

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

V. Band.

1907.

Heft 7.

Die Struktur der Lippmannschen Photochromien.

Von S. R. Cajal,

Professor an der Universität Madrid.

Mit 17 Figuren.

(Nach einer in der Revista de la Real Academia de Ciencias de Madrid, IV, 386, erschienenen, vom Verfasser durchgesehenen und ergänzten Abhandlung übersetzt von Werner Mecklenburg, Jena i. Th.)

Bekanntlich stellt die auf Interferenzerscheinungen beruhende Lippmannsche Photographie in spekulativer Hinsicht eine Folgerung aus der Theorie der Ätherschwingungen und in experimenteller Hinsicht einen eleganten, zwingenden Beweis für die Realität dieser Schwingungen dar. Man kann also wohl sagen, daß in diesem Falle die reine Vernunft der Erfahrung vorangeilt ist: die Laboratoriumstätigkeit des Physikers, die die Erkenntnis der Wahrheit so oft dem blinden Zufall verdankt, hat sich diesmal darauf beschränkt, eine von der mathematischen Logik vorhergesetzte Erscheinung objektiv zu demonstrieren.

Im Grunde und abgesehen von den künstlerischen Wirkungen haben wir in der Lippmannschen Platte einen ausgezeichneten Apparat zur Aufnahme von Lichtwellen vor uns, ähnlich wie wir im Phonographen ein Werkzeug zur Registrierung der Schallschwingungen besitzen.

Aus diesem Grunde ist die direkte mikrographische Analyse der Inschriften von großem Interesse, da durch sie ermittelt werden kann, inwieweit die registrierende Platte die Lichtschwingungen treu wiedergibt, und sich die experimentellen Bedingungen, unter denen die Inschrift korrekt, verfälscht oder vollständig unlesbar wird, bestimmen lassen.

Bekanntlich muß man seit den schon vor längerer Zeit erschienenen wichtigen theoretischen Arbeiten des hervorragenden Physikers Zenker¹⁾ die Entstehung der Inschrift der photochemischen Wirksamkeit der stehenden Wellen zuschreiben, deren Maxima allein die empfindliche Bromsilberschicht beeinflussen. Folglich wird die entwickelte Platte, wie die Theorie voraussieht, eine Reihe von reduzierten Schichten — Zenkerschen Blättchen, wie sie Neuhauß nennt — zeigen, deren Interferenzwirkung die entwickelte trockne Platte ihre bei der Betrachtung im reflektierten Lichte auftretende Farbe verdankt. Auch für die alten farbigen Photographien Becquerels, dem es mit Hilfe genialer

Methoden gelang, Zenkers stehende Wellen zu photographieren, vertheidigte Otto Wiener² diese Auffassung.
Die Theorie zwang uns, in den Lippmannschen Platten Zenker-sche Blättchen anzunehmen. Sind aber diese Blättchen in den Platten tatsächlich vorhanden? Kann man objektiv, d. h. mit dem Mikroskop die Realität so zarter und feiner Gebilde erkennen? Begreiflicherweise ist die Aufgabe schwierig, denn wir kommen hier schon an die Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens. Die Länge auch der größten Lichtwellen wird durch Bruchteile von Tausendstel Millimetern ($0,5\text{--}2\mu$ für das Grün) dargestellt, und dieser Wert wird noch auf die Hälfte reduziert, weil ja die Entfernung der Zenkerschen Blättchen einer halbwellenlängen entspricht. Außerdem nimmt jede Schicht, da sie ein Maximum der photochemischen Wirkung angibt, einen allerdings engbegrenzten Raum zwischen den Knotenpunkten ein.

Für das spektrale Grün mußte man also ein Intervall von $0,237\mu$ auflösen, was nach der Abbeschen Formel $\delta = \frac{\lambda}{a}$ (für zentrales, weißes Licht) ein Objektiv mit einer numerischen Apertur von über 1,10 erfordern würde, der praktischen Grenze, die gegenwärtig von den Zeißschen Apochromatensystemen erreicht wird.³)

Allerdings würden wir mit Hilfe schräger Beleuchtung etwas an Auflösungsvermögen gewinnen ($\delta = \frac{\lambda}{2n}$), jedoch veranlaßt dies Verfahren, wie Neuhauß gezeigt hat, die Entstichung von Beugungsstreifen, welche die wahren Linien verdecken, ja, sogar zu bedenklichen Verwechslungen, wie sie schon Senior u. a. untergelaufen sind, geführt haben.

Trotz aller Schwierigkeiten ist diese hervorragende mikrographische Leistung Valenta und Neuhauß gelungen; Neuhauß hat mit monochromatischem blauen Lichte und dem Zeißschen Achromatobjektiv 1,40 die Zenkerschen Blättchen, welche dem Rot des Spektrums entsprechen, photographieren können.⁴⁾ Die von Flatau mit großem Geschick angefertigten mikrotomischen Schnitte waren nur ein oder zwei Mikron dick.

Nach Neuhauß hat, soweit mir bekannt ist, niemand das Unternehmen mit Erfolg in Angriff genommen.⁵⁾ Allerdings haben die photographischen Zeitschriften eine von einer Mikrophotographie begleitete Mitteilung Seniors gebracht,⁶⁾ die die Beobachtung des Reithner-Geflechts zu bestätigen schien, aber wie Neuhauß⁷⁾ mit Recht bemerkt, sind die von dem englischen Forstler photographierten Banden viel dicker als die Zenkerschen Blättchen, entsprechen also nur Beugungsstreifen, nicht aber wirklichen Schichten der photochromen Platte.⁸⁾ Bisher hat man allein die Auflösung einiger reiner Spektralfarben vom großen Wellenlänge versucht, die den einfachsten und am leichtesten zugänglichen Fällen der Lippmannschen Photographie entsprechen; es fehlt also die Analyse der gemischten Farben, ganz besonders die des Weiß und Grau, denen die Tönung der Bilder in der Natur zu verdanken ist (Fig. 8 u. 9).

„Es bleibt in hohem Grade wünschenswert“, sagt Neuhauß⁹⁾ am

Schlusse seines Buches über das Lippmannsche Verfahren, „diese Untersuchungen auch auf Mischfarbenaufnahmen auszudehnen. Wie sich bei letzteren die Anordnung der Blättchen gestaltet, können wir jetzt mit Sicherheit nicht sagen. Nur Mikrotom und Mikroskop geben darüber Aufschluß. Derartige Untersuchungen würden uns sicherlich auch darüber aufklären, weshalb das Lippmannsche Verfahren gerade bei Mischfarbenaufnahme so viele Mißerfolge ‘zeitigt.’“

In der Tat ist dieses Studium aus praktischen Gründen wichtig, und darum habe ich es in Angriff genommen. Auch ist es in theoretischer Hinsicht nicht uninteressant, durch direkte Untersuchung der Zenkerschen Streifen die Ursachen für gewisse Besonderheiten des Interferenzbildes, die sich durch Rechnung kaum haben vorhersehen lassen, zu erforschen, so u. a. die Ursache für das Verschwinden des Weiß, aber nicht der Farben bei Überexponierung, für das allgemeine Streben zum Rot oder Schmutziggrün und das Auftreten des Weiß bei übermäßiger Verstärkung, für die allgemeine Verschiebung der Farben nach dem brechbareren Teile des Spektrums bei schwachem Reiben des Bildes, für das häufige Fehlen der Komplementärfarben bei der Durchsicht, für das Auftreten von Schwarz oder Violett beim Abreiben des Weiß, für das Erlöschen der Farbungen mit Ausnahme des Weiß und Grau beim Lackieren usw. usw.

Übrigens dürfen uns die Launen und Caprices der Lippmannschen Platten nicht überraschen; wir arbeiten in einem engen Netz, dessen Maschen nur einige Zehntel Mikron betragen, und jeder Irrtum in der winzig kleinen Entfernung der Fäden verändert die Zeichnung außerordentlich. Der komplizierte Prozeß der Belichtung und Entwicklung der Platte unfähig noch nicht eingehender studierte Phänomene der Molekularpolymer und photochemische Reaktionen von ungewöhnlicher Feinheit. Wie sollte man nicht bei einer so subtilen Chemie, welche in Gefäßen von Bruchteilen von Mikrons und mit so geringen Substanzmengen arbeitet, daß sie zum größten Teile dem Auflösungsvermögen des Mikroskops entgehen, oft zu sonderbaren und unvorhergesehenen Resultaten kommen!

1. Die Untersuchungsmethode.

Bei meinem Studium habe ich dasselbe Verfahren benutzt, das in der Technik der histologischen Dünnschnitte üblich und auch schon von Flatau und Neuhauß angewendet worden ist: Lösung der Gelatine, Hartung in Alkohol, Einbettung in Paraffin oder Celloidin, Zerlegung in Schnitte von höchstens $2-3\mu$ Dicke und Untersuchung in Kanadabalsam.

Dieses saubere und (besonders, wenn die Emulsion vorher auf eine mit einem Kolloidumblättchen bedeckte Glasplatte gegossen war) sehr leichte Verfahren liefert ausgezeichnete Resultate, solange es sich darum handelt, die Existenz der dem Rot und dem Orange entsprechenden Zenkerschen Blättchen nachzuweisen und an ihnen genaue mikrometrische Messungen auszuführen. Haben wir aber Farben von ge-

ringeter Wellenlänge, wie etwa Blau und Violett und ganz besonders Weiß und Grau zu analysieren, so läßt uns das Auflösungsvermögen des Mikroskops im Stich und wir müssen, um die Struktur des Bildes zu erkennen, zu indirekten Mitteln unsere Zulucht nehmen.
Das von mir gebrauchte, außerordentlich einfache und bequeme Hilfsmittel besteht darin, die feinen mikroskopischen Schnitte zu durchleuchten und anstatt in Kanadabalsam oder Glycerin in Wasser zu untersuchen. Bei diesem Verfahren schwellen die Gelatinschnitte an und werden durchsichtig, die Zenkerschen Blattchen entfernen sich voneinander und die metallischen Niederschläge, aus denen sie bestehen, werden infolgedessen deutlich sichtbar. So rücken die Streifen des Blau häufig bis zu einem Mikron, die des Rot oder Gelb bisweilen auf die doppelte Entfernung oder sogar noch weiter auseinander, selbst die feinen Schichten des Weiß oder Ultravioletts, die man in der trocknen Platte nie hätte erkennen können, treten ziemlich deutlich hervor. Die je nach den Bedingungen etwas verschiedene Wasseraufnahme des Vebrikels ist gleichbedeutend mit Erhöhung der mikroskopischen Vergrößerung um den acht- bis zehnfachen Betrag.¹⁰⁾ Natürlich lassen sich derartige Bilder für mikrometrische Zwecke nicht benutzen, denn der Ausdehnungskoeffizient der Gelatine wechselt mit der Temperatur, mit den tannifizierenden Wirkungen der angewandten Reagentien und dem von dem Deckblattchen ausgeübten Drucke. Da ich mich in letzter ausschließlich darauf beschränkt habe, die innere Struktur oder Konstitution der entwickelten Platte aufzuklären, so ist dieser Mangel ohne Bedeutung.

Hier die Technik:

- Zunächst benetzt man die zur Untersuchung bestimmte Platte mit Wasser und löst die Gelatine nach dem Erwärmen mittelst einer frischgebrochenen Glasplatte ab. Ist die Emulsionsschicht nicht sehr dünn, so findet die Lösung immer an der Oberfläche des Glases oder doch dieser sehr nahe, jedenfalls immer unterhalb der veränderten Bromsilberschicht statt.
- Man taucht die abgezogene Gelatine in alkoholhaltiges Wasser; dann in absoluten Alcohol und schließlich in Celloidin, worin sie jedoch nur einige Minuten bleiben darf.
- Schließlich führt man mit dem Mikrotom seine, sorgfältig senkrecht orientierte Schnitte aus und legt dann die so erhaltenen Schichten zum Zweck des Quellens in Wasser.

Die Untersuchung wird ebenfalls in destilliertem Wasser vorgenommen, das man althähnlich durch Glycerin verdängt, falls man das Präparat aufheben will. In manchen Fällen wird man die Gelatine zweckmäßigweise (mit einem in Wasser unlöslichen Anilinfarbstoff) färbten, um die freie Oberfläche des Bildes besser zu erkennen. Als Objektiv leistet der Zeiss'sche Apochromat 1,10 die besten Dienste.

Hat man die Zenkerschen Schichten richtig zu erkennen gebracht und will man nur einen Vorversuch machen, so kann man einen noch einfacheren und bequemer Weg einschlagen: man zerstört, nachdem die Platte durchfeuchtet ist, das Bild kreuz und quer mit einem

gut geschliffenen Skalpell, so daß man keine Schnitte durch das Vebrikel bekommt. Bedeckt man die zerschnittene Stelle mit einem Deckblattchen, so wird bei sofortiger mikrographischer Untersuchung stets irgend ein dünnes, querliegendes Gelatinstückchen die Schichtenbildung deutlich wahrnehmen lassen. Das Verfahren hat den Vorteil, die Untersuchung eines jeden Punktes der Lippmannschen Platte, so klein er auch sei, zu ermöglichen.

Im Folgenden werde ich die wichtigsten meiner Resultate darlegen. Bevor ich jedoch auf die Analyse der Schichten eingehe, möchte ich einiges Weniges über einen oft besprochenen Punkt vorausschicken, nämlich über das Korn der Lippmannschen Platten.

2. Die Analyse der Lippmannschen Bilder.

1. Das Korn der für die Reproduktion der Farben geeigneten Platten.

Lippmann und die anderen Forscher, welche die Interferenzmethode angewendet haben, glaubten anfanglich, die durchsichtigen Bromsilberemulsionen in Eiweiß oder Gelatine hätten überhaupt kein Korn oder doch nur ein solches, dessen Dimensionen gegenüber der Länge der Lichtwellen vernachlässigt werden dürfte. Dennoch wies Neuhaus, entgegen der allgemeinen Ansicht, in den genannten Platten das tatsächliche Vorhandensein eines vor der Exposition fast unsichtbaren, nach der Entwicklung aber deutlich sichtbaren "Kornes" nach, dessen Dimensionen zwischen 0,1 und 0,3 μ schwanken sollten.

