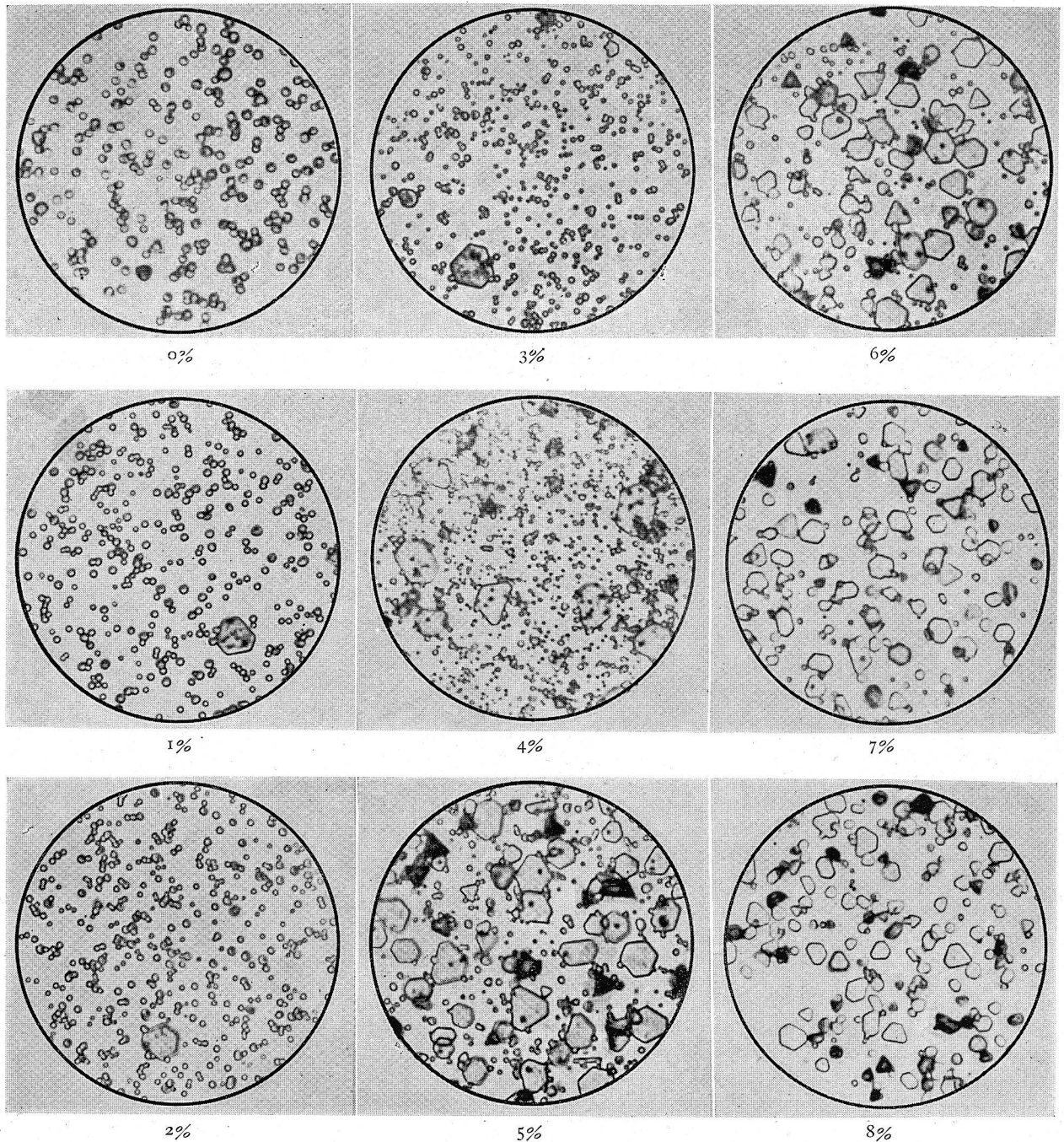
Am Ende von Abschnitt II wurde schon festgestellt, dass die Anzahl der als Kondensationskeime benützten Jodsilberteilchen von der Geschwindigkeit der Silbernitratzufügung beeinflusst wird. Es wurden darum die folgenden Emulsionen, welche einen variierten Prozentsatz von Jodsilber enthalten, in zwei abnormen Geschwindigkeiten der Silbernitratzufügung hergestellt, während die Zufügungsdauer der ganzen Silbernitratlösung bei der einen Emulsion 0.3 Sek. und bei der anderen 270 Sek. betrug. Die Mikrophotogramme der Körner von diesen verschiedenen Emulsionen sind in Abb. 18 gezeigt; die Korngrößenverteilung ist in Tabelle 10 wiedergegeben.

Aus diesen Photogrammen und Tabellen ersieht man, dass die Grösse der grössten Körner in jeder Emulsion wesentlich erstens vom Jodsilberprozentsatz, d. h. von der Anzahl der Mutterkristalle, und zweitens von der Mischungsdauer der Silbernitratlösung abhängt.

Abb. 18.

Mikrophotogramme der Emulsionen, welche variierte Prozent Jodsilber enthalten und mit verschiedener Mischungsdauer gefällt wurden.

(A) Mischdauer 0.3 Sek.



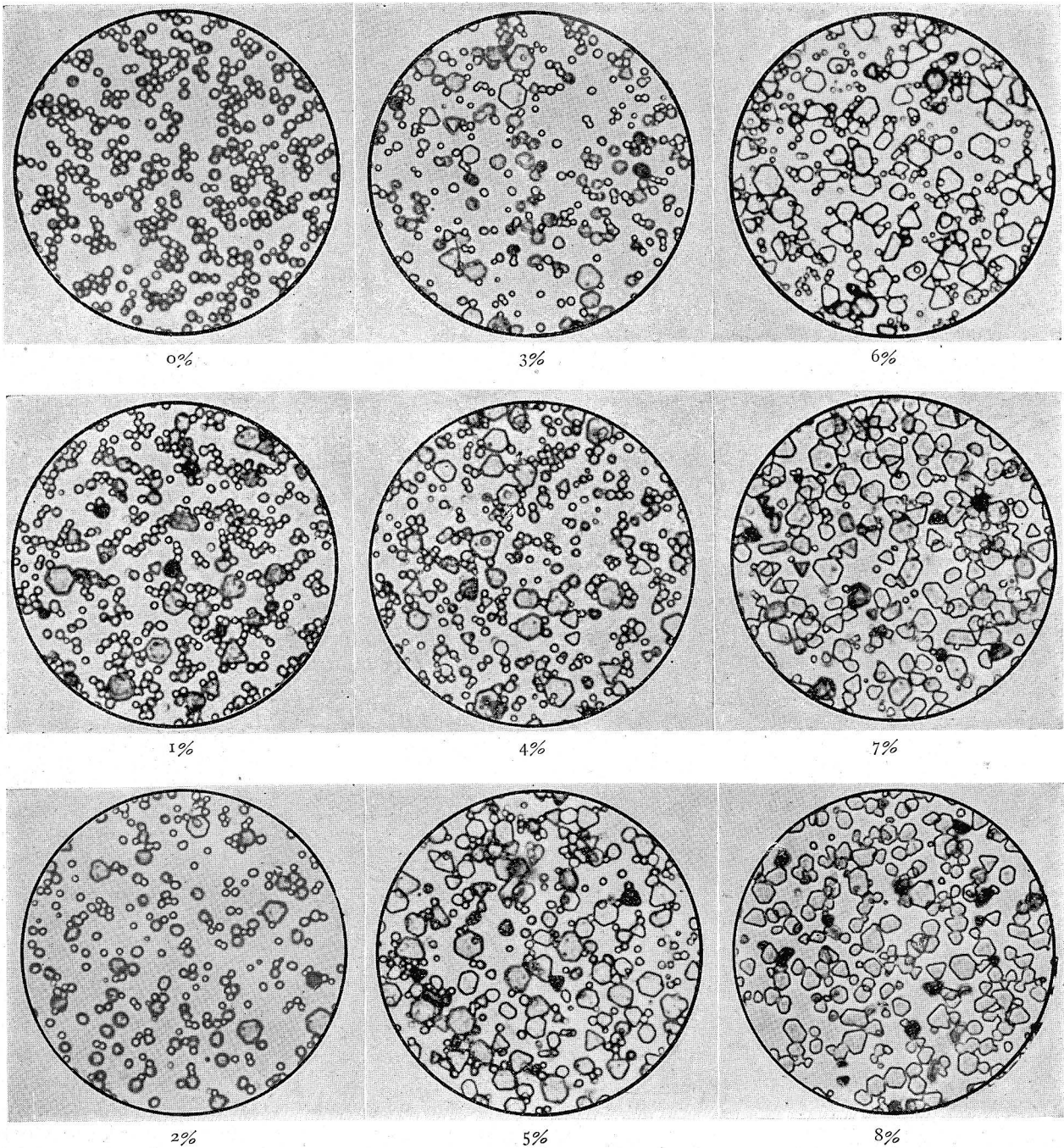
Die Verkleinerung der grössten Körner durch eine langsame Zufügung von Silbernitratlösung ist vielleicht darauf zurückzuführen, dass sich durch langsame Mischung verhältnismässig mehr (cAgJ)-dAgBr-Körner bilden und infolgedessen die durchschnittliche Grösse der Körner herabgeht.

Dem Emulsionär ist bekannt, dass die Eigenschaften der Emulsion je nach der Mischungsdauer sich ändern. Diese Ergebnisse erklären die Tatsache, dass ein Zusammenhang zwischen der

Mischungsdauer und der Eigenschaft der Emulsion besteht, da die Korngrössenverteilung bekanntlich mit den photographischen Eigenschaften in enger Beziehung steht.

Wir haben bisher nur die Grösse der grössten Körner beobachtet, die bei der ersten Digestion erreichbar ist. Nun ist die Grössenverteilung der Körner etwas anderes als die Grösse der einzelnen grössten Körner, wengleich die erstere mit der letzteren in Beziehung steht. Wenn die

(B) Mischdauer 270 Sek.



Keimwirkung und die Kristallisationsgeschwindigkeit aller Mutterkristalle bei der ersten Digestion ganz regelmässig auftreten, so bekommen wir nur eine Emulsion, welche im Laufe der Digestion sich aus ganz regelmässigen grösseren Korngruppe und ganz regelmässigen kleineren Korngruppen zusammensetzt und endlich nur aus ersteren besteht. Aber die Grössenverteilung bei den üblichen Emulsionen ist nicht so einfach, wie Abbildung 18 zeigt, sondern wir bekommen bezüglich der Grösse sehr verschiedene Körner, wiewgleich die ganze Emulsion extra momentan gefällt wird. Also ist die Verschiedenheit der

Korngrösse einerseits dem Unterschied in der Keimwirkung, andererseits der verschiedenen Kristallisationsgeschwindigkeit zwischen den verschiedenen Körnern zuzuschreiben. Diesem Verhältnis experimentell weiter nachzuforschen, ist aber beinahe unmöglich, eben so wie es kaum je gelingen wird, eine Emulsion von einer bestimmten Grössenverteilung herzustellen. Trotzdem ist es nicht ausgeschlossen, die Grössenverteilung nach Wunsch zu ändern, indem wir, wie es schon oft geschah, Emulsionen, die in verschiedenen Zeitdauern digeriert wurden, mischten oder die Silbernitratlösung bei der Fällung portionsweise zufügten. Zusammen-

Tabelle 10.

Korngrößenverteilung der Emulsionen, welche einen variierten Prozentsatz Jodsilber enthalten und mit verschiedener Mischungsdauer gefällt wurden.

Kornklasse	AgJ %									
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	
1	529.5	974.2	956.6	990.5	950.0	766.9	667.6	470.1	383.1	
2	445.8	24.7	38.3	4.2	19.4	9.1	93.6	291.1	298.4	
3	14.7		2.	1.1	12.2	22.5	75.4	105.6	201.8	
4			1.	2.1	2.	28.2	46.1	89.6	38.3	
5			1.	1.1	2.	16.9	29.3	55.7	50.4	
6					1.	15.8	23.7	37.8	16.1	
7					2.	14.6	30.7	10.0	12.1	
8					1.	10.1	15.4	10.0		
9					1.	11.3	8.4	2.0		
10					—	6.8	5.6			
11					2.	5.6	4.2			
12					2.	4.5				
13					1.	2.3				
14					1.	3.4				
durchschn. Grösse (μ^2)	0.519	0.317	0.329	0.316	0.412	0.716	0.818	0.902	0.855	

(Mischdauer 0.3 Sek.)

Kornklasse	AgJ %									
	0%	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	
1	576.1	716.5	726.1	630.3	700.7	65.5	648.2	238.2	234.3	
2	416.9	150.8	179.5	237.1	182.4	143.2	100.0	207.8	283.2	
3	7.0	54.5	75.0	84.5	41.3	121.2	100.0	194.3	264.0	
4		16.0	9.1	22.3	21.8	53.9	52.9	121.6	94.9	
5		4.3	4.5	5.9	19.4	49.0	42.4	94.6	59.4	
6		5.3	4.5	9.4	16.1	36.7	21.2	77.7	45.5	
7		3.2	—	5.9	10.3	15.9	23.5	43.9	12.2	
8		2.1	1.1	4.7	5.7	7.3	10.5	15.2	3.5	
9		2.1			2.3	6.1	1.2	6.8		
10						1.2				
durchschn. Grösse (μ^2)	0.494	0.489	0.489	0.588	0.589	0.845	0.762	1.338	1.096	

(Mischdauer 270 Sek.)

fassend ist zu sagen, dass die Größenverteilung einer jodsilberhaltigen Emulsion erstens vom Jodsilbergehalt und zweitens teilweise von der Art der Fällung sowie der Digestion bestimmt wird.

6. Die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion.

Die Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilberemulsion bei der ersten Digestion wurde schon vielfach zu erklären versucht. Nach der Reduktionstheorie, die zuerst von Eder aufgestellt und nachher von Lüppo-Cramer (Phot. Mitteil. 1909 S. 328.) aufgenommen wurde, wird die Empfindlichkeit der Bromsilberemulsion durch die

spurenweise Reduktion von Bromsilber bei der ersten Digestion unter Bildung von Reifungssilberkeimen erhöht. Nach Sheppard (Phot. J. 65 380. 1925) wird dieselbe durch die Bildung von Schwefelsilberkeimen erhöht, welche aus den in der Gelatine in Spuren enthaltenen organischen Schwefelverbindungen stammen. Die Art der Empfindlichkeitssteigerung, die von diesen Autoren mit den chemischen Vorgängen erklärt wurde, stehen zum Kornwachstum in keiner direkten Beziehung. Tatsächlich beobachten wir aber, dass die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion bei einer gewissen Digerierungsdauer parallel mit dem Kornwachstum verläuft. Dieses nun ist der einzige Vorgang, der ausser der Empfindlichkeitssteigerung experimentell einer Untersuchung zugänglich ist. Es ist hierbei wohl denkbar, dass das Kornwachstum auf irgend eine Weise mit der Reifung der Bromsilberkörner verknüpft sein könnte. Ausserdem lassen die Ergebnisse von Svedberg (Phot. Jour. 61 315. 1921.) und von Sheppard (Phot. J. 61 400. 1921) die eben erwähnte Beobachtung mit der Ursache der Reifung in Verbindung bringen. Denn der letztgenannte Autor hat den Zusammenhang zwischen Korngrösse und Kornempfindlichkeit in ausgezeichneter Weise bestätigt, dass nämlich die grösseren Körner innerhalb einer Emulsion empfindlicher sind als die kleinen, wie sich ergibt; wenn man die Kornempfindlichkeit statistisch beobachtet.

