

Gießen, bezogen werden können, ist der Zweck der Gesellschaft Erhaltung, Erwerbung und Wiederherstellung des Liebig-Laboratoriums und Einrichtung eines Liebig-Museums in seinen Räumen.

Es besteht die Absicht, daß das Liebig-Laboratorium entsprechend dem vorliegenden provisorischen Kaufvertrag allmählich in den Besitz der Gesellschaft kommt.

Zu diesem Zwecke sind nötig:

1. weitere Sammlungen für den Liebigfonds, um die Restkaufsumme von 50 000 M zu zahlen,
2. möglichst zahlreicher Beitritt zu der Gesellschaft „Liebig-Museum“, um aus den laufenden Einnahmen die später, nach vollkommener Rekonstruktion und Ausgestaltung des Museums entstehenden Betriebskosten zu decken.

Wir richten daher nochmals an alle beteiligten Kreise, vor allem an die Vertreter der Chemie und der verwandten Wissenschaften, speziell der angewandten Chemie, besonders an die Vertreter der chemischen Industrie, weiter auch der Physiologie und Medizin, sowie der Landwirtschaft, d. h. also an die Vertreter aller Wissenschaften, die der methodischen Chemie ihren großen Erfolg verdanken, die Bitte,

1. durch einmalige Spenden den Fonds zur Erhaltung des Liebig-Laboratoriums zu fördern,
2. der Gesellschaft „Liebig-Museum“ in Gießen mit einem regelmäßigen Beitrag beizutreten.

Medizinalrat Dr. E. A. Merck,  
als I. Vorsitzender.

Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Sommer,  
als II. Vorsitzender.

## Bericht über die Fortschritte der Photochemie im Jahre 1911.

Von Dr. CHRISTIAN J. HANSEN.

(Schluß von S. 1678.)

### Schwärzungskurven photographischer Platten.

Von großem praktischem Interesse sind die neueren von verschiedenen Seiten mit Erfolg ausgeführten Untersuchungen über die Schwärzungsgesetze der photographischen Platte.

Stenger<sup>57)</sup> untersucht die Gradation von Bromsilbergelatineschichten im Ultraviolett und findet entgegen der Eder'schen Ansicht, daß jede photographische Platte auch für das Ultraviolett durchaus keine besondere charakteristische Schwärzungskurve für die einzelnen Strahlen verschiedener Wellenlänge habe, was von ihm früher bereits für das Gebiet 375 bis über 600  $\mu$  und von Leimbach für das Gebiet 415  $\mu$  bis 700  $\mu$  gezeigt war. Für Belichtungen im Verhältnis 480 : 120 : 1 verliefen die durch Strahlungen zwischen 300–385  $\mu$  festgestellten Schwärzungskurven denen für Strahlungen von D an aufwärts und für weißes Licht parallel.

J. Stark<sup>58)</sup> prüft das Schwärzungsgesetz

der Normalbelichtung und die Möglichkeit der photographischen Spektralphotometrie. Es wird untersucht, in welchem Verhältnis Lichtintensität und Expositionsdauer bei Lumière'schen Platten variiert werden können, ohne daß in der von Hurter und Drieffield für das dadurch zugleich gekennzeichnete Gebiet der „normalen“ Belichtung oder Schwärzung aufgestellten Formel

$$S = \lg (k \cdot t^n)$$

m und n sich merklich ändern. Ferner wird die Variabilität der Größe k und die Abhängigkeit der Exponenten von der Wellenlänge ermittelt. Für den Bereich „normaler“ oder nahezu „normaler“ Schwärzung wird durch mehrere in kleinen Abständen sich folgende Schwärzungen sehr annähert die gleiche Schwärzung hervorgerufen wie durch eine Einzelbelichtung derselben Gesamtdauer. Im Gegensatz zu dem Befund Leimbachs ist sowohl der Zeit- als auch der Intensitätsexponent für normale Schwärzung innerhalb eines Variationsbereiches der Intensität über 1:1600 unabhängig von der Intensität; der Intensitätsexponent für verschiedene Emulsionen der untersuchten Platten schwankt oft um noch nicht 5%, nimmt manchmal wieder mit abzunehmender Intensität zu, ist aber in einem Gebiete von 1:100 konstant. Der Faktor k ist in einem Variationsbereich von 1:1600 nicht merklich von der Intensität abhängig.