Meine Beobachtungen bestätigen im Prinzip die von Neuhaus beigebrachten Daten. Jedoch halte ich die von ihm angeführten Zahlen, die sich meiner Meinung nach nur auf wenig durchsichtige Emulsionen oder übermäßig verstärkte Platten beziehen können, für übertrieben. Spielt nämlich die Dimension 0,3 μ die Hauptrolle, so wäre es kaum möglich, daß die Platte die Halbwelle des Violetts registrierte, deren Wert beträchtlich kleiner ($1/2 \lambda = 0,171$) ist. Da sich außerdem aus meinen Untersuchungen der dem Violett und Indigoblau entsprechenden Zenkerschen Streifen ergeben hat, daß jede Schicht eine große Anzahl von Teilchen enthält, so glaube ich mich von der Wahrheit nicht allzu weit zu entfernen, wenn ich die Dimensionen des Korns zu 0,02 bis 0,05 Mikron annehme.¹¹⁾

Selbstverständlich können derartige Bestimmungen nur angenäherte Werte liefern. Die Unvollkommenheit der Mikrometer, deren Teilung zu groß ist, und die Schwierigkeit, Objekte wahrzunehmen, die schon an der Grenze des mikroskopischen Auflösungsvermögens liegen, machen jede genauere Messung unmöglich. Diejenigen der von mir untersuchten Körper, die das größte Volumen haben, gehörten den doppelt verstärkten Platten an; einige von ihnen nehmen $1/3$ der Knotenebene der Halbwelle des Rot (in trockenen Platten) ein. Das Korn hat kugelige Gestalt, ein homogenes Aussehen und eine

Farbe, welche von der Expositionsduauer, dem Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre und dem Entwickler abhängt.

Im allgemeinen ist das Korn der wenig exponierten Partien violettblau oder bläulichgrau. Die gerade richtig belichteten Punkte enthalten dunkle, von lichtkastanienbraunen Tönen umgebene Körner, und die überbelichteten Stellen weisen feine, grünlichgelb oder blaßblöthocker gefärbte Kugelchen auf. Klar durchsichtiges Helleib zeigt immer starke Solarisation an. Es ist wohl müßig zu bemerken, daß diese Farben nicht von der Wellenlänge des Lichtes, sondern von der Dauer seiner Wirkung abhängen, auch treten sie nur in nicht verstarkten Platten auf: die Wirkung des Sublimats vergrößert nicht nur das Korn, sondern macht sein Aussehen auch einiformiger, indem es ihm Un durchsichtigkeit und mehr oder minder graue Tönung verleiht.

Unzweifelhaft hängen die angeführten Veränderungen in der Farbe des Korns als Funktion der Expositionsduauer von der Ermüdung des Silberbromids ab, einer Erscheinung, die wegen der Zartheit der lichtempfindlichen Teilchen in den Lippmannschen Platten viel leichter als in den gewöhnlichen Platten eintritt. Bekanntlich verliert das Korn der lichtempfindlichen Substanz, wenn es ermüdet oder überexponiert ist, die Fähigkeit, sich zu schwarzern, bleibt im Gegen teil von einem der richtigen Expositionsduauer entsprechenden Maximum oder Optimum an. Während aber das Korn der gewöhnlichen Platten, ohne allzu sehr auszubleichen, eine um $\frac{1}{3}$ zu lange Exposition verträgt, verliert das feine Korn der durchsichtigen Emulsionen unter Gelbfärbung die Fähigkeit, schwarz zu werden, sobald die richtige Expositionsduauer auch nur um $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{12}$ überschritten wird. Daher die große Schwierigkeit, die richtige Expositionsduauer zu treffen und wohlgelegende Lippmannsche Photographien zu erhalten.

Das Korn der reduzierten Platten ändert die Farbe auch mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre. So liefern bei feuchtem Wetter hergestellte Platten, auch wenn sie nicht überexponiert sind, rote an Stelle der schwarzen Töne. Zuweilen erhält man, wenn man an regenerischen Tagen entwickelt und dabei einen Überschuß von Ammoniak (Pyrogallolentwickler [Lumière]) benutzt, Bilder, welche, im durchfallenden Licht betrachtet, eine Reihe von verschiedenen Expositionszeiten entsprechenden Farben aufweisen. Die Farbenskala erstreckt sich in einem solchen Falle von grünlichblau und violett zu hellrot und gelb, und die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß diese Farben der individuellen Färbung des Kornes zuzuschreiben sind. So ist an den überexponierten Punkten das Korn gelb, an den weniger solarisierten grün u. s. f. Hinzu gefügt sei noch, daß häufig dasselbe Gebiet des Bildes, z. B. grau oder schwarz, zu drei verschiedenen Farben, nämlich Rotocker, Blaugrau und Grünlich reduzierte Körner entfällt.¹²⁾

Bisher haben wir nur von dem Korn der entwickelten Platten gesprochen, jedoch lassen die Platten, wie Neuhauß nachgewiesen hat, auch vor der Belichtung Körnung erkennen; die Körner sind jedoch in diesem Falle, teils wegen ihrer Durchsichtigkeit — die als Sensibilisatoren dienenden Farbstoffe färben sie kaum merklich —, teils weil ihr

Brechungsindex sich von dem der Gelatine, in die sie eingebettet sind, nur wenig unterscheidet, nur sehr schwer wahrzunehmen und kaum zu messen. Das fleckenlose Weiß und damit auch die Durchsichtigkeit der nicht weiter verarbeiteten Emulsion erhält sich unverändert noch nach mehrfädiger direkter Einwirkung des Lichtes, eine eigenartige Erscheinung, die — das sei im Vorübergehen gesagt — die Unfähigkeit des feinen durchsichtigen Kornes zu Reaktion oder Schwarzung ohne Beihilfe photographischer Reduktionsmittel beweist.¹³⁾

Gleichwohl ist es mir trotz der fast unüberwindlichen Schwierigkeit unter gewissen Bedingungen (sehr dünne Schichten stark mit Cyanin gefärbter Emulsionen, Verwendung schräg einfallenden, monochromatischen Lichtes, Benutzung des Zeußschen Objektives 1,40) gelungen, das Korn verhältnismäßig deutlich zu erkennen. Diese Körner erschienen mir ein wenig größer als diejenigen, die sich in dem entwickelten Bilde vorfinden. Im übrigen aber ist es unmöglich, genauere Zahlen anzugeben.

2. Struktur der Platte bei reinen Spektralfarben.

Die Untersuchung der nach dem angegebenen Verfahren hergestellten Schnitte durch Aufnahme einer reinen oder fast reinen Spektralfarbe läßt, wie schon Neuhauß bemerkte hat, verschiedene Zonen erkennen, zunächst eine geschiele und weiter unten eine ungeschichtete Zone. Die Schichtbildung umfaßt ein von der Dicke der Platte, der Durchsichtigkeit der Emulsion und der Expositionsduauer abhängiges Gebiet. Gewöhnlich (d. h. bei maßig dicken Platten) umfaßt sie $\frac{1}{4}$ oder etwas weniger von der gesamten Dicke der Gelatine und zwar hat man bei ihr folgende Partien zu unterscheiden: die Grenzzone, welche zwischen der freien Oberfläche und dem ersten Zenkerschen Blättchen liegt, die von parallelen Reihen metallischen Niederschlags gebildeten Zenkerschen Schichten von wechselnder Anzahl und schließlich die zwischen den Blättchen liegenden Knotenräume oder -dome.

a) Die Grenzzone. Die Grenzzone im Blau und Violett wahrzunehmen ist wegen ihrer Dünneheit sehr schwer, ja fast unmöglich, im Rot und Orange hingegen läßt sie sich verhältnismäßig deutlich als ein ganz feiner Streifen erkennen, der an der Oberfläche fast frei von Körnung ist, aber, je näher man dem ersten Zenkerschen Blättchen kommt, immer deutlichere Kornbildung aufweist.

Jedenfalls ist das eingehende Studium der Grenzzone auch im Gebiet des Rot keine leichte Aufgabe. In den gewässerten Schnitten besitzt die Gelatine einen dem des Wassers so nahe liegenden Brechungsexponenten, daß man auch bei schräger Beleuchtung die Grenze der Zone kaum unterscheiden kann. Zweifellos wegen dieser Schwierigkeit geht Neuhauß über die Existenz der Grenzschicht, welche auch in der seiner Schrift beigegebenen Mikrophotographie nicht deutlich sichtbar ist, mit Stillschweigen hinweg.¹⁴⁾ Zur Aufklärung der Verhältnisse habe ich Schnitte durch Platten angefertigt, die äußerlich mit einer in Alkohol löslichen, in Wasser unlöslichen Anilinfarbe, z. B. mit Anilinblau oder mit

einem oberflächlich aufgetragenen gefärbten alkoholischen Firnis behandelt waren. Unter diesen Bedingungen (Fig. 1) tritt die Grenzschicht, dank der unmittelbar auf ihr liegenden farbigen Schicht in der Regel recht deutlich hervor. Ihre Dicke entspricht in den gequollenen Platten ungefähr einem halben Knotenraum, jedoch unterliegt dieser Wert großen Schwankungen, die vielleicht einer ungleichen Ausdehnung der Gelatine und sicher auch der wechselnden Dicke des ersten Zenkerschen Blättchens zuzuschreiben sind.

Diese Beobachtungen bestätigen, wenigstens im Prinzip, eine bereits früher vermutete Tatsache, daß nämlich die Oberfläche der Gelatine die erste Knotenebene darstellt, daß also der reflektierende Quecksilberspiegel sich während der Exposition in unmittelbarer Berührung mit der photographischen Platte befindet.¹⁾

Die vorstehenden Betrachtungen beziehen sich auf richtig exponierte und maßig entwickelte Platten. In den kraftig entwickelten, verstärkten Platten wird die Grenzschicht so dünn, daß sie praktisch kaum in Frage kommt, und zwar röhrt dies daher, daß das erste Zenkersche Blättchen durch Vergrößerung des Kernes bis zur Oberfläche vorrückt. So erklärt sich, daß in einigen Fällen das von diesem ersten Metallhiederschlag reflektierte Licht mit dem von der Oberfläche der Gelatine herkommenden fast vollständig zusammenfällt. Ich werde auf diese wichtige Erscheinung noch zurückkommen (Fig. 8, 9 u. 11).

Da die Grenzschicht einen Wert von einem Bruchteil einer Wellenlänge hat, so können, wie leicht begreiflich, die an ihrer Oberfläche reflektierten Strahlen mit den aus der Tiefe kommenden Strahlen interferieren und so die analytische Funktion der Zenkerschen Blättchen stören. Diese von Lippmann-Cramer nachgewiesene schädliche Wirkung macht bekanntlich die Untersuchung der Platten in einer Benzol- oder Xylokküvette oder unter einem Glaskiel notwendig, wodurch nicht nur die Eliminierung der an der Oberfläche der Gelatine reflektierten Strahlen, sondern auch das Auftreten eines deutlichen Schwarz, das bei

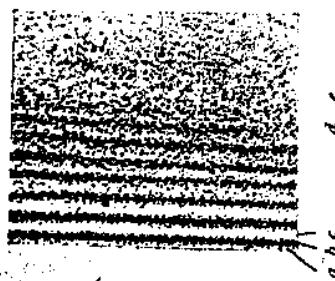


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Wellenlänge hat, so können, wie leicht begreiflich, die an ihrer Oberfläche reflektierten Strahlen mit den aus der Tiefe kommenden Strahlen interferieren und so die analytische Funktion der Zenkerschen Blättchen stören. Diese von Lippmann-Cramer nachgewiesene schädliche Wirkung macht bekanntlich die Untersuchung der Platten in einer Benzol- oder Xylokküvette oder unter einem Glaskiel notwendig, wodurch nicht nur die Eliminierung der an der Oberfläche der Gelatine reflektierten Strahlen, sondern auch das Auftreten eines deutlichen Schwarz, das bei

dem in der Luft betrachteten Platten mehr oder minder grau erscheint, erreicht wird.

b) *Die Zenkerschen Blättchen.* Die Zenkerschen Blättchen bestehen, wie die Theorie auch erfordert, aus einem, in der Mitte des Streifens dichtgedrängten, nach den Seiten immer weniger dicht werdenden Metallhiederschlage (Fig. 1 b). Gleichwohl darf man nicht vergessen, daß sich dieser Streifen in den trockenen Platten bedeutend mehr zusammenzieht, so daß die Übergänge fast vollkommen verschwinden, und große Dichte sowie ein beträchtliches Reflexionsvermögen aufweist. In den nicht verstärkten Platten ist die Farbe des Kernes hellbraunlichgelb, in den verstärkten Platten geht sie in Grau oder Kaffeebraun über.

Die Zahl der Zenkerschen Blättchen ist sehr verschieden. In der Mehrzahl der Fälle schwankt sie, wie schon Neuhauß erkannt hat, zwischen 4 und 6, und zwar hängt sie von der Güte der Emulsion, der Intensität des angewandten Lichtes, der Expositionsduauer und der Durchsichtigkeit der Gelatine ab. Im allgemeinen drücken sich, wie mir scheint, die lebhafsten, reinen, leuchtenden Farben, wie sie im Sonnenpektrum vorhanden sind, in einer größeren Zahl Zenkerscher Blättchen aus, als die gemischten Farben der Gegenstände in der Natur. Ich besitze Kopien des Spektrums, in denen die Schichten, 13 und mehr an der Zahl, bis zum Glase hinreichend und die Farben nach beiden Seiten zurückwerfen. Dieselbe Erscheinung tritt bei der Mikrophotographie histologischer Injektionen auf. In einigen erscheint das Karminrot der injizierten Gefäße von beiden Seiten rot. In diesem Falle habe ich bis zu 10 Blättchen im Rot gezählt, während das tiefer liegende, nicht geschilderte Gebiet fast vollständig verschwunden war. Jedoch stellt diese Erscheinung nur einen Ausnahmefall dar. In der Regel erhält man nur 5 oder 6, höchstens 8 durch ebenso viele deutliche Zwischenräume getrennte Streifen.