Nun fand sich in den letzten Paragraphen bestätigt, dass die Körner der jodsilberhaltigen Bromsilberemulsion bei der ersten Digestion wachsen, indem das Bromsilber die Keime, die aus jodsilberhaltigem Bromsilber bestehen, allmählich kristallisiert.

Lässt man chemische Veränderungen der Bromsilberkörner bei der ersten Digestion, zum Beispiel die spurweise Reduktion oder die Reagierung von Bromsilber mit organischer Schwefelverbindung, ausser Acht, so kann man bezüglich der Veränderung der Bromsilberkörner bei der ersten Digestion folgende zwei Vorgänge unterscheiden: (A) die Vermehrung der Korngrösse selbst, oder (B) die Vermehrung der Bromsilbermenge, die in einem Korn mit Jodsilber gemeinsam vorhanden ist, weil das Bromsilber sich bei der Digestion von reinen Bromsilberkörnern zu jodsilberhaltigen umwandelt.

Betreffs des Falls (A) hat Liesegang (Z. physik. Chem. 70 374. 1910; Z. wiss. Phot. 22 81. 1923.) bekanntlich schon angenommen, dass die Kornvergrösserung bei der ersten Digestion für die Empfindlichkeitssteigerung verantwortlich zu machen sei. Es ist aber wichtig, hierbei zu beachten, dass die erstere entweder direkt oder indirekt mit der letzteren verknüpft ist.

Um beurteilen zu können, ob die Empfindlich-

keitssteigerung bei der ersten Digestion wirklich von der Korngrösse selbst verursacht wird oder nicht, wurden die Empfindlichkeitssteigerung und die Veränderung der durchschnittlichen Korngrösse während der Zeit der Digestion beobachtet, indem der zweite Faktor mittels der Korngrössenverteilung

berechnet wurde. Die Mikrophotogramme der Bromsilberkörner bei verschiedener Zeitdauer sind in Abb. 19 dargestellt. Das Messungsergebnis der Korngrösse ist in Tabelle 11 angegeben und in Abb. 20 in Form einer Kurve ausgedrückt.

Abb. 19.

Mikrophotogramme von Bromsilberkörnern, welche in variierter Reifungsdauer digeriert wurden.

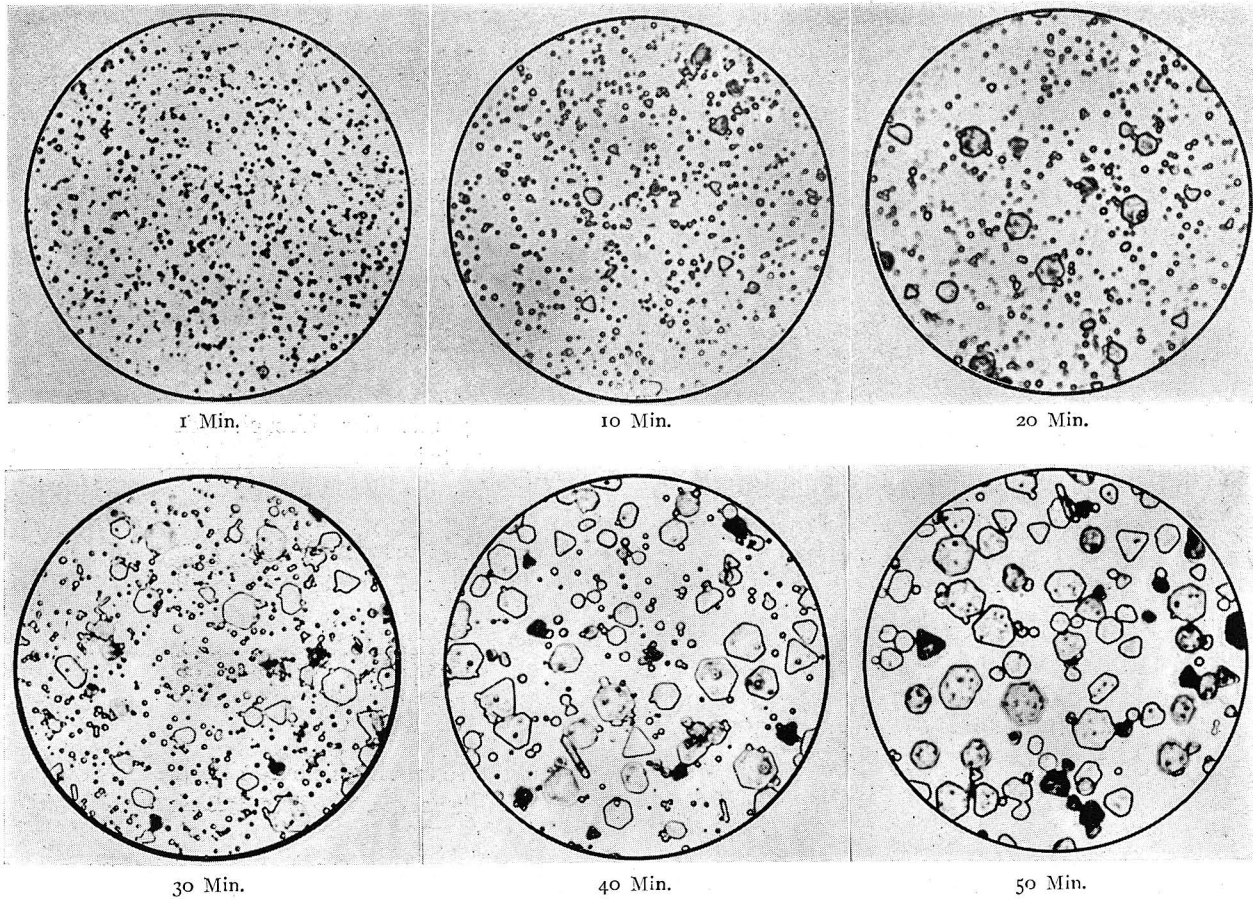


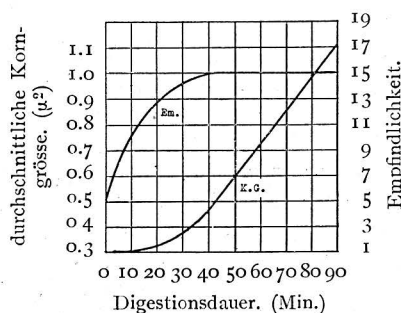
Tabelle 11.

Empfindlichkeit und durchschnittliche Korngrösse der Emulsionen, welche in variierter Reifungsdauer digeriert wurden.

Reifungsdauer (Min.)	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
durchschnittliche Grösse (μ^2)	0.300	0.308	0.319	0.358	0.448	0.601	0.720	0.857	0.980	1.109
Empfindlichkeit	5°	10°	13°	14°	15°	15°	15°	15°	15°	15°

Abb. 20.

Kurve, die das Ergebnis von Tabelle 11 darstellt.



Aus dieser Tabelle und Kurve ersieht man, dass die Empfindlichkeitssteigerung der Emulsion bei der ersten Digestion viel früher als das Anwachsen der Korngrösse das Maximum erreicht. Daraus folgt, dass die Reifung der Emulsion nicht direkt mit der Korngrösse zusammenhängt, sondern erstere nur mit der Erscheinung des Kornwachstums indirekt auf irgendeine Weise verknüpft ist.

Um nun zu erkennen, ob die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion von der Vereinigung der Körner, d. h. von der Vereinigung

von Bromsilber mit Jodsilber, abhängig sei, wurden die Veränderung der Empfindlichkeit und der Kornanzahl während des Digerierens beobachtet, indem die Kornanzahl mikroskopisch mittels eines Hömacytometers gemessen wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 12 wiedergegeben und in Abb. 21 dargestellt.

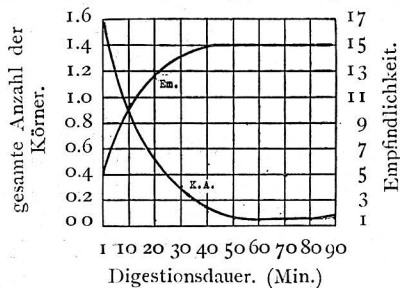
Tabelle 12.

Empfindlichkeit und Kornanzahl der Emulsionen, welche in variierter Reifungsdauer digeriert wurden.

Reifungsdauer (M.n.)	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
gesamte Anzahl der Körner in 10^{-14} Mol des Jodbromsilbers.	16.6	9.9	5.1	2.9	1.1	0.7	0.6	0.5	0.5	0.6
Empfindlichkeit	5°	10°	13°	14°	15°	15°	15°	15°	15°	15°

Abb. 21.

Kurve, die das in Tabelle 6 dargestellte Ergebnis wiedergibt.

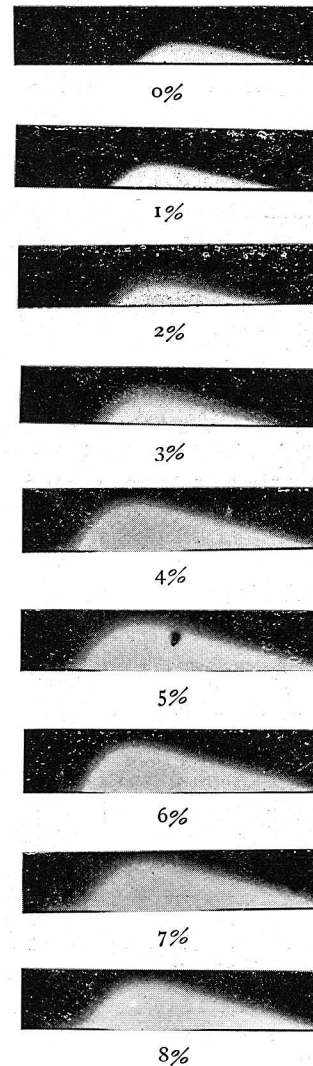


Aus Tabelle und Kurve ersieht man, dass die Empfindlichkeit der Emulsion im wesentlichen während derselben Reifungsdauer ihr Maximum gewinnt in der die Kornanzahl ihr Minimum erreicht. Da wir vorher schon gesehen haben, dass die jodsilberhaltigen Bromsilberteilchen bei der ersten Digestion auf Kosten der reinen Bromsilberteilchen allmählich wachsen, ist diesem Ergebnis zu entnehmen, dass die Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilberkörner mit der Einwirkung des Jodsilbers auf das Bromsilber in irgendeiner Weise in Beziehung steht. Ausserdem ist bekannt, dass die Farbe der jodsilberhaltigen Emulsion im Verlauf der Digestion allmählich ins Gelbliche übergeht. Diese Tatsache lässt es wohl denkbar erscheinen, dass der Aufbau der Bromsilberkörner bei Digestion durch den Einfluss der Jodsilberkeime einen besonderen Kristallaufbau annimmt, wonach das blaue Licht stark absorbiert wird. Zum Beispiel sehen wir auf Abbildung 22, dass die Empfindlichkeit mit dem Jodsilbergehalt zugleich allmählich bis zu etwa 4-5% zunimmt und die maximale Spektrenempfindlichkeit auch mit dem letzteren bis etwa zu 4-5% sich allmählich nach dem langwelligen Bezirk hin verschiebt.

Über das Verhältnis, in welchem das Bromsilber physikalisch oder chemisch zu dem Jodsilber steht, sind schon verschiedene Theorien aufgestellt

Abb. 22.

Spektrenempfindlichkeit der Emulsionen, welche variierte Prozent Jodsilber enthalten.



worden. (Schaum: B. J. Phot. 30 241, 1883. Bancroft: B. J. Phot. 57 630, 1910. Schleussner: Z. wiss. Phot. 21 105, 1921. Trivelli: Rec. Trav. Chim. 42 714, 1923. Wilsey: J. Franklin Inst. 179 141, 1915.) Wir wollen aber nicht weiter gehen als bis zu der Annahme, dass das Bromsilber durch den Einfluss von Jodsilber bei der ersten Digestion ein besonderes Kristall aufbaut, welches das blaue Licht verhältnismässig stark absorbiert.

Schliesslich ist zu bemerken, dass bezüglich des Vorganges der Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilberemulsionen der üblichen Theorie gefolgt wurde, wonach die Steigerung bei der ersten Digestion zu geschehen. Es ist aber noch eine Frage, ob die Empfindlichkeit in der Hauptsache während der ersten Digestion steigt oder ob es sich hier nur um eine Vorbereitung zu der Empfindlichkeitssteigerung handelt, welche in Wirklichkeit in den späteren Stadien stattfindet.

Allerdings können wir diese Frage nicht durch die Sensitometrie lösen, weil die Empfindlichkeit der Bromsilberemulsionen bei den üblichen Versuchen erst nach dem fertig abgeschlossenen Emulsionsbereitungsprozess bestimmt wird. Zur Beurteilung dieser Frage wurde der optische Schleier der Emulsionen beobachtet, welcher in den verschiedenen Stadien von Emulsionsbildung belichtet wurde, und zwar wurde die stark umgerührte Emulsion bei einem Licht von 60 Watt, 1 Meter 5 Minuten lang exponiert. Übrigens wurde die Empfindlichkeit auch zur Vergleichung gemessen. Das Ergebnis ist in Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13.

Optischer Schleier und Empfindlichkeit der in verschiedenen Stadien belichteten Emulsionen.

Exponierte	Empfindlichkeit	Schleier
gleich nach der Fällung.	15°	0.28
nach 10 Min. der ersten Digestion.	13°	0.28
nach 20 Min. der ersten Digestion.	12°	0.28
am Ende der ersten Digestion.	10°	0.28
nach Wiederschmelzung von der einmal abgekühlten ungewaschenen Emulsion.	?	2.76
am Anfang der zweiten Digestion.	?	3.72
am Ende der zweiten Digestion.	?	3.72

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Emulsionen, die während der Digestion stark belichtet wurden, keinen beträchtlichen Schleier geben, sondern erst nach der Abkühlung oder Waschung stark verschleiert werden, und dass die Empfindlichkeit umso stärker herabgesetzt wird, je später bei der ersten Digestion die Belichtung stattfindet. Hiernach ist anzunehmen, dass die Veränderung der Bromsilberkörner bei der ersten Digestion mit der Empfindlichkeitssteigerung in keiner direkten Beziehung steht, sondern erstere nur eine Vorbereitung für die letztere darstellt, welche in späteren Stadien vervollkommt wird. Die Herabsetzung der Empfindlichkeit durch die Belichtung steht wahrscheinlich mit der durch die Lichtwirkung verursachten Zerstörung der Kornoberfläche in Zusammenhang. Doch ist es erst möglich der Lösung dieses Problems näher zu kommen, nachdem die Art der Empfindlichkeitssteigerung erkannt und das Stadium, in welchem die Empfindlichkeit zunimmt, sicher bestimmt ist.

7. Der Einfluss der Gelatinesorte auf das Kornwachstum bei der ersten Digestion.

Es ist bekannt, dass sich die Empfindlichkeit

der Emulsion je nach der Gelatinesorte beträchtlich unterscheidet. Diesbezüglich ist die Schwefelsilbertheorie von Sheppard (Phot. Jour. 65 380 1925) bemerkenswert. Dieser Forscher verglich vier Emulsionen miteinander, die genau auf die gleiche Weise aber mit verschiedener Gelatine hergestellt worden sind, und fand, dass die Korngrößenverteilungen dieser vier Emulsionen praktisch identisch bleiben, die Empfindlichkeit jedoch einen grossen Unterschied im Verhältnis 1:9 aufweist. Auf Grund dieser Beobachtung schloss er, dass der Empfindlichkeitsunterschied dieser Emulsionen nicht der Verschiedenheit der physikalischen sondern der chemischen Eigenschaften der Gelatine zuzuschreiben ist.