Für einen Variationsbereich von mindestens 1:10 ergeben sich die photometrischen Beziehungen:

$$\frac{i_2}{i_1} = \left( \frac{t}{t_2} \right)^n \frac{S_2 - S_1}{m}$$

daraus folgt für gleiche Belichtungsdauer:

$$\frac{i_2}{i_1} = 1 - \frac{S_2 - S_1}{m}$$

Goldberg<sup>59)</sup> weist in einer mit Rücksicht auf die Detailwiedergabe photographischer Schichten sehr wichtigen Arbeit darauf hin, daß es unmöglich ist, aus der charakteristischen Kurve von Hurter und Drieffield den absoluten Wert der Unterschiedsempfindlichkeit bei verschiedenen Belichtungen zu entnehmen, vor allem nicht bei photographischen und anderen der Reproduktionstechnik dienenden lichtempfindlichen Papieren. Denn die Kurve stellt lediglich das objektive Schwärzungsgesetz dar, hängt aber nicht direkt mit der Unterschiedsempfindlichkeit des menschlichen Auges zusammen. Die Neigung der Kurve ist nun zwar der relativen Unterschiedsempfindlichkeit proportional, jedoch ist ein bestimmter Differentialquotient der charakteristischen Kurve nicht vorhanden. Die Kurve verläuft nämlich keineswegs stetig, sondern besteht aus treppenförmig ansteigenden kurzen geraden Linien.

F. Weigert<sup>60)</sup>, sowie Goldberg, Luther und Weigert<sup>61)</sup> geben im Anschluß daran einfache Methoden zur Konstruktion der Schwärzungskurven photographischer Platten an. Die des ersten besteht darin, daß die Platte unter

<sup>59)</sup> Z. wiss. Photogr. 9, 313.

<sup>60)</sup> Verh. d. Deutsch. physikal. Ges. 12, 506.

<sup>61)</sup> Z. wiss. Photogr. 9, 323.

<sup>57)</sup> Physikal. Z. 12, 580.

<sup>58)</sup> Ann. d. Physik [4] 35, 461.

einem quadratischen Skalenphotometer von möglichst vielen Schichten durchscheinenden Seidenpapiers belichtet wird. Das fertige Negativ wird sodann mit demselben in um 90° gedrehter Lage daraufgelegten Skalenphotometer kopiert. Dabei bildet sich die Schwärzungskurve als gebogene Schattengrenze ab.

Das zweite Verfahren ist ähnlich. Der Hauptbestandteil ist hier ein neutraler Graukeil von quadratischer Form, der ein für allemal durchphotometriert wird. Die zu untersuchende Platte erhält hinter dem Graukeil eine bemessene Belichtung und wird sodann entwickelt und fixiert. Nach dem Trocknen legt man den um 90° gedrehten Graukeil auf die Platte und sieht dann bereits mit dem Auge gegen das Licht die Gestalt der charakteristischen Kurve als Ort gleicher Durchlässigkeit. Durch dieses automatische Verfahren wird vor allem das lästige Photometrieren der Platten erspart. Außerdem läßt sich durch passende Färbung des Keiles diese Methode auf jede nicht nur allgemein absorbierende graue Schicht, sondern auch auf selektiv absorbierende farbige Systeme, sowie auch auf undurchlässige Papiere anwenden.

Einige Schwierigkeiten bietet die Herstellung der dazu erforderlichen durchaus gleichmäßigen neutralen grauen Keile. Über ihre Herstellung macht Goldberg<sup>62)</sup> nähere Angaben.

#### Praktische Photographie.

Nach L. Levin, A. Miethe und E. Stenger<sup>63)</sup> lassen sich photographische Platten für das äußerste Rot und Infrarot sensibilisieren durch Pinacyanol, während nach den Versuchen der Vff. Alizarinblausulfid und Nigrosin als überwunden anzusehen sind. Pinacyanol ist indes nur bei 540—660  $\mu$  verwendbar, wobei jedoch auf Verwechslungen bei Absorptionsbestimmungen mit dem bei etwa 620  $\mu$  liegenden Sensibilisierungsminimum zu achten ist. A. Cotton und P. Weiß<sup>64)</sup> teilen von W. Ritz stammende Rezepte für Platten zur Photographie des infraroten Spektrums mit.