Die Dicke der Blättchen ist ebenso wie die der Knotenräume überhaupt dieselbe. Ihre Intensität und die Scharfe ihrer Begrenzung aber nimmt immer mehr ab, je weiter wir uns von der Oberfläche der Platte entfernen. Diese Tatsache lässtzt, wie wir weiterhin sehn werden, für die Erklärung gewisser Eigenschaften der Lippmannischen Photoschromien große Bedeutung. Wie Fig. 2 und 8 zeigen, ist die unmittelbar unterhalb der Grenzzone liegende oder (bei den verstärkten Platten) in ihr Gebiet übergreifende erste Schicht in der Regel, jedoch nicht ausnahmslos, etwas deutlicher als die übrigen und ist nach dem Innern der Gelatine hin scharf abgegrenzt. Nun folgt der erste *Knotenraum*, von allen der reinsten und farblosen, d. h. der von Niederschlägen freieste, dann das zweite Zenkersche Blättchen, dicht und scharf abgegrenzt, darauf der zweite Zwischenraum, klar und fast ebenso durchsichtig wie der erste. Hinter diesen wird der Kontrast zwischen den Knotenräumen und den Blättchen undeutlicher, indem die Zwischenräume sich mit immer dunkleren Niederschlägen füllen, bis schließlich ein Gebiet kommt, in dem die Schichten verschwimmen und der Silberniederschlag allmählich verschwindet (Fig. 1 q).

Wie wir weiterhin sehen werden, schwankt die relative Intensität der ersten Zenkerschen Blättchen beträchtlich mit der Expositions-dauer und dem Grade der Verstärkung. Im allgemeinen d. h. in normalen Platten, besitzen die beiden ersten Blättchen dieselbe Intensität und Dicke, in überexpansiven Platten aber erscheint das erste Blättchen infolge des Phänomens der photochemischen Ermüdung abgeschwächt oder verschwindet sogar vollkommen. In diesem Falle sind das zweite und dritte Blättchen am kräftigsten entwickelt.

c) *Das nichtgeschichtete Gebiet.* Das nichtgeschichtete Gebiet läßt hinsichtlich seiner Ausdehnung und seines Aussehens eine große Müng-fähigkeit erkennen (Fig. 1 e).

In sehr dünnen Platten kann es vollständig oder doch fast vollständig fehlen. In den mäßig dicken Platten umfaßt es, wie Fig. 1 und 2 zeigen, zwei Drittel oder die Hälfte der gesamten Gelatineschicht. Gewöhnlich ist das schichtenlose Gebiet bei richtiger oder zu kurzer Expositionsduer klar, frei von reduziertem Silber, und läßt höchstens hier und da ein einzelnes einem vielleicht überempfindlichen Bronsäther-teilchen entsprechendes Körnchen erkennen. Dauerte die Exposition aber zu lange oder wurde zu energisch entwickelt, so weist das Tiefegebiet einen diffusen, feinen, gelblich oder hellbraun gefärbten, von einigen größeren Körnern durchsetzten Niederschlag auf.

Das Gesagte betrifft das reine oder fast reine Rot oder Gelb einer guten Photochromie (Fig. 1). Das Aussuchen der Schnitte durch die Bilder der übrigen Farben ist, abgesehen von der als Funktion der Wellenlänge wechselnden Entfernung zwischen den einzelnen Blättchen im wesentlichen dasselbe. Fig. 2 zeigt einen Schnitt durch das Blau ($\lambda = 0,475 \mu$). Man beachte hier die außerordentliche Härlichkeit der Grenzzone und die verblüffend große Feinheit der Zenkerschen Streifen. In der Mehrzahl meiner Präparate schien mir die Zahl der Streifen sowohl im Blau wie im Violett geringer als in den weniger brechbaren Farben, Rot und Orangerot, zu sein. Man könnte nunen, die feinen Schwingungen platzten sich in der Platte schwerer als die breiten Wellen fort, jedoch ist es nicht ausgeschlossen, daß es sich hier nur um Koinzidenz handelt (Fig. 2 und 12).

3. Analyse des Weiß und Grau.

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Frage nach der Entstehung des Weiß noch nicht genügend erforscht sei, da man seine physikalischen Entstehungsbedingungen noch nicht kenne. Gleichwohl besitzt diese Frage das größte Interesse, weil die richtige Reproduktion des Weiß und Grau und damit die Tönung der Bilder das am heißesten erstritten Zielpunkt der Lippmannischen Photochromie darstellt. Die Herstellung von Platten, die nicht nur lebhafte Farben, sondern auch gutes Weiß und Grau liefern, das ist nach Lippmanns eigenem Geständnis das Desideratum der Interferenzmethode. Auch ich habe mich mit diesem Desideratum lange Zeit vergeblich beschäftigt, bis das Studium der Literatur und die Analyse der Platten mich zu der Über-

zeugung brachten, daß die Entstehung von reinem Weiß durch *Verstärkung der Bilder bedingt sei.*

Ohne Verstärkung, d. h. ohne die künstliche Erzeugung von großem Gelbkleie oder mehr oder weniger hellgrauer Tönung, die allerdings in der Benzolküvette etwas besser werden, niemals aber reines Weiß; dessen Entstehung erfordert vielmehr, daß sich in der ersten Gelatineschicht eine aus dichtgedrängten, undurchsichtigen, mit starken Reflexionsvermögen begabten Teilchen bestehende metallische Schicht bildet. Be-greiflicherweise besitzen aber die feinen Körnchen, in die sich die Emulsion nach der Entwicklung (ohne Verstärkung) auflöst, die Un-durchsichtigkeit nicht, welche für die Spiegelwirkung unerlässlich ist. Wie man in Fig. 5 sieht, besteht im Bilde des Weiß die Gelatine aus drei ganz verschiedenen Gebieten: der *Spiegelzone*, der *geschilderten Mittelzone* und schließlich der durch diffuse Reduktion gekennzeichneten *hinteren Zone*.

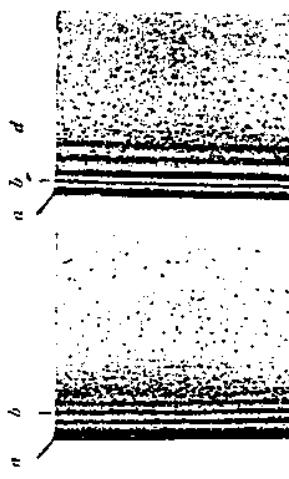


Fig. 5.

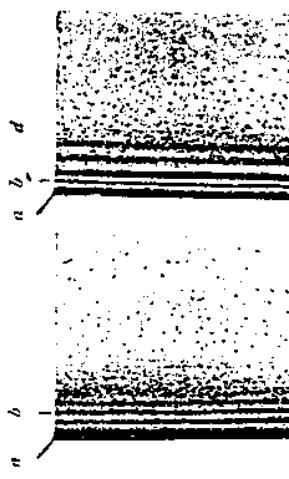


Fig. 6.

a) Charakteristisch für das Weiß oder Grau, sowie für alle Farben, an deren Entstehung das Weiß teilnimmt, ist vollständiges oder doch fast vollständiges Verschwinden der Grenzzone. An ihrer Stelle, sowie an denjenigen des ersten Zenkerschen Blättchens tritt eine neue, dichte, tieffunkle Schicht, die mit großem Reflexionsvermögen begabte Spiegel-schicht, auf (Fig. 5 und 6 a). Diese nach beiden Seiten scharf begrenzte Lamelle enthält große, sphärische, dicht aneinander gedrängte Metall-körner von dunkelbrauner Farbe.

Als allgemeine Regel gilt: je glänzender das Weiß ist, umso un-durchsichtiger und kompakter ist dies Gebiet der Platte, das, falls das Bild nicht verstärkt, sondern bloß entwickelt worden ist, nur durch-sichtiges Gelb oder Hellbraun zeigt und zwischen den einzelnen Körnern deutliche Zwischenräume erkennen läßt.

Diese erste Beobachtung ist für das Verständnis der Entstehung des Weiß von entscheidender Bedeutung, denn sie zeigt uns, daß seine Bildung von zwei Bedingungen abhängt: 1. von der Erzeugung metal-lischer Niederschläge in der Grenzzone und 2. von vollständiger Un-durchsichtigkeit des ersten Zenkerschen Blättchens, welches mit jener

Grenzzone zu einer einzigen morphologischen Einheit verschmilzt. Infolgedessen wird das einfallende Licht fast vollkommen an der nicht-linsischen Oberfläche reflektiert, so daß die wenigen Strahlen, die etwa tiefer in die Platte eingedrungen sind, keine Interferenzerscheinungen mehr hervorrufen können.

b) Hinter der Spiegelzone folgt ein ganz feiner Knotenraum und eine Reihe von sehr dunklen, äußerst dünnen, dicht gefrängten Streifen (Fig. 5b). Diese gewöhnlich nur in geringer Anzahl vorhandenen Streifen fehlen niemals, auch dann nicht, wenn die Farbe, wie in der Abbildung einer weißen Wand, nebeligen Himmels, hellbeleuchteten Papiers usw. sehr rein ist. Ist das Weiß mit andern Farben, wie bei Ross, Creme, Hellblau usw. gemischt, so sind sie natürlich zahlreicher als in qualitativ indifferentem Weiß oder Grau. Sehr bezeichnend ist ferner die Tatsache, daß in der Regel die Entfernung zwischen diesen Zankerschen Blattchen nur sehr klein ist, etwa wie beim Violett oder Blau; bisweilen beobachtet man auch Unterschiede in Dicke und gegenseitiger Entfernung, wie wenn die Blättchen verschiedenen Wellenlängen entsprechen. In nicht gewässerten Platten ist die Wahrnehmung so feiner Schichten selbstverständlich unmöglich, ihr Vorhandensein ist also nur durch die Methode der Quellung im Wasser offenbart worden.

Wie soll man nun die angeführten Tatsachen erklären? Meiner Meinung nach und trotz einiger schwer verständlicher Unregelmäßigkeiten steht die Existenz der Spiegelschicht, sowie der feinen darauffolgenden Streifen mit der Theorie nicht in Widerspruch. Wahrscheinlich entspricht die dicke, an der Oberfläche der Gelatine selbst beginnende Spiegelzone der vereinten Wirkung der kleinsten Wellen, d. h. dem unsichtbaren ultravioletten Teil des Spektrums.¹⁶⁾ Die Reproduktion dieser feinen Wellengeschicht nur diffus und im großen, weil das Korn der Emulsion zur Ausbildung periodischer, regelmäßiger Schichten nicht fein genug ist. Hingegen können die bedeutend größeren violetten und blauen Wellen, wenn auch nur in kleiner Zahl, noch registriert werden. Die verhältnismäßig großen Streifen endlich, die zwischen den feinen gelegentlich hervortreten, entsprechen vielleicht den Maxima der langen Wellen des Grün, Rot und Gelb, für welche die chromatische Sensibilisierung der Emulsion wahrscheinlich gerade am wirksamsten ist.¹⁷⁾ Natürlich bildet nach dieser Ansicht die an dem Querstellschpiegel unmittelbar anliegende Oberfläche der Gelatine für alle von der Platte mehr oder minder deutlich registrierten Wellen die gemeinsame Knotenebene.

Das ausschließliche Auftreten oder doch wenigstens das Vorwiegend der violetten Strahlen im Bilde des Weiß hängt wahrscheinlich von der Schnelligkeit der Entwicklung ab. Hier tritt nämlich eine Erscheinung auf, analog jener, die man beobachtet, wenn schon einmal schwach belichtet werden: beim Entwickeln solcher Platten erscheint nur das der exponierte Platten versetzen zum zweiten Male, aber nun stärker. Längeren Expositionsduauer entsprechende Bild. Vielleicht kommt auch die größere Anziehung der Maxima des Violett auf den Entwickler in Frage, so daß dieser fast vollständig von den diesen Maxima entsprechenden Bronsilberkörnern in Anspruch genommen wird und darum

auf die dem Rot und Gelb entsprechenden Stellen kaum mehr wirken kann. Es tritt dann jene bekannte Kontrastwirkung ein, die an gewöhnlichen Platten häufig zu beobachten ist, daß nämlich eine kräftig entwickelte Stelle von einem äußerst hellen Rande umgeben ist.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß die Entstehung des Weiß an Stellen der Platte, die von allen Lichtwellen getroffen ist, nicht auf der Mischung und Verschmelzung der reflektierenden Wirkung vieler verschiedener Zankerscher Schichten, wie Lippmann meinte, sondern ausschließlich auf dem Reflexionsvermögen einer dichten, undurchsichtigen, dunklen Oberflächenschicht beruht, von deren Undurchsichtigkeit der Glanz der Farbe abhängt. Folglich haben weder die feinen Zankerschen Blättchen innerhalb der Platte, noch auch etwaige Interferenzphänomene, die ja durch die Dichtigkeit der Spiegelzone unmöglich gemacht sind, mit dem Auftreten des Weiß etwas zu tun.