Bevor wir uns der Untersuchung der chemischen Wirkung von Gelatine zuwenden, was in einem späteren Abschnitt geschehen soll, wird hier zunächst die physikalische Wirkung der Gelatine, d.h. der Einfluss der Gelatinesorten auf das Kornwachstum, beobachtet. Übrigens wurde die Empfindlichkeit der Emulsionen auch gemessen, welche mit der entsprechenden Gelatine hergestellt wurden.

Die Mikrophotogramme der Emulsionen, welche mit verschiedener Gelatine hergestellt wurden, sind in Abbildung 23 gezeigt; die Korngrößenverteilung und die Empfindlichkeit sind in Tabelle 14 angegeben.

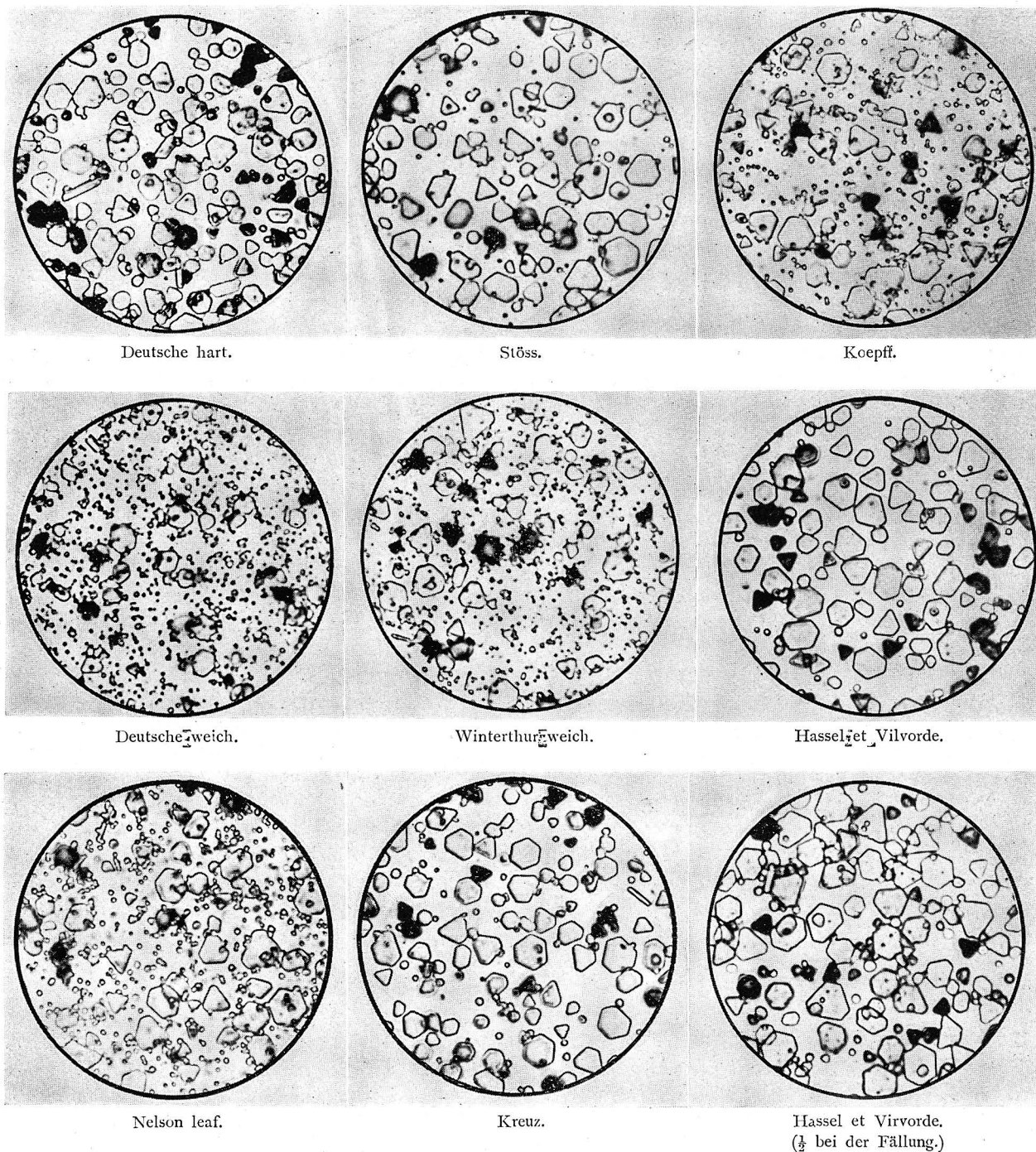
Tabelle 14.

Korngrößenverteilung und Empfindlichkeit der Emulsionen, welche mit verschiedener Gelatine hergestellt wurden.

Kornklasse	Deutsche hart	Deutsche weich	Nelson leaf	Stoess hart	Winterthur weich	Kreuz	Hassel & Vilvorde
1	313.2	926.2	840.1	487.6	894.2	393.4	272.3
2	198.1	26.1	37.6	110.5	24.2	158.2	167.5
3	164.2	18.5	21.8	102.9	23.2	162.6	157.1
4	92.5	12.9	14.8	49.5	10.1	74.7	89.0
5	71.7	7.4	21.8	59.0	11.1	72.5	70.7
6	49.1	3.7	11.8	45.7	8.1	48.4	62.8
7	39.6	3.7	10.9	55.2	8.1	35.2	68.1
8	26.4	0.9	13.6	40.0	11.1	28.6	47.1
9	18.9		8.9	11.4	4.0	11.0	26.3
10	9.4		3.9	9.5	3.0	4.4	10.5
11	7.5		5.9	9.5	3.0	4.4	13.1
12	7.5		4.0	5.7		6.6	10.5
13	1.9		1.0	7.6			2.6
14			2.0	3.8			2.6
15				1.9			
durchschnittliche Grösse (μ^2)	1.353	0.385	0.637	1.295	0.495	1.217	1.614
Empfindlichkeit	14°	12°	14°	14°	13°	15°	15°

Abb. 23.

Mikrophotogramme der Emulsionen, welche mit verschiedener Gelatine hergestellt wurden.



Aus der Abbildung sieht man, dass das Kornwachstum bei der ersten Digestion von den Gelatinesorten beträchtlich beeinflusst ist und weiterhin, dass die Gelatinesorten, bei denen ein besseres Kornwachstum nachweisbar ist, ohne Ausnahme empfindlichere Emulsionen erzeugen. Diesem Ergebnis zufolge ist anzunehmen, dass der Empfindlichkeitsunterschied der Emulsionen, welche in gleicher Weise aber mit verschiedener Gelatine hergestellt wurden, wenigstens zu einem Teil der Verschiedenheit der Korngrösse zuzuschreiben ist.

Da die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Korngrösse sich schon bestätigte, kann man sagen, dass die Gelatinesorte nicht nur chemisch sondern auch physikalisch die Bildung der Emulsionen beeinflusst.

Zur Beurteilung des Zusammenhangs zwischen den physikalischen Eigenschaften und der angeführten physikalischen Wirkung der Gelatinesorten wurden die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Gelatine auf folgende Weise untersucht: Die spezifische Viskosität wurde mittels

eines Ostwaldschen Viskosimeters bei 50°C gemessen, indem die Zeitdauer, die das Passieren von 5 ccm 10% iger Gelatinelösung verbrauchte, mit der des Wassers verglichen wurde. Für die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde eine Stück 10% ige Gelatinegallerte (5 × 5 × 2 mm), das in einem Eiskasten 10 Stunden stehen gelassen worden war, mittels eines Kupferdrahtes in Paraffinöl getränkt und langsam erwärmt. Die Temperatur, bei welcher das Stück schmilzt und sinkt, wurde als Schmelzpunkt der Gelatine bezeichnet. Die Goldzahl der Gelatine wurde gemäss dem Zsigmondy'schen Prozess mittels roter Goldsol in üblicher Weise gemessen. Die physikalischen Eigenschaften der Gelatine lassen sich allerdings nicht so leicht genau messen. Infolgedessen sind die durchschnittlichen Werte von 5–8 maligen Messungen in Tabelle 15 wiedergegeben.

Tabelle 15.

Physikalische Eigenschaften der verschiedenen Gelatine.

Gelatine-sorte	Schmelzp. der 10%igen Gallerte	Goldzahl	Spezif. Viskosität der 10%igen Lösung bei 50°C	durchschnittl. Korngrösse der Emulsion	Empfindlichkeit der Emulsion
Hassel et Virvorde	32.9°C	0.0027	14.3	1.614	15°
Deutsche hart 9479	32.8	—	13.4	1.353	14°
Deutsche weich 8640	—	—	16.3	0.385	12°
Koepff 330	31.5	0.0025	20.8	—	—
Kreuz 5036	33.0	0.0026	11.7	1.217	15°
Winterthur weich 8150	33.4	—	15.8	0.495	13°
Winterthur hart 8169	—	—	12.6	—	—
Nelson leaf 6446	32.8	—	24.6	0.637	14°
Stoess hart 4020	34.8	0.0028	17.8	1.295	14°
Coignet gelb	32.2	0.0027	—	—	—

Wenn man die Goldzahl auf dieser Tabelle mit der Korngrößenverteilung auf Tabelle 15 vergleicht, so ersieht man, dass sich der Einfluss der Goldzahl der Gelatine auf das Kornwachstum schwer beurteilen lässt, da der Unterschied der Goldzahlen hierfür nicht genügt. Es lässt sich ausserdem keine Parallelität zwischen dem Schmelzpunkt der Gelatine und der Korngrösse der Emulsionen nachweisen.

Wenn man dann die Viskosität mit der Korngrößenverteilung vergleicht, so ersieht man, dass die erste im wesentlichen parallel mit der zweiten verläuft, aber, dass übrigens diese Regelmässigkeit ausnahmsweise nur in der als weiche Sorte bezeichneten Gelatine nicht vorkommt.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, so weit der Verfasser auf Grund einiger Gelatine-

sorten zu urteilen vermag, dass das Kornwachstum der Emulsionen, welche in der gleichen Weise aber mit verschiedener Gelatine gefällt wurden, wenigstens teilweise der verschiedenen Viskosität der Gelatine und somit der Empfindlichkeit der Emulsion zuzuschreiben ist. Somit ist die Schlussfolgerung, die sich für den Verfasser aus seiner Untersuchung ergibt, eine andere als die von Sheppard. Es ist aber möglich, dass die Gelatinesorte, die der Verfasser zu seinem Versuch verwendete, nicht immer mit der von Sheppard verwandten identisch war. Jedenfalls ist es sehr schwer, allgemein einen Einfluss der Gelatinesorte auf die Empfindlichkeit der entsprechenden Emulsion experimentell festzustellen, weil die Gelatine nicht eine bestimmte chemische Verbindung, sondern nur ein technisches Produkt ist; das von animalischem Ursprung einfach ausgezogen wurde. Jedenfalls ist es einerseits bemerkenswert, dass das Kornwachstum bei der ersten Digestion und somit die Empfindlichkeit der Emulsion von der Gelatinesorte abhängig ist, und andererseits, dass die Empfindlichkeit durch eine Spur der in Gelatine enthaltenen Schwefelverbindungen erhöht wird.

(IV) Das Wachen der Emulsion.

1. Veränderung der Bromsilberkörner bei der Waschung von Emulsionen.

Die digerierte und abgekühlte Emulsion wird bekanntlich mit Wasser gewaschen, um die löslichen Bestandteile zu beseitigen. Soweit der Verfasser die einschlägige Literatur verfolgen konnte, fand er die Veränderung der Bromsilberkörner, welche bei der Waschung von Emulsionen stattfindet, nicht berücksichtigt. Es ist aber für eine Untersuchung, die sich mit der Entstehung von Bromsilberemulsionen beschäftigt, sehr wichtig, diese Veränderung der Körner beim Waschen eingehend zu erwägen. Nach den zahlreichen Versuchen von Lottermoser (z. B. eine neuere Arbeit von Lottermoser und Petersen: Z. physik. Chem. **133** 69, 1928.) adsorbieren die kolloiden Halogensilberpartikel bei der Fällung im Überschuss von Alkalihalogenid eine beträchtliche Menge von Halogenionen. Die Bromsilberkörner der üblichen Emulsionen sind aber meistens infolge des Digerierens nicht mehr kolloide sondern grobkristalline. Von diesem Gesichtspunkt aus ist es zweifelhaft, ob die Bromsilberkörner der Emulsion genau so wie die kolloiden Teilchen, die Lottermoser beobachtete, die Halogenionen adsorbieren. Aber nach der Untersuchung von Fajans und Beckerath (Z. physik. Chem. **97** 478 1921) sind die Kräfte auf der Oberfläche kolloider Teilchen und grösserer Kristalle derselben Substanz wesensgleich. Also ist es ohne weiteres klar, dass die Bromsilberkörner der digerierten Emulsion auch Halogenionen an-

der Oberfläche adsorbieren können. Nun ist anzunehmen, dass die Bromsilberkörner vor dem Waschen die Bromionen an der Oberfläche adsorbieren, weil die Emulsion beim üblichen Verfahren in Gegenwart von überschüssigem Bromkalium gefällt und digeriert wird.

Wenn diese Emulsion mit Wasser gewaschen wird, werden die adsorbierten Bromionen, die mit den Bromsilberkörnern nicht festverbunden sind, von der Kornoberfläche allmählich abgerieben. Auf diese Weise wird die Kornoberfläche in späterem Stadium des Waschens erneut, indem die frische Kornoberfläche in den Stand gesetzt wird, wieder fremde Ionen zu adsorbieren. Diese fremden Ionen, die neuerdings bei der Adsorption auftreten, sind auf jeden Fall die im Waschwasser enthaltenen. Nun wird allgemein beim üblichen Verfahren Leitungswasser oder Quellwasser zum Waschen der Emulsionen benutzt, da eine grosse Menge von Wasser dazu benötigt wird. Die in diesem Wasser enthaltenen Ionen, die als adsorbierende Ionen in Betracht kommen, sind natürlich die Chlorionen, weil in diesem Wasser bekanntlich ohne Ausnahme irgendeine Spur von Chloriden enthalten ist. Es ist also anzunehmen, dass die Bromsilberkörner in dem letzten Stadium des Waschens irgendeine Spur von Chlorionen adsorbieren. Wenn man diese Tatsache experimentell feststellen will, giesst man ein wenig von 0.0005 n Chlorkalium-Lösung zum frisch gefällten und vollständig gewaschenen Bromsilberniederschlag und schüttelt dieses Gemisch tüchtig. Man beobachtet dann, dass der koagulierte Bromsilberniederschlag durch die Adsorption von Chlorionen sofort zu milchartigen Kolloiden peptisiert wird. Oder man kann dieselbe Tatsache noch auf direktere Weise experimentell beobachten, indem man denselben Bromsilberniederschlag durch das Leitungswasser langsam peptisieren lässt.

Es ist hierauf zu bemerken, dass, wenn die Chlorionen vor den Bromionen oder gleichzeitig mit denselben adsorbiert werden könnten, wir keine so besondere Rücksicht auf die besprochene Veränderung der Körner beim Waschen zu nehmen brauchen, weil eine geringe Menge von Chlorionen infolge der Beimengung von Chlorspuren in Bromkalium in den Emulsionen gemischt auftritt und schon vor dem Waschen adsorbiert werden dürfte. Aber schon von Paneth (Physik. Z. **15** 924, 1914) wurde bewiesen, dass von einem Ionengitter nur solche Ionen relativ gut adsorbiert werden, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters schwer löslich ist. Es ist folglich anzunehmen, dass die Chlorionen erst nach der Beseitigung von Bromionen durch das Waschen der Emulsion adsorbiert werden, weil das Bromsilber weniger löslich als das Chlorsilber ist. Zusammenfassend ist es für die Untersuchung der

Entstehung von Bromsilberemulsionen durchaus notwendig zu berücksichtigen, dass die Bromsilberkörner beim Waschen der Emulsion die in Waschwasser enthaltenen Chlorionen absorbieren.