W. H. Caldwell<sup>65)</sup> sensibilisiert photographische Schichten mit Salzen des Hydrazins und Hydroxylamins. So hergestellte Schichten sollen vor allem gegen Überbelichtung wenig empfindlich sein.

#### Verstärken und Abschwächen.

Zu erwähnen ist hier zunächst eine Abhandlung allgemeineren Inhalts über Theorie und Praxis der Verstärkung von A. Schuller<sup>66)</sup>. Er bespricht die Methoden zur Feststellung des Verstärkungseffekts, sowie allgemeine Gesichtspunkte zur Klassifizierung von Verstärkungs- und Abschwächungsmitteln.

E. Stenger<sup>67)</sup> und Mitarbeiter berichten über Versuche mit Persulfat als Abschwächer, wo

NaCl-Zusätze zur Persulfatlösung Unterschiede gegenüber Persulfatlösungen in destilliertem Wasser ergeben. Ihre Untersuchungen klären die Ursachen auf, auf die schwankende Resultate und öfter lautgewordene Klagen über ungleichmäßige Wirkungen des Persulfatabschwächers zurückzuführen sind.

Bei Verwendung von chloridhaltigem Leitungswasser zeigen die Gradationskurven in ihrem unteren Teil eine sehr unbedeutende Abschwächung, die von einer bestimmten Deckung an ziemlich plötzlich stark zunimmt, ergeben also eine Schutzwirkung für die Schatten, während Lösungen von Persulfat in destilliertem Wasser proportional abschwächen, indem bei allen Schwärzungsgraden ein gleicher Prozentsatz Ag aufgelöst wird. Durch Verwendung nicht bewegter Bäder läßt sich auch mit chloridhaltigen Lösungen ein gleichmäßigerer, auf Oberflächenabschwächung beruhender Effekt wie mit destilliertem Wasser erzielen. Die Wirkung des NaCl wird durch Fällung des Ag als AgCl erklärt, während L ü p p o - C r a m e r<sup>68)</sup> eine dispersoidchemische Theorie vorzieht, die sich auf die verschiedene Teilchengröße des an verschiedenen stark belichteten Stellen abgeschiedenen Silbers stützt. — Mehrfach wiederholte Abschwächung der Platte in reiner Lösung hat jedesmal die gleiche Wirkung, während bei chloridhaltigem Bade die erste Abschwächung die stärkste Wirkung zeigt.

Zu bemerken ist besonders, daß in reinen und chloridhaltigen Lösungen der Abschwächungseffekt nicht proportional dem Persulfatgehalt zunimmt, sondern daß die Zeitdauer stärkeren Einfluß hat als eine Erhöhung des Persulfatgehaltes. — Bromide und Jodide wirken wie Chloride, doch treten störende Nebenreaktionen auf. Fluoride sind unwirksam. Mit Persulfat abgeschwächte Platten lassen sich im Entwickler ohne Gradationsveränderung etwas verstärken, gehen dagegen im Fixierbad etwas zurück. Frische, noch neutral reagierende Persulfate schwächen nur wenig ab, lassen sich aber durch Salpetersäure heben. Salzsäure hat dieselbe Wirkung wie Chloride, während Ammoniak und Cyankalium verlangsamen, sowie die partielle Schutzwirkung von Chloriden aufheben. Ätzkali verlangsamt lediglich. Persulfatlösungen in hartem Wasser sind weniger wirksam als solche in weichem Wasser. Verschiedene Platten zeigten im allgemeinen keine Unterschiede.

Ähnlich wie Persulfat wirkt Chinon, das noch den Vorteil hat, daß es durch Schleierverminderung außerordentlich klärend wirkt, jedoch ist eine „persulfatähnliche“ Abschwächung wie mit Persulfat bei Gegenwart von Chloriden (Schutzwirkung gegenüber den Schatten) nicht erreichbar. Vorteilhaft ist auch, daß die Farbe des Silbers, das beim Persulfat durch Belichten violett werden kann, was erst durch Fixierbad oder Entwickler verhindert werden muß, sich hier nicht ändert.