Daß meine Auffassung richtig ist, zeigen folgende Phänomene:

1. Reibt man die weißen Stellen der Platte, so nimmt ihr Glanz ab, jedoch ohne daß Farben erscheinen; erst wenn die ganze Spiegelzone entfernt ist, verschwindet das Weiß und an seine Stelle tritt Blau oder ein mehr oder minder violettes oder blauliches Dunkelgrau. Im ersten Augenblick zeigt sich allerdings ein grünlichblauer Ton, dessen Entstehung man, wie die mikrographische Untersuchung der abgeriebenen Partie zeigt, dem Dämmern werden der Spiegelzone zuszuschreiben hat. Sobald dann die Zone entfernt ist, erscheint ein schmutziges, erloschenes Violett, welches dauernd bestehen bleibt, bis die Platte ganz durchsichtig geworden ist. Diese letzte Tatsache beweist, daß die dem Weiß entsprechenden Blättchen von der Wirkung der violetten Wellen herführen.¹⁸⁾

2. Schlägt Beleuchtung der Lippmannschen Platte bewirkt bekanntlich eine allgemeine Verschiebung der Farben nach der brechbareren Seite des Spektrums hin. Orangerot wird Gelb, Gelb wird Grün, Grün wird Blau usw., und zwar ist die Verschiebung umso deutlicher, je größer der Einfallswinkel ist. Diese Veränderung des Bildes im schrägen Lichte beruht auf der Schichtstruktur der Gelatine und erklärt sich leicht durch Vergrößerung des Weges, welchen die Wellen, deren Länge kleiner als das Doppelte der Zwischenräume ist, zurücklegen müssen. Nun bewirkt Neigung der Platte gegen das einfallende Licht im Weiß keine Veränderung, ein sircherer Beweis, daß diese Farbe nicht auf Schichtbildung beruht.

3. Weiter Tönissen des Bildes, noch leichte Quellung, noch Prüfung in der Bezugskurve hat einen Einfluß auf das reine Weiß, das sich also auch dadurch scharf von den andern Farben unterscheidet. Es liegt in diesem Verhalten ferner auch ein indirekter Beweis für das Fehlen der von Metallneiderschlag freien Grenzschicht oberhalb der Spiegelzone. Bisher bezog ich mich nur auf reines, in langsam wirkenden Platten durch Verstärkung erzeugtes Weiß, natürlich aber kann unreines Weiß oder Grau sowohl durch die Monierung unter einem Glaskeil wie durch die Wirkung schräg einfallenden Lichtes Veränderung der Farbe erleiden.

4. Mit Weiß gemischte Farben.

Die aus Weiß und einer Hauptfarbe gemischten Töne: Braun, Grau, Rosa, Creme, Hellblau usw. finden sich in guten Photographien häufig und haben auf den künstlerischen Wert der Reproduktion, deren Tönung in der Hauptsache auf richtiger Verteilung der Halbfarben beruht, großen Einfluß. Schon a priori kann man annehmen, daß die Mischfarben erstens eine besser ausgebildete Spiegelzone (als Kennzeichen für das Weiß) und zweitens Schichten, deren Intervalle der Grundfarbe entsprechen werden, besitzen. In der Tat ist es auch so. Als Beispiel führe ich einen Schnitt durch gelbliches Weiß an (Fig. 6). Die Oberfläche der Platte zeigt die dünne, gut durchsichtige Spiegelsschicht. Dahinter bemerkst man einen feinen blassen, vielleicht dem Violet oder Blau angehörigen Streifen (c), und schließlich kommen noch zwei oder drei, dicke, durch weite Knotenräume voneinander getrennte Linien, die wohl die dem Gelb entsprechenden Zenkerschen Blättchen darstellen können. Ungleichheit der Zwischenräume zwischen den Zenkerschen Blättchen beobachtet man bei zusammenge setzten Farben häufig, aber nicht immer; bisweilen könnte sie auch nur auf einer Täuschung beruhen und sich auf ungleiche Wasseraufnahme zurückführen lassen. In den Fällen aber, in denen das Wasser lange Zeit gewirkt hat und die feineren Linien der Oberfläche näher liegen, aufß man die verschiedene Dicke und Entfernung der Blättchen doch wohl der gleichzeitigen Registrierung verschiedener Wellen zuschreiben. Gleichwohl werden weder bei den gemischten Farben noch beim reinem Weiß jemals alle Wellen des sichtbaren Spektrums aufgezeichnet.

Eine ähnliche Struktur besitzen Blaulichweiß, Rötlichweiß, Grünlichweiß usw.; alle diese Farben zeigen neben einer Spiegelzone ein Streifen system, dessen optische Wirkungen sich zu der Reflexion an dem in der Oberflächenschicht gebildeten Niederschlag summieren, und ihre Spiegelzone ist mit dem ersten Zenkerschen Blättchen stets zu einem un trenn baren Ganzen verbunden (Fig. 11 und 15).

Für die chromatische Interferenz werten ebenso, wie bei den reinen Farben, so auch hier wahrscheinlich nur die beiden (oder vielleicht auch, wenn, wie weiter oben schon bemerkt wurde, unterhalb der obersten Schicht noch ein feiner, sekundärer Streifen (Fig. 11r) vorhanden ist, die drei) ersten Zenkerschen Blättchen benutzt.¹⁹⁾ Zu der so entstehenden Färbung kommt dann noch die abschwächende, gewissermaßen störende Wirkung des an der durchsichtigen Spiegelzone reflektierten weißen Lichtes, welches die von dem Zenkerschen Blättchen geschaffene Tönung gleichsam verdünnt. Daß übrigens die Oberflächenschicht trotz ihrer Armut an Niederschlag Abschwächung der Farbe bedingt, ergibt sich, wenn man die Platte reibt oder etwas abschabt; dann verschwindet nämlich der weiße Ton, während die dominierende Farbe immer kräftiger hervortritt und sich schließlich, wenn das Abschaben fortgesetzt wird, ebenfalls nach den brechbaren Teil des Spektrums hin verschiebt. Nach Veröffentlichung der vorsichenden Ansicht über die Entstehung des Weiß erhielt ich Kenntnis von verschiedenen interessanten

Arbeiten H. Lehmanns²⁰⁾ über dieses selbe Thema, deren Ergebnisse jedoch nicht mit den meinigen übereinstimmen.

Nach Lehmanns Ansicht entsteht das Weiß nicht, wie Lippmann meine, durch Reflexion des auf ein Gewirr von Zenkerschen Blättchen verschiedener Schwingungsdauer fallenden Lichtes, sondern durch Reflexion an zwei den Wellen komplementärer Farben entsprechenden Schichten. Als Beweis für diese Auffassung führt Lehmann an: 1. die durch mikrophotographische Aufnahme von Dünnschichten erwiesene Möglichkeit, unter besonderen experimentellen Bedingungen in der Platte zwei synchrone Lichtwellen zu registrieren; 2. die spektralanalytische Untersuchung des Lichtes, welches von dem Weiß des in einer Benzolküvette betrachteten Bildes reflektiert wird; hierbei beobachtete er nämlich, daß die weißen Teile des Bildes dem Prisma nicht, wie es das Weiß in der Natur tut, alle Strahlen des Spektrums zusendet, sondern daß ein diskontinuierliches oder ein kontinuierliches Spektrum mit einigen Maximen auftritt, in dem in der Regel zwei, höchstens drei einfache Farben erscheinen oder vorwiegern. Daraus schließt Lehmann im Übereinstimmung mit Pfaudler,²¹⁾ der den Platten die Fähigkeit, eine größere Anzahl von Wellen verschiedener Schwingungsdauer gleichzeitig zu registrieren, ebenfalls abgesprochen hatte,²²⁾ daß die durchsichtigen Lippmannschen Emulsionen nur zwei oder höchstens drei verschiedene stehende Wellen aufzuzeichnen vermögen und erklärt die Entstehung des Weiß und Grau durch die bekannte Eigenschaft der Netzhaut, Weiß zu synthetisieren, sobald zwei Komplementärfarben auf dieselben Zapfen wirken.

Im Prinzip stimmt diese Auffassung mit meinen Beobachtungen über die Struktur des Weiß überein, da ich ebenfalls oft, wenn auch nicht immer, zwei Arten Zenkerscher Blättchen habe erkennen können; aber wie mir scheint, wird die Frage durch den experimentellen und theoretischen Nachweis von der Möglichkeit einer zweifachen Registrierung auf den Platten nicht definitiv gelöst, auch nicht dadurch, daß in einigen Bildern des Weiß die Existenz einer doppelten Inschrift nachgewiesen wird, sondern es muß auch noch sichergestellt werden, daß in den Lippmannschen Bildern das Weiß *taatsätzlich* durch Interferenzwirkung Zenkerscher Blättchen mit verschiedener Schwingungsdauer entsteht. Deutl hier liegt die Möglichkeit einer Erscheinung vor, deren Realität sich, wie wir weiterhin sehen werden, an den Bildern der reinen Spektralfarben wirklich nachweisen läßt: daß nämlich die tiefer liegenden Blättchen überhaupt nicht oder doch nur in sehr seltenen Ausnahmefällen zur Erzeugung der Farbe herangezogen werden.

Die große Bedeutung der Lehmannschen Forschungen hat mich wiederholen, und ich bin dabei wieder zu denselben Schlüssen gekommen: das reine Weiß (von weißen Wolken, weißem Papier, glänzenden Reflexen an Metallgegenständen usw.) entsteht ohne Mitwirkung der dieser Farbe eigentlich feinen Zenkerschen Blättchen; sein Auftreten ist vielmehr ausschließlich dem verhältnismäßig undurchsichtigen und mit hohem Reflexionsvermögen begabten ersten Zenkerschen Blät-

chen, d. h. der Spiegelschicht, zuzuschreiben. Außer den weiter oben angegebenen Experimenten führe ich hier noch einige andre an, die meiner Auffassung günstig sind, der Theorie Lehmanns aber große, wenn nicht unüberwindliche Schwierigkeiten zu bieten scheinen.

a) Reibt man das Weiß schwach (mit in absolutem Alkohol getauchter Watte), bis die Spiegelschicht verschwindet, so tritt zunächst, worauf ich bereits hingewiesen habe, an ihrer Stelle Violettblau oder Dunkelviolett auf, jedoch ohne daß die Undurchsichtigkeit des Metallniederschlags bei der Betrachtung im durchfallenden Lichte merklich abnehme. Reibt man weiter, bis schließlich das Bild durchsichtig wird, so tritt das Weiß auch bei der Untersuchung in der Benzolküvette niemals wieder auf, noch auch ändert sich der erwähnte schmutzig violette Ton. Ganz anders verhalten sich die gefärbten Partien, deren Farbe nach dem Verschwinden wenigstens noch einmal wieder hervorkommt (siehe weiter unten).

b) Benutzt man sehr dünne Platten, um die Ausbildung des nicht geschichteten Gebietes auszuschließen, so werden, wenn man die Platten von der Glasseite her betrachtet, alle Farben durch Reflexion sichtbar, das Weiß aber zeigt sich unter diesen Bedingungen niemals.

c) Laßt man eine Platte, ohne sie zu lackieren, einige Monate lang an der Luft stehen, so verschwindet, vielleicht infolge eines Oxydationsvorganges, zuerst das Weiß. Diese rasche Zerstörung findet ihre Erklärung in der leichten Veränderlichkeit der Spiegelschicht, die, wie ich gesagt habe, gerade an der Oberfläche der Gelatine liegt.

d) Alles, was die Oberfläche der Gelatine der entwickelten Platte angreift (Waschen, zu starkes Reiben der feuchten Platte, Absetzen von etwas Quecksilberoxyd auf der empfindlichen Schicht usw.), verhindert das Auftreten des Weiß, mag man die Platte in der Laut oder in der Benzolküvette betrachten.

e) In zu schwach belichteten Platten, dann, wenn noch keine Farbe von langer Wellenlänge (grün, gelb, rot) auf das Brousilber gewirkt hat, wird doch durch einfache Verstärkung glänzendes Weiß erzielt, besonders wenn man mit langsam wirkenden Platten arbeitet. Bei der Annahme, daß zwei Komplementfarben, z. B. Rot und Grün oder Gelb und Violett, registriert würden, ist diese Bildung des Weiß unverständlich.

f) Das Weiß tritt auch in Platten auf, die ohne Quicksilberspiegel exponiert sind, in denen also die Zenterschen Streifen nur außerst fein sind. Das durch Verstärkung betriebe Weiß ist so glänzend, wie es nur in den unter gewöhnlichen Bedingungen erhaltenen Bildern sein kann.

g) Man erhält Weiß auch durch Verstärkung solcher Bilder, die mit Hilfe von nicht-sensibilisierten, also für Rot, Orange, Gelb und Grün unempfindlichen Emulsionen hergestellt sind.

h) Die Untersuchung des Weiß in sehr sehr einfallendem Lichte (mit Benutzung des Glaskells) zeigt, wie ich schon gesagt habe, nicht die geringste qualitative Veränderung, während alle übrigen Farben unter diesen Bedingungen nach dem Grünfärbblau hin verschoben werden. Beim sei außerdem, daß, während das Rot zur Umwandlung in Blau-

grün drei Farben, Orangerot, Gelb und Hellgrün, überspringt, das Blau nur ganz wenig zum Violet wandert. Dieses, auch in mathematischer Hinsicht leicht verständliche Resultat, demzufolge eine polychrome Platte unter den angegebenen Verhältnissen fast einfarbig (blaugrün) erscheint, ist der Lehmannschen Theorie nicht günstig. Entsteht nämlich das Weiß wirklich durch den Einfluß zweier Reihen von reflektierenden Blättchen, welche zu Komplementfarben, z. B. zu Rot und Grün, gehören, so sieht man nicht ein, warum bei der Umwandlung des Rot in Blaugrün und des Grün in Dunkelblau, also in zwei Farben, die nicht mehr komplementär sind, das Weiß nicht in mehr oder minder ausgesprochenes Blau übergeht und damit als Weiß verschwindet.

i) Neuere Untersuchungen von Dunschnitten haben mir gezeigt, daß die dem Weiß angehörigen Seinen, gleich weit voneinander entfernten Linien in der Regel die Zahl drei nicht überschreiten und daß, abgesehen von dem durchsichtigen Knotenraum hinter der Spiegelschicht, die Zwischenräume zwischen den übrigen Blättchen von einem diffusen Niederschlag erfüllt sind. Unter diesen Umständen muß die Interferenzwirkung derartiger Blättchen, wenn das Licht überhaupt bis zu ihnen gelangen kann, gleich Null sein.

k) Die spektralanalytische Untersuchung des reinen Weiß schließlich hat mir ein kontinuierliches Bild ohne deutliche Lücken gezeigt; das dem von einem weißen Gefernstande ausgesandten Spektrum mehr oder weniger gleichkommt.