2. Der Einfluss der in Waschwasser enthaltenen Chlorionen auf die Empfindlichkeit der Emulsionen.

Falls die Bromsilberkörner, wie im letzten Paragraphen erwähnt, die Chlorionen beim Waschen der Emulsion adsorbieren, ist eine Entstehung von Chlorsilber an der Kornoberfläche möglich, weil die Chlorionen bekanntlich durch die Silberionen des Gitters adsorbiert werden, welche sich an der Oberfläche des Gitters befinden. Also müssen wir ausser der Entstehung des Chlorsilbers, wie sie in der letzten Arbeit (loc. cit.) dargelegt wurde, noch eine andere Entstehungsmöglichkeit desselben auf Grund des Waschens der Emulsion in Betracht ziehen. Um das Entstehen dieses Chlorsilbers beim Waschen nachzuweisen, ist es eigentlich erforderlich, analytisch festzustellen, erstens, dass eine Spur von Chlorsilber wirklich sich bei der Waschung an der Oberfläche der Bromsilberkörner bildet, zweitens, dass das entstandene Chlorsilber die Empfindlichkeit der Emulsion erhöht. Der Verfasser hat schon in der letzten Arbeit berichtet, dass die gewöhnliche Bromsilberemulsion analytisch keine Spur Chlorsilber aufweist. Es ist aber ohne weiteres klar, dass die analytische Beobachtung im Grunde nur die Anwesenheit aber nicht die absolute Abwesenheit eines Körpers nachweisen kann. Das Kodak-Laboratorium (Monthly Abstract Bull. 1931. p. 199.) bemerkt über die Chlorsilbertheorie des Verfassers, dass die Bromsilberemulsion kein Chlorsilber enthält. Der Verfasser wird im Interesse seiner weiteren Untersuchung sehr dankbar sein, wenn das Kodak-Laboratorium angeben würde, wie es seine Behauptung experimentell nachweisen kann. Wir können jedenfalls nicht nur auf Grund des analytischen Ergebnisses eine Entstehung von Chlorsilber sofort verneinen, weil der Gehalt der Bromsilberemulsion an Chlorsilber analytisch unzugänglich klein sein dürfte, auch wenn er vielleicht die Empfindlichkeit der Emulsion beträchtlich beeinflusst. Von diesem Standpunkt wurde direkt der Einfluss der Chlorionen in Waschwasser auf die Empfindlichkeit der Emulsionen mittels der folgenden Experimente studiert, und die Ergebnisse sind in Tabelle 17 wiedergegeben.

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass die Empfindlichkeit der Emulsion mit zunehmender Konzentration der in Waschwasser enthaltenen Chlorionen beträchtlich erhöht wird, bis die erstere bei einem gewissen Wert der Konzentration endlich ihr Maximum erreicht. Diesem Ergebnis und der oben besprochenen Schlussfolgerung nach ist an-

Tabelle 17.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welche mit Wasser gewaschen wurden, das in variierter Konzentration Chlorionen enthielt.

Waschwasser.	Empfindlichkeit.	Waschwasser.	Empfindlichkeit.
destilliertes Wasser	7°	0.004 n NaCl.	19°
0.00025 n NaCl.	15°	0.01 „	20°
0.0005 „	16°	0.02 „	20°
0.001 „	16°	0.04 „	20°
0.002 „	17°		

zunehmen, dass sich in der Tat durch die Adsorption von Chlorionen an der Oberfläche der Bromsilberkörner Chlorsilber bildet, und dass dieses es ist, welches die Empfindlichkeit der Emulsionen erhöht.

Aus demselben Ergebnis ist auch ersichtlich, dass die Emulsion, die mit destilliertem Wasser gewaschen wurde, schon eine gewisse Empfindlichkeit zeigt. Es ist hierbei deutlich, dass die Empfindlichkeit der Emulsion nicht allein aus dem beim Waschen entstandenen Chlorsilber sondern aus der eigenen Empfindlichkeit des Bromsilbers oder aus dem bei der Fällung entstandenen Chlorsilber stammt, wie in der letzten Arbeit erwiesen wurde. Wenn aber die mit destilliertem Wasser gewaschene Emulsion sofort nach dem Waschen etwa eine halbe Stunde in 0.01 n Bromkaliumlösung getränkt wird, so wird die Empfindlichkeit bedeutend herabgesetzt. Diesem Ergebnis nach ist anzunehmen, dass die Empfindlichkeit dieser Emulsion doch hauptsächlich auf dem Chlorsilber beruht. Allerdings lässt sich vermuten, dass das Chlorsilber, das beim Waschen der Emulsion sich bildete, nicht die gesamte Empfindlichkeit der Emulsion verursacht, sondern dass sein Wirkung nur in einer Empfindlichkeitserhöhung besteht. Ausser dem Ergebnis Tabelle 17 wurde festgestellt, dass die Chlorionen ihre Wirkung üben, nicht allein wenn die Emulsion mit chlorhaltigem Wasser gewaschen wird, sondern auch wenn die mit destilliertem oder Leitungswasser gewaschene Emulsion im chlorhaltigen Wasser (z. B. 0.01 n Kochsalzlösung) etwa eine halbe Stunde getränkt wird. Es wurde auch festgestellt, dass die Salzsäure, die Chlorkaliumlösung, die Chlorammoniumlösung oder die Chlorcalciumlösung genau so wie die Chlornatriumlösung wirkt, während die Wirkung der Chlorcalciumlösung etwas geringer als die der andern ist, und die Wirkung dieser Salzlösungen von der Temperatur im Bereich von 6°C–15°C nicht beträchtlich beeinflusst wird. Die Empfindlichkeit der Emulsion wird nicht nur durch die im Waschwasser enthaltenen Chlorionen sondern auch, wie in Tabelle 18 angegeben ist, durch die am Anfang der zweiten Digestion zugefügten Chlorionen bedeutend erhöht, deren Wirkung etwas

schwächer ist als die der ersteren.

Tabelle 18.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welchen am Anfang der zweiten Digestion variierte Mengen von Chlorkaliumlösung zugefügt wurden.

zugefügte KCl-Lösung. (1 n.)	Empfindlichkeit.	zugefügte KCl-Lösung. (1 n.)	Empfindlichkeit.
0.0 ccm	13°	1.2 ccm	15°
0.1	13°	1.5	16°
0.3	14°	1.8	16°
0.6	14°	2.1	16°
0.9	15°		

Kurz gesagt ist zu schliessen, dass die Empfindlichkeit der Bromsilberemulsion in hohem Mass vom Gehalt des Waschwassers an Chloriden abhängig ist. Daraus folgt, dass ein Grund für die Unregelmässigkeit der Empfindlichkeit der Emulsionen, welche doch nach einem bestimmten Rezept und aus denselben Materialien hergestellt wurden, dem verschiedenen Gehalt des Waschwassers an Chlorionen zuzuschreiben ist, welches bekanntlich je nach der Regenmenge oder nach dem Gehalt der Erde an Chloriden veränderlich ist.

3. Die Abhängigkeit der Wirkung der in Waschwasser enthaltenen Chlorionen vom Wesen der Emulsion.

Wie im letzten Abschnitt dargelegt wurde, hängt die Empfindlichkeit der Emulsion wesentlich von der ersten Digestion ab. Wir haben im letzten Paragraphen dieses Abschnittes festgestellt, dass die Empfindlichkeit der Emulsion beträchtlich durch die im Waschwasser enthaltenen Chlorionen beeinflusst wird. In der folgenden Untersuchung hat man daher den Einfluss der in Waschwasser enthaltenen Chlorionen auf die Emulsionen beobachtet, die mit variierter Zeitdauer digeriert wurden. Das Ergebnis ist in Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 19.

Einfluss der in Waschwasser enthaltenen Chlorionen auf die Empfindlichkeit der Emulsionen, welche mit variierter Zeitdauer digeriert wurden.

Digestionsdauer in Min.	Empfindlichkeit der Emulsion.	
	gewaschen mit destilliertem Wasser.	gewaschen mit 0.01 n Cl ⁻ Wasser.
1	5°	5°
5	9°	10°
10	10°	12°
15	12°	14°
20	13°	15°
30	14°	19°
40	15°	20°
50	15°	20°
60	15°	20°

Aus der Tabelle sehen wir, dass ein Einfluss der in Waschwasser enthaltenen Chlorionen auf die Empfindlichkeit der wenig digerierten Emulsion, welche, wie schon beobachtet wurde, keine kristallförmigen Bromsilberkörner enthält, überhaupt nicht zu beobachten ist, sondern der erstere nur betreffs der Empfindlichkeit der genügend digerierten Emulsion, welche mehrere kristallförmige Körner enthält, konstatiert wird. Es ist hierbei anzunehmen, dass die Wirkung der Chlorionen sich nicht auf die kolloiden sondern nur auf die kristallinisch ausgeprägten Bromsilberkörner erstreckt.

Durch dieses Ergebnis ist die bisher unerklärbare Erscheinung des Kornwachstums bei der ersten Digestion etwas verständlicher geworden, und zwar ist anzunehmen, dass die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion darin besteht, dass die bei der ersten Digestion stattfindende Kornvergrößerung die Wirkung der beim Waschen adsorbierten Chlorionen vorbereitet. Es ist jedoch nicht leicht, den Zusammenhang zwischen den gewachsenen Bromsilberkristallen und der Wirkung der adsorbierten Chlorionen zu klären. Einerseits ist denkbar, dass die gewachsenen Körner leichter als die kleineren die Chlorionen absorbieren, weil die gewachsenen, wie schon vorher erwähnt, das Jodsilber enthalten und jodsilberhaltiges Bromsilber, wie von Tchibishof (Ber. VIII. intern. Kongress. Phot. 1931 210) angenommen wurde, das grössere Adsorptionsvermögen besitzen dürfte. Andererseits ist auch denkbar, dass die Wirkung der schon adsorbierten Chlorionen auf die gewachsenen jodsilberhaltigen Körner eine grössere ist, weil diese Körner auf Grund der Jodsilberwirkung ein besonderes Kristall aufbauen, das das blaue Licht viel stärker als die reinen Körner absorbiert. Aber aus Tabelle 20 sehen wir, dass die Wirkung der Chlorionen nicht nur die jodsilberhaltigen sondern auch die reinen Bromsilberkörner betrifft, doch ist die Wirkung auf die letzteren bedeutend schwächer als auf die ersteren.

Tabelle 20.

Empfindlichkeit der reinen Bromsilberemulsionen, welche mit Chlornatriumlösung von variierter Konzentration gewaschen wurden.

Konz. der NaCl-Lösung.	Empfindlichkeit der Emulsion.	
	zweite Digestion 30'.	zweite Digestion 60'.
destilliertes Wasser.	9°	11°
0.00025 n	11°	13°
0.0005 "	12°	14°
0.001 "	13°	15°
0.002 "	13°	15°
0.004 "	13°	14°
0.01 "	12°	13°
0.02 "	11°	12°
0.04 "	9°	11°

Die Wirkung der Chlorionen scheint also einerseits von der Korngrösse beeinflusst, andererseits durch das im Korn enthaltene Jodsilber verstärkt zu werden. Zusammenfassend können wir schliessen, dass die höhere Empfindlichkeit auf Grund der vorhandenen Chlorionen einem besonderen Kristall zuzuschreiben ist.

4. Das Chlorsilber als ein Empfindlichkeitserhöher der Bromsilberemulsionen.

Wir haben angeführt, erstens, dass die Bromsilberkörner beim Waschen der Emulsion die im Waschwasser enthaltenen Chlorionen adsorbieren, welche mit den Silberionen an der Oberfläche der Körner das Chlorsilber bilden, und zweitens dass die Empfindlichkeit der mit chlorhaltigem Wasser gewaschenen Emulsionen beträchtlich höher ist. Diesen Ergebnissen nach ist anzunehmen, dass das Chlorsilber, welches sich beim Waschen bildete, als ein Empfindlichkeitserhöher der üblichen Emulsionen wirkt, weil das gewöhnliche Wasser immer eine Spur von Chlorid enthält. Weiter können wir uns vorstellen, dass das den gewaschenen Emulsionen absichtlich zugesetzte Chlorsilber die Empfindlichkeit genau so wie das beim Waschen sich bildende erhöhen muss. Dieser Überzeugung nach wurde das Chlorsilber auf folgende Weise den gewaschenen Emulsionen zugesetzt und die Zunahme der Empfindlichkeit beobachtet.

(A) Zufügung von Chlorsilber durch Fällung: bei der zweiten Digestion wurde das gleiche Volumen von 0.1 n Silbernitratlösung und 0.1 n Chlorkaliumlösung zugefügt und die Emulsion auf gewöhnliche Weise digeriert.

(B) Zufügung von Chlorsilberemulsion: bei der zweiten Digestion wurde Chlorsilberemulsion zugefügt, welche genau so wie die Grundemulsion hergestellt worden war, indem anstatt Jod- und Bromkaliumlösung 10.5 ccm von 1.0 n Chlorkaliumlösung verwendet, und die Emulsion ohne Digestion und Waschung sofort bis auf 100 ccm mit Wasser verdünnt wurde.

(C) Zufügung von ammoniakalischer Chlorsilberlösung: bei der zweiten Digestion wurde Chlorsilberlösung (0.1 n) in verdünntem Ammoniak zugefügt, welche durch Auflösung von 0.1 Mol Chlorsilberniederschlag in 1000 ccm verdünntem Ammoniak ($\times 2$) hergestellt worden war, indem man 100 ccm von 1.0 n Silbernitratlösung und 100 ccm 1.0 n Chlorkaliumlösung nacheinander zu 500 ccm konzentriertem Ammoniak (sp. Gew. 0.880) zusetzte und dann mit 300 ccm Wasser verdünnte.

Die Empfindlichkeit der Emulsionen, denen das Chlorsilber auf die besprochene Weise zugefügt und 60 Min. digeriert worden ist, wurde in Tabelle 21 wiedergegeben.

Tabelle 21.

Empfindlichkeit der Bromsilberemulsionen, denen das Chlorsilber in verschiedener Weise zugefügt wurde.

Vol. der zugefügten Lösung oder Emulsion.	AgCl (Mol %)	Empfindlichkeit der Emulsionen.		
		durch Fällung	mit AgCl Emulsion	mit amm. Lös.
0.0 ccm.	0.0	14°	13°	13°
0.1	0.1	14°	14°	14°
0.2	0.2	14°	04°	14°
0.3	0.3	15°	15°	15°
0.4	0.4	15°	16°	16°
0.5	0.5	16°	16°	17°
0.6	0.6	17°	17°	18°
0.7	0.7	17°	18°	19°
0.8	0.8	18°	18°	20°

Aus dieser Tabelle sieht man, dass die Empfindlichkeit der Emulsion durch den Zusatz von Chlorsilber, genau so wie die, die mit chlorreichem Wasser gewaschen wurde, bedeutend erhöht wird, wenngleich sich die Zufügungsprozesse unterscheiden.