Nach A. und L. Lumière und A. Seyewetz<sup>69)</sup> wird der einem Bild durch Verstärkung mit Benzochinon erteilte Schleier der Platte nach dem Baden durch verdünnte Ammoniaklösung ge-

<sup>62)</sup> Z. wiss. Photogr. **10**, 238.

<sup>63)</sup> Pflügers Archiv d. Physiol. **142**, 403.

<sup>64)</sup> D. R. P. 232 639. Diese Z. **24**, 808.

<sup>65)</sup> Photogr. Rundschau **25**, 163.

<sup>66)</sup> Ar. sc. phys. et nat. Genève [4] **32**, 485. Chem. Zentralbl. 1912, I, 549.

<sup>67)</sup> Z. wiss. Photogr. **9**, 73, 389. Z. f. Reprod. Techn. 1911. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1900. Diese Z. **24**, 316, 1941.

<sup>68)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 495. Diese Z. **24**, 316.

<sup>69)</sup> Rev. chim. pure et appl. **14**, 170. Chem. Zentralbl. 1911, II, 258. Photogr. Mitt. 1911, 132. Diese Z. **24**, 1190.

nommen. Dies Verfahren zur Verstärkung und Abschwächung mit Chinonen und deren Sulfosäuren ist jetzt auch in Deutschland patentiert <sup>70)</sup>.

Durch Einfluß länger dauernder Erwärmung läßt sich nach Stenger <sup>71)</sup> eine Nachreifung photographischer Bromsilbergelatineschichten erreichen. Panchromatische Trockenplatten lassen sich durch 24stündiges Erwärmen auf 45° auf die 2,5fache Empfindlichkeit bringen. Auch das spektrale Empfindlichkeitsverhältnis wird für Grün und Orange gegenüber Blau stärker gesteigert, so daß eine Besserung des Filterverhältnisses resultiert. Diese Nachreifung, die sich bei hochempfindlichen, nicht sensibilisierten Platten nur in geringem Maße erzielen ließ, ist als eine Fortsetzung und Beendigung des vor dem Gießen der Schichten eingeleiteten Reifungsprozesses aufzufassen.

Stenger und Heller <sup>72)</sup> erklären den Einfluß des Chlorgehaltes von Persulfatlösungen auf den Abschwächungseffekt durch Anwesenheit von Silberionen, zumal da die Wirkung des Abschwächers durch Silbernitrat nach Lüp-po-Cramer und von Pinnow erhöht wird, eine Wirkung, die durch Chlorgehalt infolge Bildung unlöslichen Chlorsilbers allgemein ausgeschaltet wird.

Gleichzeitige Abschwächung der Lichter und Verstärkung der Schatten eines Negativs konnte Lüp-po-Cramer <sup>73)</sup> durch Verwendung einer Lösung von Sublimat und Salpetersäure in Wasser erreichen.

#### Entwickeln und Fixieren.

Die Unterscheidung von mit Chlor- und Bromsilberemulsionen erhaltenen latenten Bildern läßt sich nach A. und L. Lumière und A. Seyewetz <sup>74)</sup> durch Entwicklung mit chinonsulfosaurem Natrium in Gegenwart von Natriumsulfit bewerkstelligen. Eine normal belichtete Chlorsilbergelatineplatte wird durch eine Lösung von 10 g chinonsulfosaurem Natrium und 50 g wasserfreiem Natriumsulfit in 1000 ccm destilliertem Wasser in wenigen Minuten entwickelt, während das Bild auf der Bromsilbergelatine in 1/2 Stunde selbst bei starker Überbelichtung nicht hervorgerufen werden kann. Chlorbromsilbergelatine wird dementsprechend wesentlich weniger geschwärzt als reine Chlorsilbergelatine. Jodsilbergelatine reagiert auf den Entwickler ebenfalls nicht. Man wird durch diesen Entwickler in die Lage gesetzt, auf höchst einfache Weise geringe Chlorsilbermengen in Bromsilbergelatineemulsionen nachzuweisen. Hingewiesen wird noch darauf, daß von den übrigen Entwicklern sich zu ähnlichen Zwecken nur solche Substanzen eignen, die ausschließlich Hydroxylgruppen enthalten, und zwar um so besser, je mehr OH-Gruppen vorhanden sind; aber keine dieser Substanzen trifft das chinonsulfosaure Natrium.