Wodurch erklärt sich diese Differenz zwischen Lehmanns spektral-analytischen Beobachtungen und den meinigen? Meiner Meinung nach liegt die Ursache darin, daß Lehmann nicht reines glänzendes Weiß untersucht hat, wie es durch Verstärkung in langsam wirkenden Platten mit ganz seinem Korn entsteht, sondern jene halbweißen, bläulichen oder zum Violett neigenden Töne, die in sehr schnellen Platten ohne Verstärkung ²³⁾ gewöhnlich auftreten. Derartiges Pseudoweiß sieht, in der Benzolküvette betrachtet, etwas besser aus, kann aber nie mit dem Weiß verglichen werden, welches man unter den von Lippmann, Neuhaus und mir beobachteten Bedingungen, d. h. durch Behandlung mit Sublimat und Amidol-Sulfit nach schwacher Entwicklung bekommt.

Diese Annahme erscheint mir um so eher zulässig, als ich mich kürzlich bei spektroskopischer Untersuchung jenes schmutzigen Grau, wie man es ohne Verstärkung in schnell wirkenden, z. B. in den von Kranseder u. Cie. in München ²⁴⁾ fabrizierten Platten erhält, davon habe überzeugen können, daß das Spektrum in der Tat an gewissen Stellen Maxima aufweist.

Was mich selbst anbelangt, so muß ich sagen, daß ich nie eine befriedigende Tönung der Bilder erzielte, bevor ich die Verstärkung richtig zu benutzen gelernt hatte. Heute hingegen besitze ich Photoklemmen von Gipsstatuen, von Zeichnungen, von hellen Blumen usw., in denen das Weiß reiner und kräftiger als auf den besten Schwarz-photographien hervortritt.

5. Analyse der grauen und dunklen Partien.

Die dunklen oder mit schwarz gemischten Tönen beruhenden, wie aus der Theorie folgt, auf der Durchsichtigkeit und Zartheit der Zenkerschen Blättchen. Betrachtet man z. B. ein Dunkelgrün, wie es in Fig. 16 reproduziert ist, so bemerkt man, daß die Spiegelzone vollständig fehlt und sich an ihrer Stelle eine vollkommen farblose Knotenebene befindet. Beachtenswert ist auch die geringe Zahl der Zenkerschen Blättchen, 4 oder 5, und besonders ihre große Dünneheit, ihre ausgezeichnete Transparenz und ihre nur leicht gelbliche Färbung. In manchen Fällen scheinen die Schichten nur aus einer einzigen Reihe gelblicher Körner zu bestehen. Die Knotenräume sind rein, verhältnismäßig groß und ganz frei von Niederschlägen. Unter solchen Bedingungen reflektiert begeiftlicherweise die Platte nur einen sehr kleinen Teil des einfallenden Lichtes und läßt darum den dunklen Hintergrund der mit Judenpech belegten Glasplatte durchschimmern.²⁵⁾ Natürlich wird die Farbe umso dunkler, je blasser die Zenkerschen Blättchen sind. Auch erweisen sich die dunklen Farben beim Abreiben der Platte als sehr beständig, ein Umstand, der leicht verständlich ist, wenn man sich die außerordentliche Durchsichtigkeit der Lamellen vergegenwirkt, die in ihrer Gesamtheit an dem Interferenzvorgange teilnehmen können.

6. Glanz und Reinheit der Interferenzfarben.

Jeder, der sich nur ein wenig mit der Praxis der Lippmannschen Farbenphotographie beschäftigt hat, wird die großen Unterschiede in Glanz und Reinheit der Farben beobachtet haben. Gewisse, sehr durchsichtige Platten reproduzieren das gesamte Spektrum in glänzenden, reinen Tönen; andre Emulsionen geben gleichfalls sämtliche Farben, aber matt und unein, wie von einem grauen oder weißlichen Schleier bedeckt wieder; weitere, verhältnismäßig empfindliche Platten, die sonst gute Farben zu liefern vermögen, verwandeln das Weiß in Grün, Violett oder Creme, und noch andre schließlich kopieren gewisse Farben, gewöhnlich rot, orange und gelb ziemlich trü, versagen aber beim Grün, Blau und Violett.

Um diese Erscheinungen zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß die im Prinzip exakte Zenkersche Theorie in der Praxis nur mangelhaft und unter Störungen verwirklicht wird, die zum großen Teile der speziellen Natur der photochemischen Reaktionen zuzuschreiben sind. Weder sind die Zenkerschen Streifen vollkommen glatte, gegen die Knotenräume wohl abgegrenzte Lamellen, noch erweisen sie sich überall als gleich dick und gleich, sie besitzen also jene gleichförmige, vollenkte Transparenz nicht, die die Theorie, damit alle Streifen im richtigen Verhältnis an der Reflexion des einfallenden weißen Lichtes teilnehmen können, erfordert.

Um auf den speziellen Fall des Glanzes und der Intensität der Interferenzfarbe zurückzukommen, so nimmt man gewöhnlich nach dem Vorgange Zenkers und Lippmanns an, daß der Farbenwert von der

Güte der Lamellenstruktur der Platte abhängt und daß die Farbtöne umso reiner und lebhafter sind, je größer die Zahl der reflektierenden Schichten ist. Im großen und ganzen ist diese Vorstellung auch richtig, aber doch entspricht die Praxis der Theorie nicht vollkommen. So haben meine an einer großen Zahl von Platten mit verschiedenem Glanz der Farben angestellten Studien gezeigt, daß manche von 10 oder 12 regelmäßigen, klaren Schichten gelieferte Bilder weniger glänzende Farben geben als andre, in denen nur 3 oder 4 besonders kraftige und korrekte Blättchen zu erkennen waren. Der Glanz der Farbe hängt also nicht ausschließlich von der Quantität, sondern auch von der Qualität der Lamellen und Knotenräume ab.

Um meine Vorstellungen, in denen die im hunderten von sorgfam Beobachtungen gesammelten Daten zusammengefaßt sind, kurz zu formulieren, weise ich darauf hin, daß in der großen Mehrzahl der Fälle die Farbe in allererster Linie durch Reflexion des Lichtes an den Oberflächenschichten der beiden ersten Zenkerschen Blättchen und darauf folgender Interferenz erzeugt wird. Die tiefer liegenden Blättchen vom dritten an haben auf die Entstehung des farbigen Bildes nur sehr geringen Einfluß, erstens weil sie weder genügende Mengen von Licht empfangen, noch auch das wenige empfangene Licht wirksam wieder nach außen werfen können; zweitens weil sie weder scharfe Grenzen haben, noch auch durch farblose Knotenräume voneinander getrennt sind, so daß die Wellen in ihnen nicht recht analysiert werden können, sondern Dispersionserscheinungen auftreten, die in diffusen mehr oder minder grauen Strahlen, ähnlich den an der Hinterseite der Gelatine reflektierten ihren Ausdruck finden, und drittens weil infolge der Entwicklung und Verstärkung die beiden ersten Blättchen die andern an Reflexionsvermögen bei weitem übertreffen.

Die wichtigsten Experimente, auf die sich diese Ansicht stützt, sind einfach und leicht zu interpretieren. Wie ich bereits weiter oben gesagt habe, und wie auch Neuhauß angibt, beobachtet man, sobald man die getrocknete Platte mit einem in absoluten Alkohol getauchten Wattiebausch reibt, daß sich die Farben schnell nach dem brechbareren Teil des Spektrums hin verschlieben. So wird das Rot beim Reiben zunächst Orangerot, dann Gelb und Grün, schließlich Blau und Violett, und diese veränderten Farben halten sich in der getrockneten und in eine Benzolküvette gelegten Platte unbegrenzte Zeit, lassen sich also durch Erosion des ersten Zenkerschen Blättchens erklären. Setzt man das Reiben noch weiter über das Violett, d. h. über den letzten sichtbaren Teil des Spektrums hinaus fort, so kann die ursprüngliche Farbe noch einmal wieder auftreten, sie ist aber dann so dunkel und matt, daß ihr Einfluß auf die dem untersuchten Teile der Platte angehörige Tonung gleich Null oder fast gleich Null ist. Weiteres Abreiben führt immer, vom vierten Blättchen an, zu vollkommenem Erlöschen der ursprünglichen Farbe. Diese Methode des Abreibens ist also, wenn man sie auf eine Farbe richtig anwendet, zum Studium des funktionellen Verhaltens der einzelnen Zonen sehr geeignet.

Wie mir scheint, werden die angeführten Phänomene unter der Annahme leicht gedeutet, daß die normale Farbe durch Interferenzwirkung der beiden ersten Zenkterschen Blättchen und vielleicht auch noch des dritten, welches dann zur Verstärkung dienen würde, erzeugt wird. In der Tat wirkt das langsame Abreihen der trocknen Gelatine mit einem Wattebausch ganz allmählich, indem zunächst, wenn wir von der Grenzzone abssehen, das erste Zenktersche Blättchen dünner wird, so daß sich die Entfernung seiner Oberfläche zu derjenigen des zweiten Blättchens verkürzt und nacheinander alle Werte zwischen der halben Wellenlänge der ursprünglichen Farbe und dem Violett annimmt. Ist das erste Blättchen vollständig entfernt, so wird die Oberfläche der Gelatine von irgendeiner Ebene gebildet, die man sich parallel den Schichten durch den zweiten Knotenraum gelegt denken kann. In diesem Falle aber ist die Entfernung zwischen den beiden jetzt zur Wirkung gelangenden, reflektierenden Ebenen, nämlich der Oberfläche der Platte und dem zweiten Zenkterschen Blättchen, bereits kleiner als die Hallwelle des Violetts und darum kann durch sie keine Farbe mehr hervorgerufen werden. Falls also das dritte Zenktersche Blättchen nicht vollkommen scharf abgegrenzt ist und kein genügend großes Reflexionsvermögen besitzt, verschwindet die Farbe definitiv. In gewissen Fällen aber sind die dritte und auch die vierte Schicht ihrer Aufgabe noch gewachsen und stellen darum die ursprüngliche Farbe, wenn auch nur sehr dunkel und matt, wieder her. So erscheint die Farbe einer Apfelsine, nachdem sie durch Entfernung des ersten Blättchens verschwunden ist, durch Interferenz zwischen der zweiten und dritten Schicht braunlich oder dunkelorange wieder (Betrachtung in der Benzolküvette!).

2. Die Richtigkeit meiner Auffassung konnte ich bestätigen, als ich das abgebogene Gebiet bei jedem Farbenwechsel der Untersuchung unterswarf. Als Versuchsmaterial dienten feine Schnitte, die durch Zerhaken der Gelatine mit einem senkrecht gehaltenen Skalpell gewonnen waren. So zeigte sich z. B. an den Stellen, an denen die rote Farbe in Grün überging, daß das erste Zenktersche Blättchen nur dünner geworden war; das Auftreten des Blau fiel mit der fast vollkommenen Zerstörung dieses selben Blättchens zusammen, und das Wiederauftreten des Rot erfolgte, sobald die Abtragung — bei vollständiger Unverschuldetheit der zweiten und dritten Lamelle — bis zum zweiten Knotenraum fortgeschritten war. Die Zerstörung des zweiten Blättchens schließlich war gleichbedeutend mit vollständiger Zerstörung der ursprünglichen Farbe.

3. Der Glanz der Farben ist, wie ich bereits gesagt habe, von der Dicke der Platte und damit auch von der Zahl der Zenkterschen Blättchen unabhängig. Bisweilen sieht man in ganz dünnen Platten von $4-5 \mu$ recht glänzende Farben.

Die vorstehenden Daten und Ideen beziehen sich auf farbige Photographien natürlicher Objekte, bei denen es sich meist um Mischfarben handelt. Bei den Photochromien des Spektrums, Photographien mikroskopischer Präparate, kurz, immer dann, wenn eine reine oder fast reine Welle auf die Platte wirkt, sind die tiefen Blättchen oft fast ebenso

gut ausgebildet, wie die an der Oberfläche liegenden. In deratigen Fällen zerstört Abreihen der Platte die Farbe natürlich erst dann, wenn die vier oder fünf ersten Blättchen fortgenommen sind.

7. Analyse der durch übermäßige Verstärkung weiß gewordenen Platten.

Die obenstehenden Ergebnisse meiner Untersuchung des Weiß machen die Ursache einer Erscheinung, die an den gefärbten Teilen eines Bildes bei übermäßiger Verstärkung (im Sublimatabad mit darauf folgender Schwarzung mit Amidol-Sulfit) vor oder nach der Fixierung auftritt, leicht verständlich.

Ich hatte bereits darauf hingewiesen, daß bei der Verstärkung die Körner des Metallniederschlags größer werden, dadurch näher aneinander kommen und daß sich infolgedessen das Reflexionsvermögen der Zenkterschen Blättchen, besonders des ersten, das den Reagenzien am leichtesten zugänglich ist, erhöht.

Solang die Körner der ersten Metall-schicht eine gewisse Durchsichtigkeit bewahren (erste Verstärkung), ändert sich die Farbe nicht merklich, da ein Teil der einfallenden Strahlen das zweite Blättchen erreichen und von ihm rückwärts reflektiert werden kann. Verliert aber, wie es nach der zweiten Verstärkung gewöhnlich geschieht, das erste Blättchen seine Durchsichtigkeit fast ganz, so ist das Gleichtgewicht in der Reflexionswirkung der beiden ersten Schichten gestört, da dann der dessen nimmt die Farbe ein schmutzigweißes Aussehen an, und der Mangel an Transparenz wird um so größer, je dicker die Metallkörper der ersten Lamelle werden. Bei kräftiger Verstärkung verschwindet besonders an den stark belichteten Partien die Farbe völkommen, und das Bild erscheint wie von einem milchigen Schleier bedeckt.