Es ist hierbei erstens anzunehmen, dass die Empfindlichkeitssteigerung durch das Waschen mit chlorreichem Wasser ohne Zweifel der Bildung von Chlorsilber zuzuschreiben ist, und zweitens, dass das auf die besprochene Weise gebildete Chlorsilber als Empfindlichkeitserhöher wirkt. Ausserdem ist die bemerkenswerte Mitwirkung bei der Reifung der Bromsilberemulsion zu beachten, da wir auf die besprochene Weise ohne Schwierigkeiten eine hochempfindliche Emulsion herstellen können. Übrigens ist aus der Tabelle ersichtlich, dass die Empfindlichkeit durch den Zusatz von Chlorsilber viel grösser ist, als die durch Waschen mit chlorreichem Wasser. Es ist dies wahrscheinlich dem Unterschied in der Dicke der Chlorsilberschicht zuzuschreiben. Diese ist nämlich bei Zusatz von Chlorsilber nicht begrenzt während sie bei Adsorption eine Helmholtzsche Doppelschicht nicht überschreitet. Auf jeden Fall zeigen die angeführten Ergebnisse, dass die Lichtempfindlichkeit der hochempfindlichen Bromsilberemulsionen der Empfindlichkeit des Chlorsilbers zuzuschreiben ist. Nach der üblichen Theorie ist die Ordnung der Lichtempfindlichkeit von Halogensilber bei der Entstehung des Latentbildes $\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgJ}$, während die bei direkter Schwärzung $\text{AgCl} > \text{AgBr} > \text{AgJ}$ ist. Dieser Antagonismus wurde vielfach zu erklären versucht (Weiser: Colloidal Salts. 1928 p. 224.). Von der Chlorsilbertheorie des Verfassers aus betrachtet, könnte man sagen, dass die Ordnungen der Lichtempfindlichkeit wenigstens bei der Latentbildentstehung in hochempfindlichen Bromsilberemulsionen und bei der direkten Schwärzung im wesentlichen gleich sind. Eine Verallgemeinerung dieser Auf-

fassung, d.h. der Beweis, dass die Empfindlichkeitsanordnung bei der Latentbildentstehung in kolloiden Bromsilberemulsionen auch dieselbe ist, lässt sich ohne weitere Untersuchungen nicht erbringen. Aber der Verfasser glaubt, dass die Empfindlichkeit der kolloiden Bromsilberemulsionen auch dem Chlorsilber zuzuschreiben ist, weil eine Bildung von Chlorsilber bei der Fällung sowie beim Waschen des Bromsilbers theoretisch zu erschliessen ist.

5. Die Wirkung des Ammoniaks beim Waschen der Bromsilberemulsionen.

In Paragraph 1 dieses Abschnittes wurde behauptet, dass die von Bromsilberkörnern adsorbierten Bromionen durch die Waschung allmählich beseitigt und somit die in Waschwasser enthaltenen Chlorionen an der Kornoberfläche adsorbiert werden. Um diese Behauptung experimentell zu beweisen, wurde die Empfindlichkeit der Emulsionen beobachtet, die in variierten Zeitdauern gewaschen wurden. Das Ergebnis ist in Tabelle 22 angegeben.

Tabelle 22.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welche in variierten Zeitdauern gewaschen wurden.

Zeitdauer des Waschens	Empfindlichkeit der Emulsion.	Zeitdauer des Waschens	Empfindlichkeit der Emulsion.
0.5 Stunde	12°	3.0 Stunde	15°
1.0 "	13°	3.5 "	15°
1.5 "	14°	4.0 "	16° Schleier
2.0 "	15°	5.0 "	16° Schleier
2.5 "	15°		

Aus der Tabelle sieht man, dass die Empfindlichkeit der Emulsionen mit der Zeitdauer des Waschens in einem bestimmten Bereich allmählich zunimmt. Hiermit hätten wir tatsächlich eine Stütze für unsre dargelegte Auffassung weil, wie schon vorher bewiesen wurde, die Empfindlichkeit durch die Behandlung mit verdünnter Bromkaliumlösung stark herabgesetzt wird. Bei diesem Vorgang ist aber sehr bemerkenswert, dass diese Emulsion Ammoniak enthält, welches ein stark Bromsilber lösendes Mittel ist, und durch dessen Vorhandensein also die Beseitigung von adsorbierten Bromionen in hohem Grade beeinflusst wird. Zur Beurteilung der Wirkung des Ammoniaks beim Waschen wurde die Empfindlichkeit der Emulsionen zum Vergleich herangezogen, welche ohne Ammoniak digeriert, in variierten Zeitdauern gewaschen und dann ohne oder mit Ammoniak behandelt worden waren. Die Emulsionen wurden auf folgende Weise gefällt und dann 60 Minuten bei 50°C digeriert.

Gelatinelösung (12.5%) 20 ccm 1 n NH ₄ Br 10 " 1 n KJ 0.5 "	}	1 n AgNO ₃ 10 ccm	}	Gelatinelösung (12.5%) 20 ccm KBr 3.6 g.
--	---	------------------------------	---	---

Nachdem die Emulsionen in variierten Zeitdauern gewaschen worden waren, wurden sie 30 Minuten mit 200 fach verdünntem Ammoniak getränkt und dann zur Beseitigung des Ammoniaks nochmals 60 Minuten gewaschen. Das Ergebnis ist in Tabelle 23 wiedergegeben.

Tabelle 23.

Empfindlichkeit und maximale Schwärzung von Emulsionen, die ohne Ammoniak digeriert, in variierten Zeitdauern gewaschen und dann ohne oder mit Ammoniak behandelt wurden.

Zeitdauer des Waschens.	Empfindlichkeit.		maximale Schwärzung.	
	ohne Ammoniak behandelt	mit Ammoniak behandelt	ohne Ammoniak behandelt	mit Ammoniak behandelt
0.5 Stunde.	4°	12°	0.12	1.38
1.0	5°	13°	0.24	1.61
1.5	7°	14°	0.32	1.72
2.0	10°	14°	0.42	1.72
3.0	10°	15°	0.73	1.82
4.0	12°	15°	1.10	1.82
5.0	12°	15°	1.21	1.89
6.0	12°	15°	1.29	1.98
8.0	12°	15°	1.45	1.99

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass Empfindlichkeit und Schwärzung der Emulsionen, die kein Ammoniak enthalten, selbst bei 8 stündiger Waschung noch sehr niedrig bleiben, während diese bei Behandlung mit verdünntem Ammoniak beträchtlich erhöht werden. Hiernach muss das Ammoniak, welches in digerierter Emulsion enthalten ist, eine wichtige Rolle beim Waschen als Beseitiger der adsorbierten Bromionen spielen. Ausserdem ist bemerkenswert, dass die ohne Ammoniak digerierte Emulsion genau so hoch empfindlich ist, wie die mit Ammoniak digerierte. Es ist hierbei wie bei der Siedemethode nicht nötig, dass wir für die erste Digestion immer Ammoniak benutzen, sondern wir können auch eine konzentrierte Bromkaliumlösung als Lösungsmittel verwenden, zum Waschen der Emulsion aber darf man das Ammoniak durch Bromkaliumlösung nicht ersetzen.

Zusammenfassend ist vom Gesichtspunkt der Chlorsilbertheorie aus zu schliessen, dass das Ammoniak bei der Entstehung von Bromsilberemulsionen eine sehr wichtige Rolle spielt und zwar wird die Beseitigung der von Bromsilberkörnern adsorbierten Bromionen beim Waschen durch die Wirkung von Ammoniak gefördert, so dass die in Waschwasser enthaltenen Chlorionen an der Kornoberfläche adsorbiert werden.

(V) Die Wirkung des Schwefelsilbers.

In Abschnitt III, Paragraph 7 wurde der Einfluss von Gelatinesorten auf das Kornwachstum sowie auf die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion beobachtet und geschlossen, dass der Empfindlichkeitsunterschied der Emulsionen, welche in der gleichen Weise, aber mit verschiedener Gelatine hergestellt worden waren, wenigstens zu einem Teil auf den Unterschied der Korngrösse zurückzuführen ist. Andererseits ist aber, wie von Sheppard zuerst ausgeführt wurde, die Wirkung des Schwefelsilbers, das aus der in Gelatine spurweise enthaltenen Schwefelverbindung stammt, sehr bemerkenswert. Zunächst wurde die Empfindlichkeit der Emulsion beobachtet, welcher bei der Fällung verschiedene Mengen von Thiosinaminlösung zur Bromid-Gelatinelösung zugesetzt wurden. Das Ergebnis ist in Tabelle 24 wiedergegeben.

Tabelle 24.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welchen bei Fällung verschiedene Mengen von Thiosinaminlösung zugesetzt wurden.

zugesetzte Thiosinaminlösung. (0.001%)	Empfindlichkeit der Emulsion.
0.0	15°
0.1 ccm	16°
0.2 "	16°
0.3 "	17°
0.4 "	17°
0.5 "	19° Schleier
0.6 "	20° "
0.8 "	20° "
1.0 "	? "

Aus der Tabelle sehen wir, dass die Empfindlichkeit mit der zugesetzten Thiosinaminlösung parallel geht, bis die Emulsion endlich verschleiert wird. Die optimale Menge von Thiosinaminlösung (0.001%) für 10 Millimol Bromsilber scheint etwa 0.5 ccm zu sein. Aber die eigentliche optimale Menge muss selbstverständlich etwas mehr sein, da Spuren von einer Schwefelverbindung schon in der verwendeten Gelatine vorhanden sein sollten. Hiernach ist jedenfalls klar, dass irgend eine Spur von Schwefelsilber die Empfindlichkeit der Bromsilberkörner erhöht. Nach Sheppard (Kodak-Communication No. 241, Colloid Symposium Mono. 3 76. 1925) verursachen die Schwefelsilberflecke Ionendeformation im Bromsilbergitter, und somit wird die Photolyse des Bromsilbers durch die deformierten Ionen befördert. Nach Sheppard ist also die lichtempfindliche Substanz das Bromsilber selbst. Aber nach der Chlorsilbertheorie des Ver-

fassers könnte man sagen, dass die Photolyse des in den Bromsilberkörnern spurweise aufweisbaren Chlorsilbers durch das Schwefelsilber befördert wird. Es wurde aber die Abhängigkeit der Wirkung des Chlorsilbers von Schwefelsilber experimentell beobachtet und festgestellt, dass die Empfindlichkeitssteigerung durch zugesetztes Thiosinamin allgemein in der chlorsilberarmen Emulsion stattfindet, aber nicht in den Emulsionen, welche mit chlorreichem Wasser gewaschen wurden oder denen bei der zweiten Digestion Chlorsilber zugesetzt worden war, da die schwefelsilberreichen Emulsionen sehr leicht durch die Vermehrung des Chlorsilbers verschleiert werden. Diesem Ergebnis nach scheinen die Empfindlichkeitssteigerung sowie die Schleierbildung von dem Gehalt an Schwefelsilber und Chlorsilber abhängig zu sein. Die Abhängigkeit des Jodsilbers vom Schwefelsilber wurde auch untersucht, indem der Einfluss des zugesetzten Thiosinamins auf die Empfindlichkeit der Emulsionen welche kein Jodsilber enthalten, beobachtet und festgestellt wurde, dass die Empfindlichkeit der reinen Bromsilberemulsion vom Gehalt an Schwefelsilber unabhängig ist. Da wir schon den Einfluss des Schwefelsilbers auf die Empfindlichkeit der jodsilberhaltigen Bromsilberemulsionen festgestellt haben, ist zu schliessen, dass die Wirkung des Schwefelsilbers mit dem Jodsilber zusammenhängt. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde weiter die Beziehung zwischen dem Kornwachstum und der Wirkung des Schwefelsilbers untersucht, und zwar wurde die Empfindlichkeit der Emulsionen, denen eine variierte Menge von Thiosinaminlösung (0.001 %) zugefügt worden war, und die man in variierten Zeitdauern digeriert hatte, verglichen. Das Ergebnis ist in Tabelle 25 wiedergegeben.

Tabelle 25.

Empfindlichkeit der Emulsionen, denen variierte Mengen von Thiosinaminlösung zugesetzt und die in variierten Zeitdauern digeriert worden sind.

Zeitdauer der ersten Digestion.	Thiosinaminlösung. (0.001 %)	Empfindlichkeit der Emulsion.
1 Min.	0.2 ccm	8°
1	0.4 "	10°
1	0.8 "	11°
10	0.2 "	14°
10	0.4 "	15°
10	0.8 "	16°
20	0.2 "	17°
20	0.4 "	18°
20	0.8 "	20°

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Empfindlichkeitssteigerung durch das Schwefelsilber in irgend einer Beziehung mit dem Kornwachstum steht. Wenn man dieses Ergebnis mit der Sheppardschen Auffassung vergleicht, kann man

vermuten, dass die durch Schwefelsilber verursachte Ionendeformation allmählich mit dem Kornwachstum zunimmt und somit die Wirkung des Schwefelsilbers erhöht wird. Um diese Auffassung näher zu begründen, wurde die Empfindlichkeit der Emulsionen verglichen, denen zu Anfang der zweiten Digestion verschiedene Mengen von Thiosinaminlösung (0.001 %) zugesetzt wurden. Das Ergebnis ist in Tabelle 26 angegeben.

Tabelle 26.

Empfindlichkeit der Emulsionen, denen bei der zweiten Digestion variierte Mengen von Thiosinaminlösung zugesetzt wurden.

zugesetzte Thiosinaminlösung. (0.001 %)	Empfindlichkeit der Emulsion.
0.0 ccm	14°
0.1 "	15°
0.2 "	15°
0.3 "	15°
0.4 "	16°
0.5 "	17°
0.6 "	17°
0.8 "	18° Schleier.
1.0 "	19° Schleier.

Aus der Tabelle sieht man, dass die bei der zweiten Digestion zugefügte Thiosinaminlösung auch die Empfindlichkeit etwas erhöht. Hiernach ist anzunehmen, dass die Wirkung des Schwefelsilbers nicht nur von der Korngrösse sondern auch von der eigenen Menge abhängig ist. Übrigens wurde die Theorie der Reifungskeime experimentell geprüft, indem bei der Fällung der Emulsion die Bredigsche Silbersol (0.025 %) zur Bromammonium-Gelatinlösung zugesetzt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 27 angegeben.

Tabelle 27.

Empfindlichkeit der Emulsionen, denen eine variierte Menge von Silbersol zugefügt wurde.

zugefügte Silbersol. (0.025 %)		Silber : Halogensilber	Empfindlichkeit.
Verdünnung.	ccm.		
	0.0	0.0	15°
1:400	0.5	0.000018	15°
"	1.0	0.000035	15°
"	2.0	0.00007	15°
1:100	1.0	0.00014	15°
"	2.0	0.00028	15°
"	4.0	0.00056	14°
1:20	1.6	0.00112	14°
"	3.2	0.00224	14°

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass das kolloide Silber die Empfindlichkeit der Emulsion nicht vorteilhaft beeinflusst, sondern eine Spur von kolloidem Silber im Gegenteil die Emulsion unempfindlicher machen kann. Dieses Resultat

würde demnach die Reifungskeimtheorie nicht befriedigend bestätigen.

Es ist schon von mehreren Forschern festgestellt worden, dass die Empfindlichkeitskeime aus irgend einem andern fremden Körper als das Bromsilber selbst bestehen. Aus dem bisher Dargelegten ergibt sich, dass die Empfindlichkeitskeime wenigstens aus zwei Arten von fremden Körpern, d.h. aus Chlorsilber und Schwefelsilber bestehen.

(VI) Die zweite Digestion.

Die Empfindlichkeit der durch Waschen von sämtlichen löslichen Salzen befreiten Emulsion wird bekanntlich durch die zweite Digestion bedeutend erhöht. Es ist wohl denkbar, dass die Wirkung dieser Digestion nach dem Waschen sich von der vor dem Waschen unterscheidet, weil die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion infolge des Lösungsmittels von dem Kornwachstum begleitet ist, bei der zweiten aber praktisch unverändert bleibt. Zunächst wurde die Empfindlichkeitssteigerung der Emulsionen beobachtet, welche in variierten Zeitdauern vor sowie nach dem Waschen digeriert wurden. Das Ergebnis ist in Tabelle 28 wiedergegeben.