Für den Gebrauch in Tropen empfehlen die-

selben Autoren als besonders zweckmäßig eine Reihe von Entwicklern <sup>75)</sup>:

1. 5 g Diaminophenol, 30 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 250 g Ammoniumsulfat, 3 g KBr, 1000 g Wasser. Liefert bei 40° in 3 Min. schleierfreie Bilder;
2. 5 g Metochinon, 200 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 2,5 g KBr, 1000 g Wasser;
3. 1,5 g Metol, 1,5 g Hydrochinon, 200 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 10 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 2,5 g KBr und 1000 g Wasser;
4. zwei Lösungen A und B; vor Gebrauch 1 Teil A mit 2 Teilen B zu mischen.

Lös. A: 30 g Pyrogallol, 10 ccm techn. Bisulfitlösung, 1000 g Wasser;

Lös. B: 75 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 37 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 45 ccm 10% KBr-Lösung, 1000 g Wasser.

Die Entwickler 2—4 sind gegenüber 1 die haltbareren und geben nur geringen Schleier.

Dieselben Autoren <sup>76)</sup> machen nähere Angaben über Entwicklung von photographischen Bildern nach dem Fixieren. Während nach Neuhaus eine Entwicklung des latenten Bromsilberbildes nach vorausgegangener Fixierung mit Natriumthiosulfat nur bei 20facher Belichtungszeit über normal gute Resultate ergibt, läßt sich nach den Erfahrungen von A. und L. Lumière und A. Seyewetz die erforderliche Überexposition um so wesentlicher herabsetzen, je verdünnter die zur Fixierung verwendete Thiosulfatlösung ist. Bei 2%iger Lösung genügen ca. 4—6fache Überexpositionen. Bei langsam arbeitenden Platten ist am besten eine gesättigte Natriumsulfitlösung anzuwenden. Zur nachträglichen Entwicklung dient eine Kombination zweier Lösungen, A aus 1000 ccm Wasser, 180 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 75 g  $\text{AgNO}_3$ ; B aus 1000 ccm Wasser, 20 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 20 g p-Phenylendiamin im Verhältnis von 150 ccm A auf 20 ccm B. Statt Phenylendiamin sind gleiche Mengen Metol, Hydrochinon, Pyrogallussäure verwendbar, doch schlagen letztere — allerdings schneller arbeitende — Entwickler Ag auf das Bild nieder. Für besondere Fälle ist auch ein Hg-Entwickler zu verwenden; Lösung H wie oben mit 9 g  $\text{HgBr}_2$  statt 75 g  $\text{AgNO}_3$  und B mit 20 g Metol statt p-Phenylendiamin (150 A auf 30 B). Diese Entwickler schleiern weniger, bleiben länger klar und scheiden niemals Niederschläge auf das Bild ab und geben auch bei langsamerer Arbeitsweise kontrastreichere Negative. Die Lösung A soll 75 ccm 10%iger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung statt 75 g  $\text{AgNO}_3$  enthalten. Auf 150 ccm A kommen dann 30 ccm von B <sup>77)</sup>.

Positive lassen sich nach denselben Autoren <sup>78)</sup> unter Verwendung der obigen Resultate durch Entwicklung nach dem Fixieren erhalten, indem man z. B. zunächst normal entwickelt, das nicht reduzierte Halogensilber nochmals nach Waschen der Platte belichtet und das durch die Entwicklung entstandene Silber mit saurer Permanganatlösung

<sup>75)</sup> Rev. chim. pure et appl. **14**, 150. Chem. Zentralbl. 1911, II, 168.

<sup>76)</sup> Compt. rend. **153**, 102. Chem. Zentralbl. 1911, II, 932.

<sup>77)</sup> Rev. chim. pure et appl. **14**, 310. Chem. Zentralbl. 1912, I, 67.

<sup>78)</sup> Rev. chim. pure et appl. **14**, 313. Chem. Zentralbl. 1912, I, 67.

<sup>70)</sup> D. R. P. 239268. Diese Z. **24**, 2178 (1911).