In Fig. 7, 8 und 9 läßt sich die Veränderung des Aussehens von Schlitten durch fast reines Grün vor und nach der Verstärkung erkennen. Vor der Verstärkung sind die Zenkterschen Streifen blaß und feinkörnig, und an der Oberfläche fehlen die metallischen Niederschläge gänzlich (Fig. 7). Daher kann das Licht den zweiten und dritten Streifen treffen und sich damit deren analytische und reflektierende Wirkung summieren. Anders aber liegen die Dinge in Fig. 9, die einen Schnitt durch dieselbe Farbe nach zweimaliger Verstärkung darstellt. Alle Schichten, besonders die erste, wirken wie ein Weiß erzeugender Spiegel, d. h. sie enthalten außerordentlich grobe Körner und haben einen großen Teil ihrer Durchsichtigkeit eingebüßt. Außerdem kann man beobachten, wie mit der Gelatine auch jede einzelne Schicht deutlich dicker geworden ist. Die



Fig. 7.

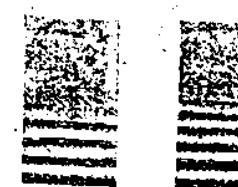


Fig. 8.

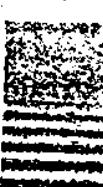


Fig. 9.

Grenzschicht endlich hat der Spiegelzone vollkommen weichen müssen.²⁶⁾

Fig. 8 zeigt dieselbe Farbe nach einmaliger Verstärkung.

Das praktische Ergebnis der Untersuchung über verstärkter Bilder führt zu folgender Regel: die Lippmannschen Photochromien sollen — zur richtigen Ausbildung des Weiß — einmal, dürfen aber nie zweimal verstärkt werden, weil sonst das erste Blättchen in eine un durchsichtige Spiegelschicht verwandelt wird und damit die Wirkungen chromatischer Interferenz, die durch die tiefen Schichten, besonders die zweite, ausgeübt werden können, unmöglich werden.

8. Analyse der überexponierten Platten.

Schon bei einfacher Betrachtung zeigt das überexponierte Bild glanzloses Weiß (Grau oder Rosa) und mehr oder minder reine, in allen Fällen aber harte, zu chromatischen Silhouetten gewordene Farben. Die mikrographische Analyse erklärt uns dieses Phänomen, das zu den häufigsten Mißgeschicken beim Lippmannschen Verfahren gehört, ohne Schwierigkeit.

Die Zenkerschen Blättchen solcher Platten bestehen aus einem dünnen, gelblichen, außerordentlich blassen Niederschlage, der die Lichtstrahlen bis zu den tiefer liegenden, gewöhnlich in gräßiger Anzahl als in den richtig exponierten Proben vorhandenen Schichten passieren läßt. Außerdem sind die Knotenräume mehr oder minder stark beeinflußt; sie zeigen eine zarte, leicht graue Kornbildung, wodurch der Gegensatz zwischen Schichten und Zwischenräumen beträchtlich abgeschwächt wird (Fig. 13). Schließlich fehlt das erste Zenkersche Blättchen vollkommen oder ist doch zu einem blassen, unbestimmten Streifen reduziert (Fig. 12 und 13). Dieselbe Blässe findet sich, wenn auch weniger ausgesprochen, in der zweiten Zone. Das Phänomen beruht natürlich auf Er müdung des Oberflächengebietes der lichtempfindlichen Schicht, das, zu stark polarisiert, nicht mehr zu dunkler Farbe reduziert werden kann.

Das Gebiet des Weiß zeigt in überexponierten Platten eine recht blassen und durchsichtige Spiegelschicht, die bei beträchtlicher Solarisation sogar vollständig fehlen kann. Ihre blassen, kleinen, gelblichen und fast unsichtbaren Körper besitzen nur geringes Reflexionsvermögen. Hinter der Spiegelschicht folgen verschiedene feine Streifen ohne Kontrast und ein ausgedehntes Gebiet ungemein kräftiger und verhältnismäßig kräftiger Reduktion, das sich bis zum Glas auszudenken pflegt.

9. Veränderung der Farben durch übermäßige Entwicklung oder Verstärkung.

Die geringste Überschreitung der Expositions dauer führt, wie weiter unten dargelegt werden wird, Fälschung der Farben und Verlust des Weiß herbei. Eine Ausnahme bilden nur Rot und Orange, zwei Farben, die bei ihrer geringen photochemischen Wirksamkeit bei mäßiger Überexposition eher gewinnen als verlieren.

Der Farbenwert des Bildes wird aber auch bei zu kräftiger Entwicklung oder Verstärkung verändert, und zwar auch dann, wenn es sich um richtig oder sogar um zu wenig exponierte Platten handelt. Ist der Schaden nicht so groß, so wird der Fehler durch Montierung unter einem Glaskiel ausgeglichen, da die Gelatine unter dem Einfluß des Kanadabalsams etwas Wasser verliert und dadurch die Zenkerschen Blättchen näher aneinander gerückt werden. Überschreitet der Fehler aber gewisse Grenzen, so erweisen sich die Farben als so verfälscht, daß weiter mäßig schräg einfallendes Licht, noch auch die Beleuchtung in der Benzolküvette dem Bilde die natürliche Tönung wiedergibt.

Die mikrographische Analyse zeigt uns, daß derartige Farbenveränderungen auf Verdickung des ersten Zenkerschen Blättchens, das zurückzuführen sind. Da durch die Verdickung die Wegdifferenz zwischen den an der Oberfläche und den im Innern der Platte reflektierten Strahlen vergrößert wird, so wird bei senkrechter oder fast senkrechter Beleuchtung nicht mehr dieselbe Welle, die das Zenkersche Blättchen erzeugt hat, sondern vielmehr eine Welle von größerer Länge dominieren.

Eine der unangenehmsten und häufigsten Zufälligkeiten beim Lippmannschen Verfahren ist der Übergang des Blau und Violett in Weiß. Diese Veränderung hat ihre Ursache nicht in einer Verengerung der Zwischenräume, sondern einzig und allein in zu geringer Durchsichtigkeit der Zenkerschen Blättchen, besonders des ersten, das in diesem Falle wie ein undurchsichtiger Schirm wirkt. Es ist also ganz unwesentlich, daß die Knotenräume und die tiefer liegenden Blättchen scharf abgegrenzt sind oder daß die oberste Zone unversehrt geblieben ist, die Wellen können überhaupt nicht ins Innere des Blättchens eindringen und darum auch keine Interferenzerscheinungen liefern. In den ohne Glaskiel und ohne Benzolküvette betrachteten Platten tritt dieser Fehler auch dann auf, wenn das Blau gut herausgekommen ist, weil die Grenzzone, die, wie leicht ersichtlich, um so mehr stört, je kürzer die Welle der betreffenden Farbe ist, einen schädlichen Einfluß ausübt.

Korrigiert die Küvette den Fehler nicht, so kann man, um die Platte durchsichtiger zu machen und dadurch dem Licht den Zutritt zu den tieferen Schichten zu ermöglichen, zu Abschwächen greifen. Für die Prophylaxe ist man auf leicht gelbliche Schirme angewiesen, die die zu energetische Wirkung der kürzeren Spektralwellen abschwächen. Derartige Schirme sind von allen Forschern, besonders auch von Neu-

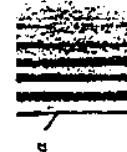


Fig. 10.

Fig. 11. Die Zenkerschen Blättchen solcher Platten bestehen aus einem dünnen, gelblichen, außerordentlich blassen Niederschlage, der die Lichtstrahlen bis zu den tiefer liegenden, gewöhnlich in gräßiger Anzahl als in den richtig exponierten Proben vorhandenen Schichten passieren läßt. Außerdem sind die Knotenräume mehr oder minder stark beeinflußt; sie zeigen eine zarte, leicht graue Kornbildung, wodurch der Gegensatz zwischen Schichten und Zwischenräumen beträchtlich abgeschwächt wird (Fig. 13). Schließlich fehlt das erste Zenkersche Blättchen vollkommen oder ist doch zu einem blassen, unbestimmten Streifen reduziert (Fig. 12 und 13).

Das Gebiet des Weiß zeigt in überexponierten Platten eine recht blassen und durchsichtige Spiegelschicht, die bei beträchtlicher Solarisation sogar vollständig fehlen kann. Ihre blassen, kleinen, gelblichen und fast unsichtbaren Körper besitzen nur geringes Reflexionsvermögen. Hinter der Spiegelschicht folgen verschiedene feine Streifen ohne Kontrast und ein ausgedehntes Gebiet ungemein kräftiger und verhältnismäßig kräftiger Reduktion, das sich bis zum Glas auszudenken pflegt.



Fig. 13.

haus und Lehmann mit gutem Erfolge benutzt worden. Ich gebrauche eine schwache Lösung von Anilinrot mit etwas Erythrosin in Collodium, mit der ich die Hinterseite der Glasplatte überziehe; so vermeide ich die Farbenfilter, die nicht nur ziemlich hoch im Preise stehlen, sondern auch einen großen Teil des Lichts absorbieren und, auch wenn sie noch so gut ausgeführt sind, doch die Reinheit der Bilder beeinträchtigen.

10. Verfälschung der Farben durch Feuchtigkeit der Platten.

Obwohl durch andere Vorgänge als durch Übertreibung bedingt, treten ähnliche Wirkungen von Verfälschung der Farben bei Benutzung zu trockner Platten bei feuchtem Wetter auf. Die richtig aufgenommenen und fixierten Zentkerschen Blättchen entfernen sich unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit beträchtlich voneinander, und es entsteht daraus der schon oft bemerkte Fehler, daß in dem in senkrechtem Lichte betrachteten Bilde die Farben nach der Seite der größeren Wellenlängen hin verschoben werden, so daß Grün zu Gelb und dieses zu Orange oder Rot usw. wird. Um diesen Fehler zu vermeiden, bringt man die Platte, bevor man sie in die Kassette legt, in hygrometrischer Hinsicht mit der Atmosphäre in Gleichgewicht. Ein ziemlich gefährliches Hilfsmittel bildet auch die Verkleinerung des Korns der Zentkerschen Blättchen mit Hilfe eines Abschwächers.²⁷⁾

Die umgekehrte Erscheinung tritt ein, wenn man die Platten aus der Luft in die Benzolkivette bringt oder im Prism montiert. Die dadurch hervorgerufene Veränderung der Farbe geht in der Richtung zum brechbareren Teile des Spektrums vor sich und bewirkt bisweilen eine Verschiebung um etwas mehr als einen halben Ton, indem z. B. das Rot in Orangerot und Orange in Gelblich übergeht. Blau und Violett hingegen werden kaum modifiziert oder gewinnt eher an Kraft und Reinheit.

Diese wohlbekannte Erscheinung beruht meinem Erachten nach auf der Wasserabgabe der Gelatine an das Benzol oder den Kanadabalsam, wodurch natürlich die Entfernung zwischen den einzelnen Blättchen geringer wird. Um diesem Überstande abzuheben, entwickelt man etwas stärker, damit die Farben zum Rot hin verschoben werden, und noch besser, man erwärmt die Platten vor der Belichtung und kurz bevor man sie in die Quecksilberkassette legt, einige Minuten im Trockenschrank auf 30°.

11. Verfälschung des Farbtöns an den dunkleren Partien der Platte.

Bei schwach belichteten Platten oder an Stellen, die den Schattenpartien eines farbigen Gegenstandes entsprechen, zeigt das Bild, anstatt die natürliche Tönung treu wiederzugeben, eine andre Farbe, und zwar ist sie im Gegensatz zu den an überbelichteten und überexponierten Platten beobachteten Erscheinungen in der Regel nach dem brechbareren Teil des Spektrums hin verschoben.

So zeigen die Schattenpartien eines Frauenkopfes, bei Sonnenbeleuchtung an Stelle der rosigen oder bräunlichen grünliche oder grünlichgelbe Töne. Eine an den belichteten Stellen richtig wieder gegebene Apfelsine zeigt im Schatten reines Grün. (Fig. 16.) Diese und andere Unvollkommenheiten der dunklen oder nur kurze Zeit exponierten Objekte lassen sich, wie aus meinen mikrographischen Untersuchungen hervorgeht, in der Haupsache auf den Fixierprozeß (Wirkung des Cyanids oder Hyposulfits) zurückführen. In der Tat wurde, um bei dem Beispiel der Apfelsine zu bleiben, die Platte sowohl an den hellen wie an den dunklen Partien von der entsprechenden Strahlung, nur mit verschiedener Intensität, getroffen (Reflexe an benachbarten Gegenständen waren ausgeschlossen), aber an den stark belichteten Stellen entstanden dichte, zahlreiche Blättchen, während im Schatten diese Blättchen fein und blaß waren, manchmal sogar nur aus einer einzigen Reihe gelblicher Körnchen bestanden.

Die Ursache dieser schon von O. Cramer beobachteten Erscheinung ist die, daß durch das Fixieren um so mehr Bromsilber aus der Gelatine herausgelöst wird, je schwächer die Lichtwirkung gewesen ist und darum die dünnen Blättchen an den dunklen Partien beim Trocknen der Gelatine näher aneinander rücken, während sie an den hellbelichteten, an löslichem Bromid ämteren Stellen ihre Entfernung kaum ändern. Aus dieser Tatsache läßt sich die praktische Lehrzeichen, daß die Lippmannschen Platten nicht fixirt werden dürfen, weil das Fixiertröpfchen des Silberbromids eine allgemeine Fixierung der Körnchen und damit die Praktikabilität der Farbe zur Folge hat.

Meiner Ansicht nach verursacht vollständige Fixierung des Bildes auch dann, wenn alle andern Operationen, Exposition, Entwicklung, Verstärkung usw. gut vorstehen gegangen sind, bei senkrechter oder fast senkrechter Beleuchtung zum mindesten eine leichte Abweichung in der Richtung zum brechbareren Teile des Spektrums hin, ein Fehler, der sich nicht beseitigen läßt, da Montierung unter dem Glaskiel die Abweichung nur noch vergrößern würde. Und wenn dieser Fehler weniger häufig als der entgegengesetzte (zu große Entfernung der Knotenräume) beobachtet wird, so liegt dies an der kraftigen Versarkung, die, wenn auch nicht an allen Stellen des Bildes, doch bis zu einem gewissen Grade die Verkleinerung des Zwischenraums zwischen den Zentkerschen Blättchen (hauptsächlich durch Verdickung des ersten Streifens) kompensiert.