Tabelle 28.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welche in variierten Zeitdauern vor sowie nach dem Waschen digeriert wurden.

I. Digestion (Min.)	2. Digestion (Min.)						
	10	30	60	90	180	270	360
5	5°	5°	8°	9°	10°	11°	11°
10	7°	10°	10°	11°	12°	12°	13°
15	10°	12°	12°	13°	13°	14° ×	14° ×
20	12°	12°	13°	13°	14°	15° ×	15° ×
25	12°	13°	14°	14°	15°	16° ×	16° ×
30	13°	13°	14°	14°	15°	16° ×	17° ×
35	13°	13°	14°	14°	15°	16° ×	17° ×
40	13°	14°	15°	15°	16°	17° ×	17° ×
45	13°	14°	15°	15°	16°	17° ×	17° ×
60	13°	14°	15°	15°	16°	17° ×	17° ×

(× verschleierte Emulsion)

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass die Reifung der Emulsion lediglich von der ersten Digestion bewirkt wird und die durch die zweite Digestion erfolgte Reifung durchaus von der ersten Digestion abhängig ist, weil die Empfindlichkeit der Emulsionen, die nach dem Waschen gleich digeriert wurden, nach der ersten Digestion einen grossen Unterschied zeigt.

Übrigens beobachten wir eine optimale erste Digestionsdauer, während der die durch die zweite Digestion verursachte Empfindlichkeit ihr Maximum erreicht. Auf Grund dieses Ergebnisses können

wir sagen, dass die Bromsilberkörner durch die erste Digestion zunächst in eine für die zweite günstige Form gebracht werden, und die zweite Digestion nur eine vervollkommnende Wirkung auf die durch die erste Digestion erfolgte Entwicklung ausübt. Wenn man nun dieses Verhalten der Emulsion bei der zweiten Digestion vom Standpunkt der Chlorsilbertheorie aus betrachtet, so kann man annehmen, dass die Wirksamkeit des Chlorsilbers das sich beim Waschen bildete, durch die zweite Digestion erhöht wird. Zur Beurteilung der Wirkungsart der zweiten Digestion wurde zunächst die Empfindlichkeit der Emulsionen beobachtet, welchen nach dem Waschen und Schmelzen eine Bromkaliumlösung in variierten Menge zugesetzt worden war und die man in variierten Zeitdauern digeriert und dann nach dem Giessen gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen hatte. Das Ergebnis ist in Tabelle 29 angegeben.

Tabelle 29.

Empfindlichkeit der Emulsionen, denen bei der zweiten Digestion eine variierte Menge von Bromkaliumlösung zugefügt worden war.

Bromkaliumlösung (i n.)	Digestionsdauer.	Empfindlichkeit.
0.0 ccm	1 Min.	13°
0.1 "	1 "	13°
0.3 "	1 "	12°
0.0 "	30 "	15°
0.1 "	30 "	14°
0.3 "	30 "	14°
0.0 "	60 "	16°
0.1 "	60 "	15°
0.3 "	60 "	15°

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass die Empfindlichkeit durch die Zufügung der Bromkaliumlösung etwas herabgesetzt wird, während die Wirkung der Digestion trotzdem mit zunehmender Zeitdauer steigt. Dazwischen finden wir, dass diese Verminderung der Empfindlichkeit viel geringer ist, als die der Empfindlichkeit von Emulsionen, welche nach dem Waschen und vor dem Schmelzen mit Bromkaliumlösung behandelt wurden. Dann wurden die Platten, die mit der nach dem Waschen 60 Minuten lang digerierten Emulsion begossen worden waren, in variierten Zeitdauern in 0.01 n Bromkaliumlösung gebadet und gründlich gewaschen. Die Empfindlichkeit dieser Platten war jedoch nicht beträchtlich herabgesetzt. Man muss danach annehmen, dass die Verbindungskraft der beim Waschen adsorbierten Chlorionen noch nicht fest ist, sondern erst durch die Erwärmung beim Schmelzen oder bei der zweiten Digestion allmählich eine grössere wird. Mit anderen Worten, die adsorbierten

Chlorionen verbinden sich durch die Erwärmung chemisch mit den an der Kornoberfläche befindlichen Silberionen, wodurch das entstandene Chlorsilber allmählich durch die Digestion mit dem Bromsilberkörper ein besonderes Kristallgitter bildet, was die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilber-Bromsilbersystems dadurch erhöht. Hierauf ist weiter zu überlegen, was mit den Kaliumionen geschieht, welche durch die adsorbierten Chlorionen angezogen werden und die Helmholtzsche Doppelschicht bilden.

Um zu erkennen, ob sich die Kaliumionen bei der zweiten Digestion von den Chlorionen chemisch abspalten können, wurde die Veränderung des PH-Wertes der Emulsion bei der zweiten Digestion beobachtet, da durch die Einwirkung von befreitem Kalium auf Wasser die Bildung von Kaliumhydroxyd zu erwarten ist. Es war jedoch unmöglich experimentell eine regelmässige Veränderung festzustellen. Deshalb ist es notwendig, durch irgendeine weitere Untersuchung nachzuweisen, entweder dass die Kaliumionen sich chemisch abspalten oder, dass das Chlorkalium sich ohne Zersetzung mit dem Bromsilbergitter verbindet und zwar irgendeine Doppelverbindung mit ihm bildet.

Um das Verhalten des Chlorsilbers bei der zweiten Digestion zu untersuchen, wurde ferner die Empfindlichkeit der Emulsionen beobachtet, denen eine variierte Menge von Chlorsilber mittels des besprochenen Fällungsverfahrens zugesetzt worden war und die man in variierten Zeitdauern digeriert hatte. Das Ergebnis ist in Tabelle 30 angegeben.

Tabelle 30.

Empfindlichkeit der Emulsionen, welche in Gegenwart einer variierten Menge Chlorsilbers und in variierten Zeitdauern nach dem Waschen digeriert wurden.

zugesetzte Volumen		Empfindlichkeit der Emulsion.			
0.1 n KCl	0.1 n AgNO ₃	zweite Digestion 1'50°C.	30'50°C.	60'50°C.	90'50°C.
0.0 ccm	0.0 ccm	13°	15°	16°	18°
0.1 "	0.1 "	"	"	"	"
0.2 "	0.2 "	"	"	17°	19°
0.3 "	0.3 "	"	"	19°	20°
0.4 "	0.4 "	"	"	20°	21°
0.5 "	0.5 "	"	16°	21°	" ×
0.6 "	0.6 "	"	"	" ×	" ×
0.8 "	0.8 "	"	17°	" ×	" ×
1.0 "	1.0 "	"	"	" ×	" ×

(× verschleierte Emulsion.)

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Empfindlichkeit der Emulsionen, die vor dem Waschen gleich digeriert wurden und somit dieselbe Korngrößenverteilung besitzen, von der zweiten

Digestionsdauer sowie von der Menge des zugesetzten Chlorsilbers abhängig ist. Diesem Ergebnis nach ist anzunehmen, dass die Empfindlichkeit eines Bromsilberkornes durch die Funktion der Digestion sowie der Chlorsilbermenge erhöht wird, und zwar wird der Mischungszustand zwischen dem Bromsilberkörper und dem Chlorsilber sowie die Grösse des Chlorsilbers wahrscheinlich dadurch verändert. Aus der Tabelle sehen wir ausserdem, dass etwa 0.5 Molprozent Chlorsilber für die maximale Empfindlichkeit benötigt wird. Vergleicht man aber den benötigten Molprozentsatz des Chlorsilbers mit dem des Adsorbates, wie er in den üblichen Adsorptionsercheinungen sich allgemein findet, so erkennt man, dass der erstere um vieles zu hoch ist. Es ist dies aber kein Wunder, wenn man bedenkt, dass der grössere Teil des zugesetzten Chlorsilbers frei in der Gelatineschicht bleibt, während nur ein kleiner Teil wirklich in die Kornoberfläche gelangt.

Zusammenfassend können wir den Vorgang bei der zweiten Digestion betreffs der üblichen Bromsilberemulsionen vom Gesichtspunkt der Chlorsilbertheorie aus dadurch erklären, dass die beim Waschen adsorbierten Chlorionen erstens durch die Erwärmung bei der zweiten Digestion Chlorsilber oder eine Doppelverbindung von Chlorsilber bilden und zweitens, dass das so entstandene Chlorsilber durch die weitere Erwärmung in einen Zustand gewandelt wird, in welchem die Empfindlichkeit der Bromsilberkörner eine höhere ist, wo aber die durch die zweite Digestion erzielbare Empfindlichkeit eines Bromsilberkornes von dem eigenen Kristallaufbau sowie vom Chlorgehalt des Waschwassers abhängig ist.

(VII) Über einige wichtige Eigenschaften der Bromsilberemulsion.

1. Die Schwärzungskurve.

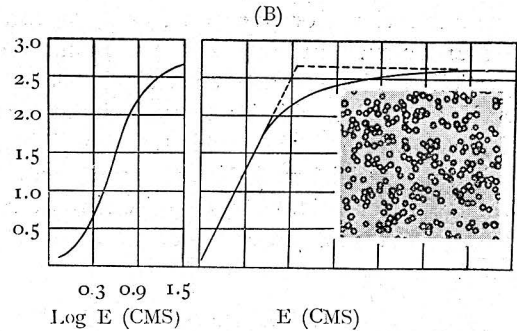
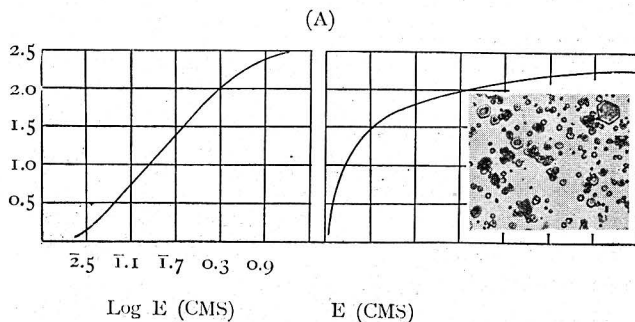
In den vorhergehenden Abschnitten haben wir die Entstehung der Bromsilberemulsionen hauptsächlich vom Standpunkt der Kornempfindlichkeit betrachtet. Das Hauptgewicht bei den Bromsilberemulsionen ist aber darauf zu legen, den Schwärzungskurven die richtige Form zu geben. Infolgedessen haben wir zuletzt noch die Entstehung der Schwärzungskurve zu betrachten, wobei es sich um ein Problem handelt, das nicht nur technisch sondern auch theoretisch sehr wichtig ist. Es gibt bekanntlich schon mehrere Theorien über die Entstehung der Schwärzungskurve, doch ist man von einer endgültigen Lösung dieses Problems noch sehr weit entfernt, weil die Entstehung der Schwärzungskurve von den verwickelten Wirkungen des Lichtes sowie des Entwicklers auf die Bromsilberkörner abhängt, die selbst wieder verschiedene Kornempfindlichkeit besitzen.

Der Verfasser unterfährt sich natürlich nicht, unter so schweren Bedingungen alles erklären zu wollen, sondern er beabsichtigt nur, in dem ihm leicht zugänglichen Bereich, wenigstens den Anteil der Entstehung zu betrachten, der für die Emulsionsindustrie irgendeine Bedeutung erlangen könnte.

Nun stellte Mees (Jour. Franklin Inst. **179** 141, 1915.) die Behauptung auf, dass die Form der Schwärzungskurve hauptsächlich von der Grössenverteilung der Bromsilberkörner innerhalb einer Emulsion abhängig sei. Slade und Higson (Phot. Jour. **59** 260, 1915.) bestätigten diese Beobachtung nochmals experimentell. Svedberg (Z. wiss. Phot. **20** 36, 1920.) und Sheppard (Jour. Franklin Inst. **200** 51, 1925.) zeigten, dass die grösseren Körner innerhalb einer gewissen Emulsion statistisch empfindlicher als die kleineren sind. Diesen bekannten Ergebnissen nach ist es ohne weiteres klar, dass die Form der Schwärzungskurve hauptsächlich von der Kornempfindlichkeitsverteilung der Bromsilberkörner innerhalb einer Emulsion abhängig ist, wir haben folglich zur Erklärung der Schwärzungskurve den Zusammenhang zwischen Kurve und Kornempfindlichkeit zu betrachten. Bei mehreren Theorien betreffs der Schwärzungskurve ist direkt die logarithmische Schwärzungskurve behandelt, die eigentlich nur dazu konstruiert ist, um die in der Praxis benötigten Beziehungen der Platte zweckmässig auszudrücken. Es ist aber für die Betrachtung der Entstehung von Schwärzungskurven viel wichtiger, zunächst die nichtlogarithmische Schwärzungskurve zu behandeln, weil diese Kurve den Zusammenhang zwischen der eingestrahelten Lichtmenge und dem Lichteffect d. h. der Schwärzung des Negativs deutlicher erkennen lässt. In Abbildung 24 wurden die nichtlogarithmischen sowie logarithmischen Kurven von zwei Emulsionssorten und die entsprechenden Photomikrogramme der Bromsilberemulsionen dargestellt, von denen die eine besonders gleichmässige und die andere besonders ungleichmässige Körner enthält.

Abb. 24.

Mikrophotogramme der Bromsilberkörner und die entsprechende nicht-logarithmische sowie logarithmische Schwärzungskurve.



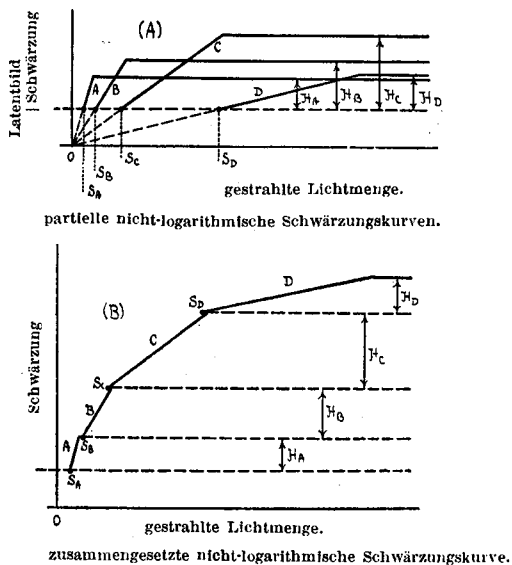
Wenn man diese Kurven und Photomikrogramme der zwei Emulsionen vergleicht, ersieht man erstens, dass die logarithmische Kurve der gleichmässigen Emulsion viel härter sowie gekrümmter ist als die der ungleichmässigen und zweitens, dass die nicht-logarithmische Kurve der gleichmässigen Emulsion unterhalb einer gewissen Belichtung beinahe geradlinig ist, während die der ungleichmässigen sich stark nach unten krümmt. Wir können hierbei annehmen, dass die Schwärzung der gleichmässigen Emulsion unterhalb einer gewissen Belichtung wesentlich mit der in die Bromsilberplatte eingestrahelten Lichtmenge parallel geht und dass die Hauptursache der Krümmung der nicht-logarithmischen Schwärzungskurve auf die Ungleichmässigkeit der Bromsilberkörner zurückzuführen ist. Ausserdem ist hierbei zu bemerken, dass die Krümmung dieser beiden Kurven bei den Lichtern dem zuzuschreiben ist, dass erstens der Lichteffect infolge einer beschränkten Emulsionsschichtdicke oberhalb einer gewissen Belichtung nicht mehr parallel mit der eingestrahelten Lichtmenge verläuft und zweitens, dass die Lichtverluste wegen Durchgangs an Lichtern beträchtlich gross sind.