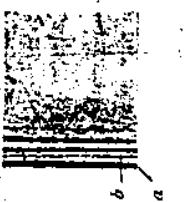


Fig. 14.

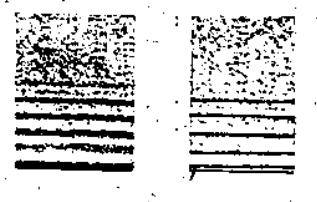


Fig. 15.



Fig. 16.



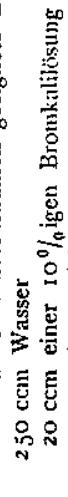
Fig. 17.

Aus den Darlegungen an dieser und anderen Stellen der vorliegenden Arbeit ergibt sich, daß die am häufigsten anzutreffende Unvollkommenheit der nach dem Lippmannschen Verfahren hergestellten Photochromien auf der fast unvermeidlichen Veränderung der normalen Entfernung zwischen den Zenkerschen Blättchen beruht, einer Veränderung, die durch den Mechanismus der photographischen Operationen bedingt ist. Unter gewissen Bedingungen (bei vollständiger Fixierung, zu kurzer Expositionsduer, zu schwacher Entwicklung usw.) kommen die Schichten einander zu nahe und die Farben verschieben sich nach dem Blau hin. In andern, sehr viel häufigeren Fällen hingegen werden die Streifen dicker, die reflektierenden Oberflächen entfernen sich voneinander, und die Farben werden dadurch zum Rot hin verschoben.

12. Analyse der Bilder mit matten, erloschenen Farben.

Manche Emulsionen zeigen trotz großer Durchsichtigkeit die Neigung, die Farben nur matt und die weißen Töne überhaupt kaum wiederzugeben. Das Mikroskop zeigt bei der Untersuchung derartiger Platten, daß die Ursache dieser Erscheinung in zu geringem Kontrast zwischen den Zenkerschen Blättchen und den Knotenräumen zu suchen ist. Die Blättchen bilden sich zwar in genügender Anzahl, aber mit ihrer gelblichen oder helgrünlich-grauen Farbe unterscheiden sie sich zu wenig von den ebenfalls mehr oder minder grauen Knotenräumen. Die das Weiß reproduzierende Spiegelzone ist sehr bläß und durchsichtig und besitzt kein Reflexionsvermögen.

Um diesem, leider sehr häufigen Mangel — in der Regel liefert jede dritte oder vierte Emulsion Bilder mit matten, erloschenen Farben, ohne daß der Grund dafür bekannt wäre — abzuhelfen, halte ich viele Versuche angestellt und mein Ziel schließlich auch durch Veränderung des Entwicklerbades erreicht. Das zur Erhöhung des Kontrastes zwischen den Blättchen und den Knotenräumen geeignete Bad enthält:



15 ccm einer 1%igen Lösung von Pyrogallussäure, und es gilt als allgemeine Regel: Reduktionserscheinungen treten in den Knotenräumen bei einem *Überschuß von Ammoniak* sehr schnell auf, während die Undurchsichtigkeit der Zenkerschen Blättchen durch einen *Überschuß von Bronia und Pyrogallussäure* erhöht wird; jedoch dürfen die Blättchen nicht so undurchsichtig sein, daß die verstärkende Wirkung der tiefenliegenden Schichten vorteengt.

13. Zenkersche Blättchen in den ohne Quecksilberspiegel exponierten Platten.

Die schon älteren Untersuchungen Krones und die neueren Forschungen Rothés haben die Möglichkeit gezeigt, mit Lippmannschen Platten Interferenzfarben ohne Anwendung des Quecksilberspiegels zu erhalten. Die so dargestellten Bilder haben nur schwachen Glanz

und erfordern überdies beträchtlich längere Exposition. Dies ist begreiflich, da die das Bild erzeugenden stehenden Wellen bei dem Zusammentreffen der einfallenden Strahlen mit den wenigen Wellen entstehen, die an der Grenze zwischen Gelatine und Luft reflektiert werden. Ich habe das interessante Experiment wiederholt und verhältnismäßig gute Aufnahmen kurzweiliger Strahlen (violett bis grün) erzielt; recht wenig zufriedenstellend hingegen war die Wiedergabe des Rot-, Orange- und Gelb. Die Betrachtung der Dünnschnitte zeigt in allen Fällen das Vorhandensein richtiger Zenkerscher Blättchen, die allerdings nur wenig zahlreich und voneinander durch nicht ganz niederschlagsfreie Knotenräume getrennt sind. Fig. 17 zeigt einen Schnitt durch ein blaues Bild. Die Zenkerschen Linien, nur drei oder vier an der Zahl, bestehen aus außerst feinen Körnern. Am dunkelsten und am besten gezeichnet ist der zweite Streifen. In der Grenzzone findet sich kein Niederschlag, und damit wird bewiesen, daß ebenso wie bei den mit Quecksilber-Spiegel exponierten Platten die Oberfläche der Gelatine mit der ersten Knotenebene identisch ist.

Auch das Weiß dieser Aufnahme stimmt mit dem durch die Lippmannsche Methode erhaltenen überein: auf eine dichte, dünne Spiegelzone folgen einige feine Streifen, die weiterhin in einen unregelmäßigen grauen Niederschlag übergehen.

Ergebnisse.

Aus meinen langen und umfassenden Untersuchungen über die Struktur der Lippmannschen Bilder ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Wie schon Neuhaus erkannt hat, werden die Spektralfarben in den Lippmannschen Bildern durch eine Reihe von Metallschichten erzeugt, die durch farblose Knotenräume voneinander getrennt sind. Diese Schichten nehmen ein Drittel oder die Hälfte von der Dicke der Gelatine ein. In der Nähe der freien Oberfläche sind sie scharf gezeichnet und deutlich voneinander getrennt, je tiefer sie aber liegen, um so unbestimpter und diffuser sind sie.

2. Zwischen dem ersten Zenkerschen Blättchen und der Oberfläche findet sich zweilen eine klare Zone, die dem ersten Knotenraum entspricht. Häufig aber schrumpft sie infolge Verstärkung der Platte stark zusammen oder verschwindet sogar völkommen.

3. Die Farben der natürlichen Objekte liefern Bilder, deren Struktur im großen und ganzen mit derjenigen der Spektralfarben zusammenfällt.
4. Die Entstehung des Weiß beruht auf Bildung einer dichten, mit großem Reflexionsvermögen begabten, d. h. durch einen undurchsichtigen, dunklen, zusammengedrängten Niederschlag gebildeten metallischen Lamelle (Spiegelzone), in der obersten Gelatineschicht. Dann folgen einige feine, nahe aneinander liegende Streifen, die wahrscheinlich den kürzesten Wellen des sichtbaren Spektrums entsprechen.
5. Die mit Weiß gemischten Farben zeigen neben den ihnen eigentümlichen Schichten eine dünne, von Metallniederschlägen erfüllte Oberflächenschicht (Spiegelzone).

6. In gewissen Fällen zeigen die mit Weiß gemischten Farben zwei Arten Zentkerscher Blättchen; große, weit voneinander entfernte, den langen Wellen (der herrschenden Farbe) angehörige Streifen, und eine oder zwei feine, blasser, kleineren Wellenlängen entsprechende Schichten.

7. Das Interferenzphänomen, durch das die Farben in den Lippmannschen Bildern erzeugt werden, läßt sich in der Hauptachse auf das Zusammentreffen der am ersten mit den am zweiten Zentkerschen Blättchen reflektierten Strahlen zurückführen. Die übigen Lamellen wirken nur schwach, gewissermaßen verstärkend. Eine Ausnahme bilden die Kopien reiner Spektralfarben, bei denen Entstehung, falls der metallsche Niederschlag in den ersten Schichten klar durchsichtig ist, auch die tiefer liegenden Zonen mitwirken können.

8. Die gute Wiedergabe der Farben ist hauptsächlich durch die korrekte Begrenzung und vollkommene Durchlässigkeit der obersten Blättchen, sowie durch den normalen Wert der Knotenräume bedingt. Alle Ursachen, die (wie zu lange Exposition, zu energische Entwicklung, unrichtig getroffene Verstärkung usw.) das Gleichgewicht der beiden ersten Schichten hinsichtlich ihrer Intensität und Dicke oder (wie Fixierung, Luftfeuchtigkeit usw.) die Größe der Knotenräume stören beeinflussen, verändern die natürlichen Farben und rufen falsche Tönungen hervor. Daraus ergibt sich, daß die großen Schwierigkeiten der Lippmannschen Methode in folgendem bestehen: a) In der Platte muß die von dem farbigen Licht während der Exposition geschaffene Entfernung der einzelnen Blättchen trotz der zusammenziehenden Wirkung des Fixierprozesses und der ausdurchdringenden Wirkung der Verstärkung streng erhalten bleiben. b) Zu geringe Transparenz und zu große Dicke des ersten Zentkerschen Blättchens muß, obwohl eine gewisse Unidurchsichtigkeit zur richtigen Wiedergabe der hellen Töne unerlässlich ist, vermieden werden. Durch geschicktes, sauberes Arbeiten diese beiden einander entgegengesetzten Bedingungen zu vereinen, das ist die Aufgabe, die die Freunde der Interferenzmethode erfüllen müssen.

Fig. 4. Schnitt durch grünliches Gelb. Dieselben Bedingungen wie in Fig. 3, d, h. trockne Gelatine und Untersuchung in Kanadabalsam. Obj. 1, 40. Die Grenzzone und die Körnungen der einzelnen Schichten sind nicht zu erkennen.

Fig. 5. Schnitt durch reines, reihendes Weiß. Gequollene Gelatine, a: un-durchsichtige Spiegeldecke, b: die unter der Spiegeldecke liegenden feinen Streifen.

Fig. 6. Schnitt durch gelbliches Weiß. a: Spiegelzone, c: feiner Streifen, d: dem Gelb entsprechende Schichten.

Fig. 7, 8, 9. Einfluß der Verstärkung auf die Farbe.

Fig. 7 zeigt die nicht verstärkte Farbe (die Streifen erscheinen in der Reproduktion zu dunkel).

Fig. 8, dieselbe Farbe nach einmaliger Verstärkung.

Fig. 9 nach zweimaliger Verstärkung. Man beachte, wie das in Fig. 7 kaum sichtbare Korn dick und dunkel wird in Fig. 9.

Fig. 10. Rot. Die Dicke des ersten Zentkerschen Blättchens wurde durch Abreißen verringert, so daß jetzt blaue und grüne Streifen auftreten.

Fig. 11. Schnitt durch helles Grün, das durch Überexponierung und Überentwicklung weiß geworden ist; b: Spiegelzone, c: feiner, dem Weiß angehöriger Streifen; die äußeren Lamellen entsprechen dem Grün.

Fig. 12. Schnitt durch überexponiertes Blau. Man beachte die Blässe des ersten Zentkerschen Blättchens e und die Abwesenheit der Spiegelzone.

Fig. 13. Schnitt durch überexponiertes Orange. Der erste Zentkersche Streifen f fehlt und auch der zweite ist noch ziemlich blau.

Fig. 14. Schnitt durch helles, mit Weiß gemischtes Blau, a: Spiegelzone, b: feiner sekundärer Streifen.

Fig. 15. Schnitt durch helles (Zitronen-)Gelb. Der erste Zentkersche Streifen stellt die Übergangsphase zur Spiegelzone dar.

Fig. 16. Schnitt durch unterexponiertes und überentwickeltes Grün, das den Schattenpartien einer Apfelsine entspricht. Man beachte die Feinheit und Durchsichtigkeit der Zentkerschen Blättchen (die in der Reproduktion stark übertrieben gezeichnet sind).

Fig. 17. Schnitt durch die dem Blau entsprechenden Zentkerschen Streifen in einer ohne Quecksilberspiegel exponierten Platte.

Erläuterung der Figuren.

Fig. 1. Schnitt durch reines oder fast reines Rot. Quellung in Wasser und Untersuchung mit dem Zeissischen Arochromatobjektiv 1, 40, 2 mm. Zentrales, weißes Licht, a: Grenzzone, b: erstes Zentkersches Blättchen, c: zweiter Knotenraum, d: tieferliegende Zentkersche Blättchen mit unbestimmter Begrenzung, e: nicht geschichtetes Gebiet.

Fig. 2. Schnitt durch ein blaues Liebt (in der Reproduktion erscheinen die tieferliegenden Streifen schlecht gezeichnet und übertrieben). Gleiche Untersuchungsbedingungen wie bei Fig. 1.

Fig. 3. Schnitt durch das Rot in trocken, d. h. in Wasser nicht gequellener Gelatine. Untersuchung in Kanadabalsam. Zentrales, monochromatisches Licht.

Anmerkungen.

1) Zentker, Lehrbuch der Photochromie. Berlin 1868. Neu herausgegeben von B. Schwalbe. Braunschweig 1900.

2) Wied. Ann. 40. 1890.

3) Das Objektiv 1, 60 mit Monobromnaphthalin - Immersion läßt sich in unserm Falle nicht anwenden, da man die Zentkerschen Blättchen in diese Flüssigkeit nicht direkt einbetten darf.

4) Neuhauß, Wied. Ann. 65. 1898.

5) Als ich dies schrieb, Juni 1906, wußte ich nicht, daß schon im Jahre 1905 Dr. Lehmann in München die Lippmannschen Bilder ebenfalls analysiert und

sogar einige interessante Mikrophotographien von Dünnschichten belichteter Platten aufgenommen hatte. Auf Lehmanns Theorie über die Entstehung des Weiß wurde ich weiterhin zurückgekommen. Vgl. Lehmann, Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingungsdauer, Physik. Zeitschr. 6, Nr. 17, 1905. Derselbe: Zum Problem der Mischfarbenphotographien mittels stehender Lichtwellen. Diese Zeitschr. III, 1905, Heft 4.

6) Senior. Photography, London, Nr. 650, 3. Januar 1902.

7) Neuhaus, Neue Untersuchungen über Lippmanns Farbenverfahren. Phot. Rundschau, 1900, Heft 2 u. 3, Februar, März.

8) Man braucht die von Senior gesetzte Photographie des spektalen Röts nur zu betrachten, um zu sehen, daß ihm wahrscheinlich infolge Verwendung sehr langen Lichts und enger Diaphragmen ein Versehen unterlaufen ist. Außerdem sind in diesen Photographien der erste und letzte Streifen außerordentlich dick, was der Wirklichkeit nicht entspricht, und die Abstufung in der Intensität der Reduktion vom ersten Zenkerschen Blättchen ab, die sowohl Neuhaus als auch ich selbst bemerkt haben, fehlt vollständig.

9) Neuhaus, Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren. Halle 1898.

10) Infolge dieser Ausdehnung des Vehikels sind die dem Rot entsprechenden Zenkerschen Blättchen schon bei 150facher Vergrößerung sichtbar. Sowohl Streifen wie Metallkorn lassen sich sehr bequem mit dem Zeilischen Objektiv 1, 30 bei weißem Licht ohne Diaphragma und mit zentraler Beleuchtung studieren.

11) Ich spreche hier von der Dimension des Körner der durchsichtigen Emulsionen, d. h. jener, welche alle Farben, auch Blau und Violet, vollkommen registrieren. Das Korn derselben Emulsionen, die nur die langwelligen Strahlen, Rot und Gelb, wiedergeben, ist natürlich größer. Die von mir mit fast gleichbleibendem Erfolge gebrauchten Emulsionen haben — in Übereinstimmung mit denjenigen von Lippmann und Neuhaus — folgende Zusammensetzung:

Gelatine von Lautenschläger, Berlin	• • •	4 1/4
Destilliertes Wasser	• • •	100
Bromkalium	• • •	0,55
Cyanämlösung (1 : 500)	• • •	5 "
Frythrosinlösung (1 : 500)	• • •	2 "

Nachdem die Gelatine aufgelöst ist, fügt man das Bromid hinzu, und ist die Temperatur auf 30—32° gesunken, so gibt man die folgenden Sensibilisatoren zu der Lösung:

Gesättigte alkoholische Lösung von Oxychinol	8 ccm
Cyanämlösung (1 : 500)	5 "
Frythrosinlösung (1 : 500)	2 "

Dann wartet man, bis die Temperatur der Flüssigkeit weiter auf 26—28° gesunken ist, und gibt endlich im Dunkeln 0,75 Gewichtsteile reines kristallisiertes Silbernitrat (Marie Merck), das kurz vorher statthaft zerrieben ist, hinzu. Ohne das Fläschchen zu schützen, röhrt man ganz langsam und ununterbrochen die Flüssigkeit während der Umsetzung mit einem Glasstäbe um. Nach 5 Minuten ist die Emulsion fertig und kann auf Platten gegeben werden, die schließlich nach dem Röten von Lumière mit Alkohol behandelt und gewaschen werden.

Eine lange Erfahrung auf diesem Gebiete — zuerst arbeite ich mit der 165. Emulsion — hat mich davon überzeugt, daß alle von den verschiedenen Autoren

als unerlässlich für guten Erfolg angeführten Bedingungen (Verhältnis von Bromid zu Nitrat, langes Auswaschen der Platten, Dünne der Schichten, Trocken temperatur) nur einen sehr relativen Wert haben; jedoch gibt es einen Umstand, dem man die verdeckte Wichtigkeit bisher nicht gegeben zu haben scheint, und der doch *absolut entscheidend* für die Gewinnung vollkommen klar durchsichtiger Emulsionen, die allein ganz reines Weiß geben, ist: das ganz langsame und leise Umdrehen der Flüssigkeit in dem kritischen Moment der Umsetzung, wobei kein Schaum entsteht, noch die Luft in die Lösung eindringen darf. Meiner Meinung nach hängt die Dimension des Korns, ein äußerst wichtiger Punkt in der Lippmannschen Photochromie, fast ausschließlich von den *physikalischen Bedingungen* (besonders von dem, Unruhen und der Temperatur) ab.

Neue Untersuchungen, die ich im laufenden Jahre 1907 in der Absicht, Emulsionen von verschiedener Empfindlichkeit zu erhalten, unternommen habe, haben mich zur Herstellung zweier Emulsionsarten geführt, einer „langsamen“, welche glänzende Farben und leuchtendes Weiß liefert und einer „schnellen“, welche zwar auch gute Farben, aber weniger glänzendes und reines Weiß gibt.

Die langsame Emulsion erhält man nach dem angegebenen Verfahren, d. h. bei niedriger Temperatur und langsamem Schütteln und bei einer Temperatur von 40°. Nimmt man statt des kristallisierten geschmolzenes Silbernitrat, so ist die Geschwindigkeit größer, ebenso wenn man zu der Gelatine vor Hinzufügung des Nitrats einen Tropfen Ammoniak gibt.

Jede Plattenart hat ihre besonderen Eigenschaften. Die schnellen Platten sind wenig empfindlich gegen ultraviolette Strahlen und sehr empfindlich gegen Farben großer Wellenlängen und leisten ausgezeichnete Dienste bei der Aufnahme von Objekten, die wenig Weiß und Grau enthalten. Hingegen sind die langsamen unentbehrlich zur Reproduktion von Gegenständen, in denen Weiß und die hellen Farben vorwiegern; sie werden von den ultravioletten und den andern kurzweligen Strahlen des Weiß beeinflußt, was sie zur Erzeugung der Spiegelsschicht an der Oberfläche der Gelatine, die, wie wir weiterhin sehen werden, die Grundbedingung für die Entstehung von reinem Weiß ist, besonders geeignet macht. Überdies ist bei ihnen der Metallniederschlag sehr durchsichtig und von hellgelber Farbe. Immer aber, wenn es sich darum handelt, eine glänzende Photochromie zum Zwecke der Projektion zu erhalten, wie z. B. von Landschaften, Statuen, Gemälden usw., und große Geschwindigkeit nicht erforderlich ist, wird man die langsam wirkende vorziehen, die allein bei einer Verstärkung ganz reines Weiß, z. B. Wolken, weiße Blumen, Papier usw., aufzunehmen imstande ist. Das Verhältnis der Empfindlichkeit zwischen dem wenig und den stark geschüttelten Emulsionen beträgt 1 zu 2 1/2 oder 3. Ich benutze gegenwärtig mit gutem Erfolge zu mikrographischen Aufnahmen mehrfarbiger Präparate (Injektionen, mit mehreren Farben gefärbte Schnitte) die schnellen Emulsionen.

12) Vgl. die Abhandlung über die Polychromie mikroskopischer Metallkörnchen, diese Zeitschrift V. 1907, S. 137.

13) Diese von Lipp-Cramer bereits beobachtete und von Neubauß 1903 wieder erwähnte Eigentümlichkeit kann dazu benutzt werden, die unnötige Operation des Fixierens zu vermeiden und damit eine Verkleinerung der Knotenfäume zu hindern. Auch Lehmann hat die Platte nicht fixiert; s. Lehmann, Beitrag zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie, Freiburg i. B. 1906.

14) In einer Mikrophotographie des Rot, die ich der Liebenswürdigkeit des

Herrn Dr. Neuhauß verdanke, dessen schönes Photochromien ich vor kurzem bei einer Reise durch Berlin zu sehen Gelegenheit gehabt habe, ist die Grenzzone schon deutlich zu erkennen.

15) Diese Tatsache steht mit der Meinung Rothes in Widerspruch, der die Entstehung der Lippmannschen Farben der Reflexion des Lichts an einer nach seiner Ansicht zwischen der Platte und dem Quecksilber stets vorhandenen Luftschicht zuschreibt. (Comptes rendus. 139. 1904. 565—567.) Wäre der Sachverhalt tatsächlich so, d. h. finde die Reflexion der einfallenden Wellen an einer Substanz mit geringerem Brechungsexponenten als dem der Gelatine statt, so müßten wir an der Oberfläche der Gelatine statt einer Knotenebene einen Wellenbauch, ein Maximum, finden. Dies ist aber in den richtig exponierten, nicht verstärkten Platten nie der Fall.

16) Wenn in den langsamem Emulsionen die Spiegelschicht leichter entsteht, so hat das seinen Grund darin, daß diese Platten, wie bereits bemerkte wurde, für die brechbarsten Wellen des Spektrums besonders empfindlich sind.

17) Dies ungleiche Verhalten der Platte gegen Grün, Rot oder Orange findet sich leider sehr häufig und tritt auch in Emulsionen auf, die mit denselben Mengen von Erythrosinot, Cyanin und Glycerinrot versetzt sind. Daraum wird das Weiß bisweilen nicht rein, sondern mit rötlichen oder gelblichen Tönen gemischt wieder-gegeben.

18) Bei Anstellung des Experiments muß man die Platte von Zeit zu Zeit in einer Benzolküvette untersuchen.

19) Daß unter Umständen eine dritte Schicht wirksam sein kann, zeigt das Wiederauftreten des Gelb oder Orange, nachdem durch Schaben die röthlichweißen oder hellorangen Töne gewisser Mischfarben entfernt sind.

20) H. Lehmann, Superposition stehender Lichtwellen verschiedener Schwingerungsdauer, Physik. Zeitschr. 6. 1905. Nr. 17. Derselbe: Zum Problem der Michelfarbenphotographie mittels stehender Lichtwellen. Diese Zeitschr. III. 1905. H. 9. 4.

21) Drudes Ann. 15. 1904.

22) Drudes Ann. 20. 1906.

23) In der Tat gibt Lehmann in seinem neu erschienenen Buche: Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie, Freiburg i. Br. 1906, an, daß er die Bilder nie verstärkt.

24) Die Versuche, die ich kürzlich mit den nach Lehmanns Anweisungen hergestellten Platten und unter Benutzung des von diesem selben Forsther angegebenen Kompen-sations-schemas angestellt habe, haben mir hinsichtlich der Empfindlichkeit und der Farbenwiedergabe ausgezeichnete Resultate ge liefert. Hin-gegen sind alle meine Bemühungen, gutes Weiß zu erhalten, vergeblich gewesen. Ferner zeigen die Platten etwas matte Farben, so daß ich sie bei meinen letzten Arbeiten nicht habe benutzen können. Wenn es darauf ankommt, wie Spiegel glänzende (z. B. für Projektionszwecke bestimmte) Photochromien zu erhalten, haben sich meine langsamem Emulsionen als sehr zweckmäßig erwiesen.

25) Um einen dunklen Hintergrund zu haben, nimmt man die Rückseite der Platte gewöhnlich mit einer schwarzen Farbe. Ich ziehe es vor, diesen Hintergrund in der Gelatine selbst zu schaffen und benutze dazu ein Verfahren, welches im ersten Augenblitche sehr gewagt erscheint, aber doch ganz unschädlich ist. Ich exponiere nämlich die entwickelte und versohlte (aber natürlich nicht fixierte) Platte im diffusen Lichte und entwickle dann in einem Amidolbad, d. h. in derselben

Flüssigkeit, die vorher zur Verstärkung benutzt wurde. Die Exposition geschieht von der Rückseite der Glasplatte her und dauert einige Sekunden. Dadurch wird hinter dem Lippmannschen Bild durch Reduktion des vorher noch nicht behandelten Bromsilbers ein dunkler Hintergrund geschaffen, von dem sich die Farben recht gut abheben.

Der Entwickler verhindert nicht etwa, wie man vielleicht vermuten könnte, die Farbtöne, weil die tiefen liegenden Zentren der Oberflächengebiete, die in letzter Linie die Interferenz bewirken, vor der Einwirkung des Lichts bewahren. Die Partikelchen des neu erzeugten Silberniederschlags haben eine schwarzblaue Farbe an Stelle des braungelb der ursprünglichen Platte. Natürlich darf dieses Verfahren auf sehr dünne Platten nicht angewendet werden, da sonst die Gefahr einer Verdunklung der Farben vorliegt.

26) Das folgende Experiment bestätigt die Ergebnisse der mikrographischen Analyse: Reibt man die durch Verstärkung weiß gewordene Stelle eines gefärbten Bildes schwach, so verschwindet der milchige Schleier und die ursprüngliche Farbe kehrt, wenn auch etwas verändert, wieder.

27) Die Abschwächer, und zwar besonders verdünntes Cyanalkali, stellen bei sehr vorsichtiger Anwendung die Farbe der überentwickelten oder unter dem Einfluß der Feuchtigkeit gerötlachten Platten wieder richtig. Aber dadurch leidet nicht nur das Weiß schweren Schaden, sondern nach einiger Zeit bleibt auch das Korn außerordentlich stark aus und das Bild wird immer schlechter. Darum habe ich auf die Benutzung von Abschwäichern definitiv verzichtet. Nur ein einziges Mal habe ich mich ihrer bedient, aber nur zu lokaler Wirkung, um nämlich die Farbe an der Stelle des Blau und Violetts zu restaurieren. Diese Retusche wird an der nassen Platte mit einem feinen, in schwache Cyanalkalilösung getauchten Pinsel ausgeführt.

(Eingegangen am 26. März 1907.)

Über die Verbindungen der entwickelnden Basen mit schwefliger Säure bei ihrer Verwendung als Entwickler.

Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz.

Die bis jetzt in der Photographie benutzten basischen Entwickler werden meistens als Salze (Chlorhydrate oder Sulfate) verwendet.

Die Verwendung der Basen hat gegenüber der Verwendung der Salze den Vorteil, die Bildung von Chloriden oder Sulfaten zu vermeiden, die bei dem Zusatz eines Alkalis entstehen, das für die Funktion als Entwickler erforderlich ist. Die Chloride und Sulfate, die sich so in erheblicher Menge in den Lösungen befinden, vermindern die entwickelnde Kraft stark.

Die entwickelnden Substanzen werden nun deshalb so selten als Basen verwendet, weil sie sich sehr leicht an der Luft verändern.