Nun ist der Hauptteil der logarithmischen Schwärzungskurve bei der gewöhnlichen Platte bekanntlich geradlinig. Wenn man diese Kurve zur nicht-logarithmischen Kurve umzeichnet, bekommt man natürlich eine nach unten gekrümmte Kurve. Man kann daher die Entstehung des Hauptteils der Schwärzungskurve auf Grund des vorher dargelegten Schlussresultats auf folgende Weise erklären. Einfachheitshalber machen wir die Voraussetzung, erstens dass die wegen Durchgangs von Lichtern vorhandenen Lichtverluste vernachlässigt werden und zweitens, dass die Emulsion aus vier Korngruppen (A, B, C, D) von Bromsilberkörnern besteht, deren Körner innerhalb der einzelnen Gruppe gleichmässig empfindlich sind, während die der verschiedenen Gruppen sich voneinander betreffs ihrer Empfindlichkeit unterscheiden. Wenn man diese Platte unter einem Graukeil belichtet, entwickelt und als Kurve darstellt, bekommt man eine nicht-logarithmische Schwärzungskurve, die im Grunde eine aus vier partiellen Kurven bestehende Kurve ist, die durch

die genannten vier Korngruppen hervorgebracht wird. Der Schwellenwert und die Neigung dieser vier partiellen Kurven müssen sich je nach der eigenen Kornempfindlichkeit unterscheiden, während jede Kurve, wie schon erwähnt, geradlinig ist. Von diesem Gesichtspunkt aus kann man die Entstehung einer nicht-logarithmischen Schwärzungskurve auf folgende Weise schematisch darstellen.

Abb. 25.

Schematische Darstellung der Entstehung einer nicht-logarithmischen Schwärzungskurve.



In der Abb. 25 (A) zeigen A, B, C, D die nicht-logarithmischen Kurven, die Lichtmengen S_A, S_B, S_C, S_D ergeben die entsprechenden Schwellenwerte von vier partiellen Emulsionen d. h. von vier Korngruppen. Die Höhe jeder Kurve hängt von dem betreffenden Korngehalt pro Flächeneinheit der Platte ab.

In Abb. 25 (B) ist die ganze nicht-logarithmische Kurve dargestellt, die sich aus vier partiellen Kurven zusammensetzt. Wenn man diese nicht-logarithmische Kurve in die logarithmische Kurve umzeichnet, so entsteht eine geradlinige Kurve wie in Abb. 24 (A) gesehen wurde.

Aus dieser schematischen Darstellung ersieht man gleich, dass die Form der gewöhnlichen Schwärzungskurve von der Kornempfindlichkeitsverteilung abhängig ist. Man kann zum wenigsten sagen, dass die Entstehung der Schwärzungskurve, wie früher erklärt wurde, keineswegs nur auf die Verluste an eingestrahelter Lichtmenge zurückzuführen sei, sondern von der Technik der Emulsionsherstellung abhängig ist. Wenn man den Zusammenhang zwischen der nicht-logarithmischen und der logarithmischen Schwärzungskurve auf Abb. 25 betrachtet, so lässt sich wohl ein Mittel finden, die letztere möglichst geradlinig abzuändern. Falls es uns möglich ist, eine betreffs ihrer

Empfindlichkeit gleichmässige Korngruppe von beliebiger Empfindlichkeit herzustellen, so kann man auf Grund der bisherigen Resultate durch Mischung mehrerer Korngruppen in geeignetem Verhältnis eine ideale Emulsion zusammensetzen, die eine durchaus geradlinige Schwärzungskurve gibt. Die Erfahrung aber zeigt, dass es beinahe unmöglich ist, tatsächlich eine solche Korngruppe zu verfertigen. Infolgedessen können wir unsre bisherigen Erkenntnisse nicht völlig in der Technik ausnutzen. Doch ist es nicht unmöglich, nach dem aufgestellten Prinzip die technischen Erfordernisse teilweise zu befriedigen. Falls z. B. die logarithmische Schwärzungskurve des Schattens nach oben stark gekrümmt ist, lässt sich wissen, dass die nicht-logarithmische Kurve des Schattens infolge des Mangels gereifter hochempfindlicher Körner verhältnismässig geradlinig ist. Wir können in diesem Fall durch eine passende Vermehrung der besonders hochempfindlichen Körner die nicht-logarithmische Kurve nach unten krümmen und somit die logarithmische Kurve verhältnismässig geradlinig abändern. Falls die Schwärzungskurve des Lichters sich nach unten stark krümmt, kann man nach demselben Prinzip durch Vermehrung der ungerreifen Körner die logarithmische Schwärzungskurve des Lichters geradlinig abändern.

Die Form der Schwärzungskurve lässt sich aber durch die Digestion einer einzelnen Emulsion sehr schwer abändern, weil das durch Ostwaldreifung erfolgte Kornwachstum bei der Digestion bekanntlich nur auf Kosten der kleineren Körner geschieht. Infolgedessen ist dazu eine Mischung verschiedener Emulsionen oder die Fällung von frischem Bromsilber im Laufe der Digestion erforderlich. Als ein Beispiel für die Abänderung einer Schwärzungskurve nach dem angeführten Prinzip wurden die Empfindlichkeit und die Schwärzungskurve der gewöhnlichen Grundemulsion mit der der Emulsion verglichen, welcher zur Fällung des Bromsilbers am Anfang der Digestion nur 8 ccm und dann am Ende der Digestion 2 ccm von Silbernitratlösung zugefügt worden war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 und in Abbildung 26 wiedergegeben.

Aus Tabelle und Abbildung ersehen wir, dass nicht nur die Empfindlichkeit sondern auch die Schwärzung durch die Fällung von frischem Bromsilber im Laufe der Digestion bedeutend erhöht wird. Die Abänderung der Schwärzungskurve durch Zufügung von 20% ungeriefer separat gefällter Emulsion wurde auch geprüft. Die Form dieser Kurve war jedoch wenig geändert. Wahrscheinlich ist die Beschaffenheit der Körner in dem Fall, wo frisches Bromsilber in Gegenwart von angewachsenen Körnern gefällt wurde, irgendwie eine andere als bei Zusatz von separat gefällter

kolloider Emulsion.

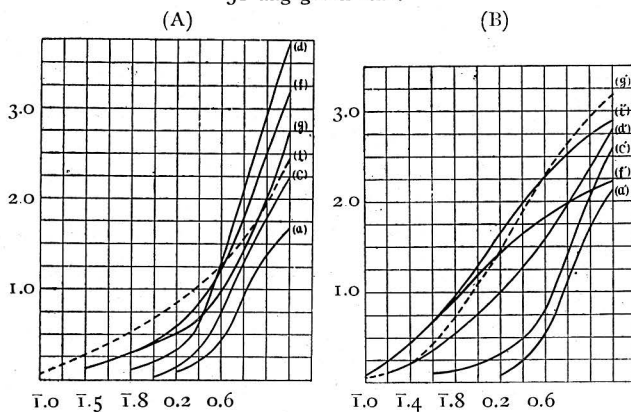
Tabelle 31.

Empfindlichkeit von Emulsionen, die auf einmal oder in zwei Stadien gefällt wurden.

Molprozent des Jodsilbers.	Zeitdauer der ersten Digestion.	Empfindlichkeit.	
		10 ccm Silberlösung auf einmal.	2 ccm Silberlösung am Ende der Digestion.
0	10 Min.	10° (a)	10° (a')
0	20 "	11° (b)	11° (b')
0	30 "	11° (c)	11° (c')
3	10 "	11° (d)	15° (d')
3	20 "	12° (e)	17° (e')
3	30 "	14° (f)	20° (f')
5	10 "	12° (g)	16° (g')
5	20 "	14° (h)	17° (h')
5	30 "	15° (i)	20° (i')

Abb. 26.

Schwärzungskurve der Emulsionen, die auf Tabelle 31 angegeben sind.



scheint die Empfindlichkeit der hochempfindlichen Bromsilberkörner vielmehr der Wirksamkeit des in den Bromsilberkörnern spurweise enthaltenen Chlorsilbers zuzuschreiben zu sein, als der des Bromsilbers selbst. Dann ist die Frage, warum die maximale spektrale Empfindlichkeit nicht im Absorptionsband des Chlorsilbers erscheint. Wenn man die Farbenveränderung der Emulsion im Laufe der Digestion betrachtet, so sieht man, dass sich die jodsilberhaltige Bromsilberemulsion im Verlauf der Digestion allmählich ins Gelbliche wandelt, während die Farbe der reinen Bromsilberemulsion sich nicht beträchtlich ändert. Also ist die Farbenveränderung bei der Digestion des Bromsilbers dem Jodsilber zuzuschreiben. Aus demselben Grund können wir annehmen, dass die Farbe des Chlorsilbers, d. h. das Absorptionsband des in den Bromsilberkörnern enthaltenen Chlorsilbers durch das Bromsilber, welches sich bei der Digestion durch das Jodsilber schon gelblich färbte, stark beeinflusst wird.

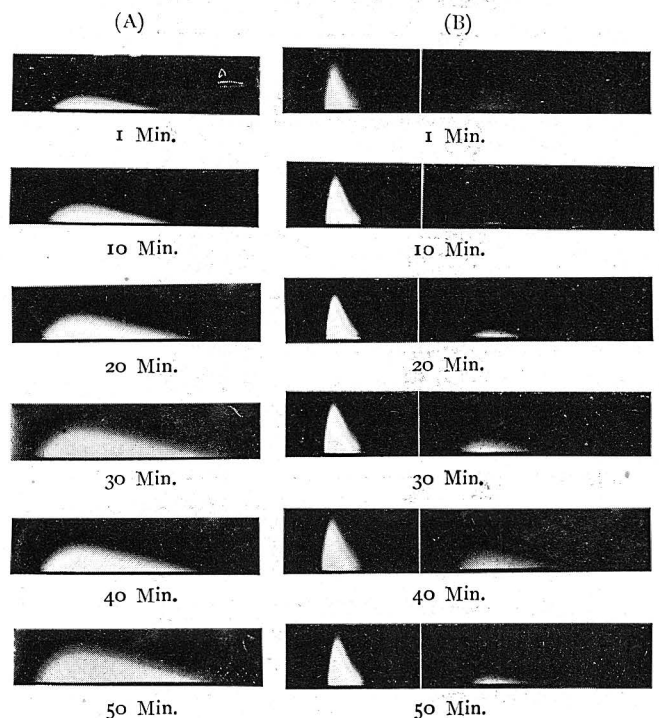
Mit anderen Worten können wir sagen, dass die Spektrenabsorption der Empfindlichkeitskeime von Bromsilberkörnern nicht die des Chlorsilbers selbst sondern die der festen Lösung oder der isomorphen Mischung von Brom- und Chlorsilber sein dürfte. Weiter wurde die Wirkung des Farbensensibilisators beobachtet. In Abbildung 27 (A) sind die Spektrenempfindlichkeitskurven der Emulsionen dargestellt, welche in varierten Zeitdauern digeriert und in (B) die gleicher Emulsionen, die mit Kryptzyaninlösung gefärbt wurden.

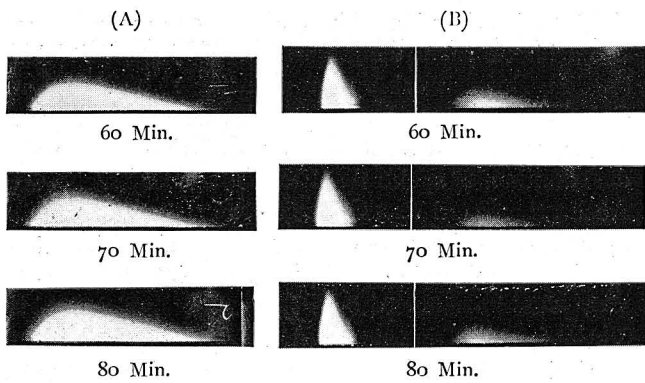
Abb. 27.

Spektrenempfindlichkeitskurven von Emulsionen, die in varierten Zeitdauern digeriert wurden.

2. Die spektrale Empfindlichkeit der Bromsilberemulsion.

Nach Eggart und Schmidt (Z. f. Physik; 27 1. 1927.) erscheint die spektrale Absorption des Bromsilbers zwischen Ultraviolett und 480 $\mu\mu$, und die des Chlorsilbers zwischen Ultraviolett und 400 $\mu\mu$. Aber die maximale spektrale Empfindlichkeit der üblichen Bromsilberemulsion erscheint bekanntlich in der Nähe von 480 $\mu\mu$. Vom Standpunkt des photochemischen Gesetzes ist also die Empfindlichkeit der Bromsilberemulsion der eigenen Wirksamkeit des Bromsilbers zuzuschreiben, und nicht der des in den Bromsilberkörnern spurweise enthaltenen Chlorsilbers. Aber wie in den vorhergehenden Abschnitten nachgewiesen wurde, hängt die Empfindlichkeit der Bromsilberemulsion von dem in den Bromsilberkörnern spurweise enthaltenen Chlorsilber ab. Ausserdem ist es eine allbekannte Tatsache, dass das Chlorsilber durch die Lichtwirkung viel leichter als das Bromsilber zersetzt wird. Zieht man diese Tatsache in Betracht, so erscheint die Richtigkeit der eben erwähnten Schlussfolgerung zweifelhaft, und zwar

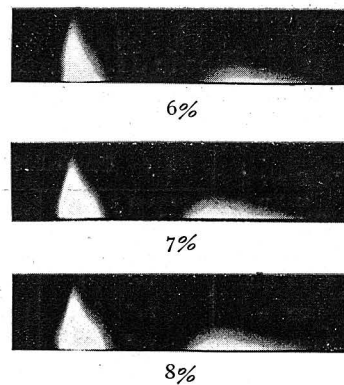
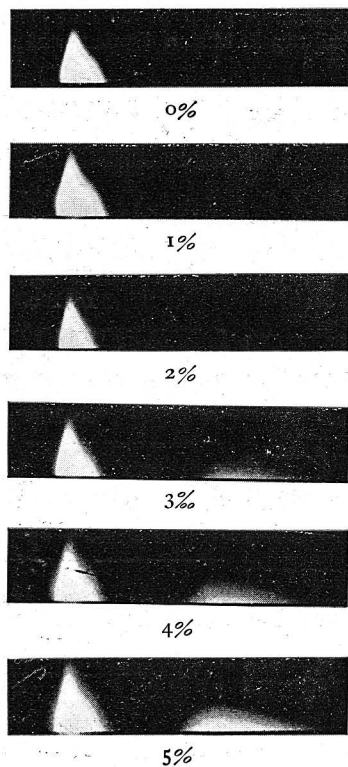




Aus Abb. 27 (A) ist ersichtlich, dass das Maximum der Spektrenempfindlichkeit bei verschiedener Zeitdauer der Digestion wesentlich unverändert bleibt; und aus Abb. (B) ist ersichtlich, dass die durch den Sensibilisator hervorgerufene Rotempfindlichkeit nicht immer mit der eigenen Blauempfindlichkeit parallel verläuft, sondern dass die ungereifte Emulsion eine verhältnismässig höhere Rotempfindlichkeit zeigt. Wenn man nun die Blauempfindlichkeit der sensibilisierten Emulsionen mit der der entsprechenden nichtsensibilisierten Emulsionen vergleicht, so sieht man, dass diese Blauempfindlichkeit durch die Sensibilisierung bedeutend herabgesetzt wird. In Abbildung 28 sind die Spektrenempfindlichkeitskurven der durch Kryptzyaninlösungen gefärbten Emulsionen dargestellt, welche variierte Prozent Jodsilber enthalten.

Abb. 28.

Spektrenempfindlichkeitskurven der durch Kryptzyanin gefärbten Emulsionen, die variierte Prozent Jodsilber enthalten.



Aus Abb. 28 sehen wir, dass die Rotempfindlichkeit nicht immer mit dem Gehalt an Jodsilber parallel geht sondern die erste bei 2-3% Jodsilber einmal ein Minimum, dann bei 4-5% Jodsilber ein Maximum zeigt und von 6-7% an allmählich wieder abnimmt. Diesen Ergebnissen nach können wir annehmen, dass die Wirkung des Sensibilisators einerseits mit der Dispersität, d. h. mit der gesamten Oberfläche der Körner sowie mit der eigenen Empfindlichkeit der ungefärbten Emulsion, parallel verläuft und andererseits von dem in den Körnern enthaltenen Jodsilber gehemmt wird. Hierzu wurde die durch Kryptzyanin hervorgerufene Spektrenempfindlichkeit der auf Tabelle 32 angegebenen Emulsionen verglichen, welche auf einmal oder in zwei Stadien gefällt und dann in variierten Zeitdauern digeriert worden waren. Das betreffende Ergebnis ist in Abbildung 29 (A) dargestellt; die unter Zufügung von 0,5 Molprozent Chlorsilber bei der zweiten Digestion sensibilisierte Spektrenempfindlichkeit ist in (B) dargestellt.

Tabelle 32.

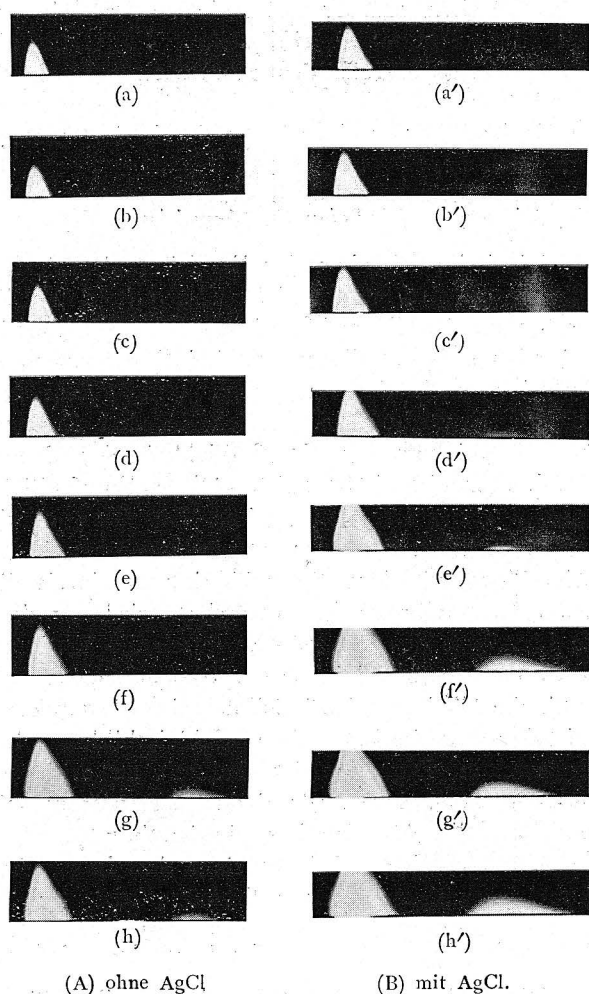
Vorschrift und Empfindlichkeit der Emulsionen, die in Abbildung 29 (A) und (B) mittels Kurve verglichen wurden.

AgNO ₃ -Lösung./erste Digestion.	Empfindlichkeit der Emulsion.	
	ohne Fällung von AgCl.	durch Fällung von AgCl.
10 ccm / 5'	10° (a)	11° (a')
10 „ / 10'	11° (b)	12° (b')
10 „ / 20'	13° (c)	15° (c')
10 „ / 30'	15° (d)	18° (d')
8 „ / 5', 2 ccm / 0'	13° (e)	14° (e')
8 „ / 10', 2 „ / 0'	14° (f)	17° (f')
8 „ / 20', 2 „ / 0'	15° (g)	18° (g')
8 „ / 30', 2 „ / 0'	16° (h)	18° (h')

Aus Tabelle und Abbildung ersehen wir, dass nicht nur die gesamte Empfindlichkeit sondern auch die sensibilisierte Rotempfindlichkeit der in zwei Stadien gefällten Emulsionen bedeutend höher ist, als die der auf einmal gefällten. Diese höher sensibilisierte Empfindlichkeit bei zweimaliger Fällung ist wahrscheinlich der Wirkung der

Abb. 29.

Spektrenempfindlichkeitskurve der Emulsionen, die auf einmal oder in zwei Stadien gefällt und mit variierten Zeitdauern digeriert wurden.



kolloiden Körner zuzuschreiben, welche bei der zweiten Zufügung von Silbernitratlösung ausgefällt wurden. Wenn man nun die sensibilisierte Empfindlichkeit der Emulsionen (A) mit der der Emulsionen (B) vergleicht, so ist ersichtlich, dass die Sensibilisierung mit Farbstoff durch Zufügung einer Spur von Chlorsilber beträchtlich verstärkt wird. Danach können wir annehmen, dass das in den Körnern spurweise enthaltene Chlorsilber mit der Sensibilisierung durch Farbstoff in Zusammenhang steht. Von diesem Gesichtspunkt aus ist die Hypersensibilisierung mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung oder mit Silbernitratlösung bemerkenswert. Die Sensibilisierung mit Silbernitratlösung ist wahrscheinlich genau so wie die erstere auf die Bildung von Chlorsilber zurückzuführen, weil eine Spur von löslichem Chlorid, das dem Waschwasser entstammt, manchmal in Bromsilberplatten enthalten ist. Zusammenfassend kann man sagen, dass die Farbempfindlichkeit der Bromsilberemulsion mit dem in den Bromsilber-

körnern spurweise enthaltenen Chlorsilber in sehr naher Beziehung steht.

3. Die Schleierbildung.

Falls die Bromsilberemulsion über ein bestimmtes Mass hinaus vor sowie nach dem Waschen digeriert wird, verschleiert sie sich bekanntlich sofort. Hierbei ist ohne weiteres klar, dass die Schleierbildung mit der Reifung der Emulsion zusammenhängt. Da diese in den vorhergehenden Abschnitten durch das Chlorsilber erklärt worden ist, wird die Schleierbildung hier auch vom Gesichtspunkt des Chlorsilbers aus zu erklären versucht. Zunächst ist die Chlorsilbermenge zu beachten, welche in einem Bromsilberkorn vorhanden ist. Wie auf Tabelle 30 gezeigt ist, wird die Emulsion durch eine verhältnismässig kurze Digestion verschleiert, falls die Emulsion mit zu viel Chlorsilber versetzt wird. Hieraus ist ohne weiteres klar, dass eine Ursache für die Schleierbildung in der Menge des in einem Korn vorhandenen Chlorsilbers zu suchen ist.

Wir haben aber auch aus Tabelle 30 gesehen, dass die Emulsion die auf dieselbe Weise hergestellt und die gleiche Menge Chlorsilber enthält, verschleiert wird, falls sie über ein bestimmtes Mass hinaus digeriert wird. Also ist die Schleierbildung zum wenigsten beiden Faktoren, der Funktion der Chlorsilbermenge sowie der Digestionsdauer, zuzuschreiben. Kurz gesagt: Die Ursache der Schleierbildung ist wesentlich keine andere als die der Reifung. Ausserdem haben wir aus Tabelle 24 und 26 gesehen, dass sich die Emulsion, die zu viel Schwefelsilber enthält, sehr leicht verschleiert. Demnach ist eine andere Ursache für die Schleierbildung in dem in den Körnern spurweise enthaltenen Schwefelsilber zu sehen. Zusammenfassend können wir schliessen, dass die Schleierbildung dem in dem Bromsilber enthaltenen Chlorsilber sowie Schwefelsilber zuzuschreiben ist, welche durch Digestion über ein bestimmtes Mass hinaus abgeändert wurden.

Zusammenfassung.

Die Entstehung der Bromsilberemulsion wurde auf Grund der Versuchsergebnisse wie folgt erklärt:

A. Die Fällung der Emulsionen.

Falls Silbernitratlösung bei der Fällung von jodsilberhaltiger Bromsilberemulsion einer gemischten Lösung von Jod- und Bromkalium beigefügt wird, werden in der Hauptsache $aAgJ$ - und $bAgBr$ -Teilchen gebildet. Ein Teil der $aAgJ$ -Teilchen, die vor dem Bromsilber voraus gefällt worden sind, spielt eine Rolle als Kondensationskeim für das Bromsilber, welches bei der Fällung an den $aAgJ$ -Teilchen sich absetzt, wobei $(cAgJ)$

dAgBr-Teilchen gebildet werden. Ein Teil der bAgBr-Teilchen wird natürlich durch die Jodkaliumlösung, bei der noch keine Reaktion mit Silbernitratlösung stattgefunden hat, ganz oder teilweise in Jodsilber verwandelt, wobei aAgJ- oder (eAgBr)fAgJ-Teilchen gebildet werden. Im ganzen werden die folgenden vier Sorten gebildet:

aAgJ. bAgBr. (cAgJ)dAgBr. (eAgBr)fAgJ.

Das Verhältnis zwischen der Anzahl dieser verschiedenen Teilchen hängt vom Jodsilbergehalt der Emulsion sowie von allen Bedingungen ab, unter welchen die Emulsion gefällt wird.

B. Die erste Digestion der Emulsionen.

Das Kornwachstum bei der ersten Digestion jodsilberhaltiger Bromsilberemulsionen findet hauptsächlich durch das Auftreten der (cAgJ)dAgBr-Teilchen als Kristallisationskeime, d. h. als Mutterkristalle statt, die anderen Sorten dagegen üben keine derartige Wirkung. Infolgedessen hängt die Grössenverteilung der Körner, die durch die erste Digestion hervorgerufen, im Grunde von dem Jodsilbergehalt der Emulsion sowie den Fällungsbedingungen ab. Ein Einfluss der Gelatinesorte auf das Kornwachstum ist auch in Betracht zu ziehen. Die Empfindlichkeitssteigerung bei der ersten Digestion ist mit dem Kornwachstum verbunden, da die Vereinigung von Bromsilber mit Jodsilber durch die Ostwaldreifung eine der wichtigsten Ursachen darstellt. Das Kornwachstum selbst ist aber auch als Ursache für die Empfindlichkeitssteigerung in Rechnung zu ziehen. Allerdings steht die Veränderung der Körner bei der ersten Digestion nicht direkt mit der Empfindlichkeitssteigerung in Zusammenhang, sondern bereitet nur die Empfindlichkeitssteigerung im späteren Stadium der Entstehung der Emulsion vor.

C. Die Waschung der Emulsionen.

Ausser der Beseitigung sämtlicher löslicher Salze die in der digerierten Emulsion enthalten sind, besteht die in dem ganzen Prozesse wichtigste Veränderung der Körner beim Waschen darin, dass die in Waschwasser vorhandenen Chlorionen in den späteren Stadien des Waschens, und zwar nach der Entfernung der adsorbierten Bromionen von den erfrischten Silberatomen des Bromsilbergitters adsorbiert werden, wodurch eine Spur von Chlorsilber an der Kornoberfläche gebildet wird. Dieses so entstandene Chlorsilber erhöht bedeutend die Empfindlichkeit der Körner.

Die Bildung des Chlorsilbers beim Waschen setzt natürlich die Entfernung der Bromionen voraus, die von den Bromsilberkörnern adsorbiert sind. Diese Entfernung der adsorbierten Bromionen geschieht durch Waschen mit einfachem Wasser

sehr langsam, aber das in der Emulsion enthaltene Ammoniak spielt dabei eine beschleunigende Rolle. Die wichtigste Wirkung des Ammoniaks bei der Entstehung von Bromsilberemulsionen besteht in dieser Entfernung der adsorbierten Bromionen, weil das Ammoniak in seiner Funktion als Lösungsmittel betreffs des Kornwachstums durch Bromkaliumlösung ersetzt werden kann, während die Entfernung von Bromionen durch das letztere unmöglich ist.

D. Die zweite Digestion der Emulsionen.

Die beim Waschen der Emulsion adsorbierten Chlorionen sind noch nicht fest mit den Silberatomen des Bromsilbergitters verbunden. Sie verbinden sich mit diesen erst bei Erwärmung der Emulsion nach dem Waschen und gehen bei weiterer Erwärmung allmählich in den Zustand über, in welchem die Empfindlichkeit der Bromsilberkörner eine höhere ist. Diese Empfindlichkeitssteigerung bei der zweiten Digestion wurde dadurch erklärt, dass der Verbindungszustand des Chlorsilbers mit dem Bromsilberkörper durch die Erwärmung allmählich abgeändert wird, so dass die Photolyse des Chlorsilbers durch die Wirkung des Bromsilbers erleichtert wird, welches schon durch die Wirkung des Jodsilbers einen besonderen Kristallaufbau besitzt. Die Schleierbildung bei der zweiten Digestion ist dadurch zu erklären, dass der Verbindungszustand des Chlorsilbers mit dem Bromsilberkörper über ein bestimmtes Mass hinaus abgeändert wird, so dass das Bromsilber ohne Lichtwirkung sofort reduziert wird.

E. Praktische Anwendung der Versuchsergebnisse.

Die Bedingungen, unter welchem die Silbernitratlösung bei der Fällung des Jodbromsilbers zugefügt wird, müssen immer möglichst bestimmte sein, weil sich die Grössenverteilung der Bromsilberkörner und somit die Form der Schwärzungskurve nach diesen Bedingungen bedeutend verändert. Die Reifung der gefällten Emulsion ist je nach der zur Emulsion verwandten Gelatinesorte zweckmässig zu regulieren, oder man kann eine zweckmässigere Gelatinesorte auswählen, welche zu der betreffenden Herstellungsmethode passt. Die Abkühlungsbedingungen der Emulsionen müssen auch möglichst bestimmte sein, weil die Menge des nach der Verdampfung bei der Abkühlung in der Emulsion zurückbleibenden Ammoniaks zu den durch das Waschen erworbenen Eigenschaften der Emulsion sehr nahe in Beziehung steht. Die Waschbedingungen müssen auch völlig bestimmte sein, sonst ist die Chlorsilbermenge, die sich bei dem Waschen an der Kornoberfläche bildet, eine verschiedene und die Eigenschaften der Emulsion sind somit nicht immer gleich. Besonders ist es sehr wichtig, den Gehalt des Wasch-

wassers an Chloriden zu berücksichtigen.

Man kann die Empfindlichkeit der jodsilberhaltigen Bromsilberemulsion durch Hinzufügung einer Spur von Chlorsilber erhöhen, indem die Emulsion nach dem Waschen etwa 30 Minuten lang in einer 0.01 n Kochsalzlösung gebadet wird oder etwa 0.5 Molprozent Chlorsilber durch Zufügung von 0.1 n Chlorkaliumlösung und 0.1 n Silbernitratlösung am Anfang der zweiten Digestion ausgefällt wird. Aber die Wirkung dieses Chlorsilbers zeigt sich nur in den jodsilberhaltigen Emulsionen, die angewachsene Körner enthalten. Die optimale Menge dieses Chlorsilbers

hängt erstens von der Dispersität der Emulsion ab, die, was die Schwärzungskurve betrifft, durch den Jodsilbergehalt und die Digestion reguliert wird, und zweitens von der verwendeten Gelatine-sorten, d. h. wahrscheinlich von dem Gehalt der Gelatine an Schwefelverbindungen ab. Die zweite Digestion wird je nach der Natur der Emulsion, besonders je nach dem Gehalt der Emulsion an Chlorsilber, reguliert. Das Chlorsilber, welches der Emulsion beigefügt worden ist, erhöht nicht nur die gesamte Empfindlichkeit sondern verstärkt auch die Wirkung des Farbensensibilisators.

(Eingegangen am 28. Juni, 1934.)