<sup>71)</sup> Photogr. Rundschau 1911. Chem. Zentralblatt 1911, II, 1901.

<sup>72)</sup> Z. wiss. Photogr. **9**, 389.

<sup>73)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 101.

<sup>74)</sup> Compt. rend. **152**, 766. Chem. Zentralbl. 1911, I, 1342.

auflöst. Sodann wird fixiert und wie sonst nach dem Fixieren entwickelt.

L ü p p o - C r a m e r <sup>79)</sup> bemerkt dazu, daß eine Reihe von in der obigen Arbeit beschriebenen Methoden bereits früher<sup>80)</sup> von ihm vorgeschlagen wurde.

Dieselbe Entwicklungsart wendet M. C h a n o z <sup>81)</sup> bei Entwicklung von Röntgenaufnahmen an. Er entwickelt mit 25 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; 1 g AgNO<sub>3</sub>; 1 g p-Phenylendiamin in 125 g destilliertem Wasser. Er nimmt an, daß eine mit Licht- oder X-Strahlen behandelte, sodann fixierte und gewaschene Platte aktive Keime enthält, die fähig sind, die Kondensation des nascierenden, vom Entwickler ausgeschiedenen Silbers auf sich zu lokalisieren. Im Gegensatz zu schwach bestrahlten erscheinen stark bestrahlte Platten an den am stärksten bestrahlten Stellen vor dem Fixieren dunkler als an weniger exponierten; auch werden die intensiv bestrahlten Stellen nicht völlig durchsichtig. Über den Charakter dieser Keime ist näheres nicht anzugeben. Indes kommt C h a n o z, wie oben auch A. und L. L u m i è r e und A. S e y e w e t z, zu dem Befund, daß die Konzentration des Fixiermittels von großem Einfluß auf die erhaltenen Bilder ist.

Über photographische Reproduktion von Dokumenten durch Reflexion (Kataphotographie) ohne Camera macht G. d e F o n t e n a y <sup>82)</sup> einige nähere Angaben. Man legt in einen Kopierrahmen mit Glasplatte 1. eine empfindliche Platte, die Rückseite in Berührung mit dem Glas; 2. das zu reproduzierende Dokument in Berührung mit der Schichtseite der Platte. Nach dem Exponieren erhält man genau so ein Negativ wie nach dem Transparenzverfahren. Diese Kataphototypen kommen so zustande, daß die schwarzen Teile des Schriftstückes das auf sie fallende Licht absorbieren, während die weißen Teile es zerstreuen und auf die entsprechenden Regionen der empfindlichen Schicht reflektieren. Die Bilder lassen an Schärfe nichts zu wünschen übrig. Der Vorteil des Verfahrens besteht im Wegfall der Camera und in der Möglichkeit, zweiseitige Schriften kopieren zu können. Dies Verfahren ist übrigens nicht ganz neu, worauf auch Y v o n <sup>83)</sup> hinweist, der dasselbe bereits vor 20 Jahren beschrieben hatte.

#### Farbenphotographie.

Ein Verfahren zur Erzeugung naturfarbiger Photographien beschreibt E. L e w y <sup>84)</sup>. Er sucht die Schwierigkeit, daß kein völlig genügendes Verfahren existiert, um durch kurze Cameraaufnahmen erzeugte farbige Bilder auf Ausbleichpapier zu kopieren, da die Farbrasterbilder dafür nicht geeignet sind, durch Verwendung einer photographischen Platte zu umgehen, welche drei hintereinander liegende Schichten besitzt. Ein einseitig mit lichtempfindlicher Emulsion versehener Schichtträger,

z. B. eine Glasplatte, ist mit einem beiderseitig mit lichtempfindlicher Schicht belegten Film so verbunden, daß er auf einer Seite der Platte befestigt wird, so daß der Film buchdeckelartig auf die Platte geklappt werden kann.

Die vorderste der lichtempfindlichen Schichten ist nun eine gewöhnliche blauviolett empfindliche Emulsion. Dahinter folgt zur Schwächung der blauvioletten Strahlen ein sehr dünner gelber Film, dann folgt eine zweite nur für Grün und eine dritte nur für Gelb und Rot empfindliche Schicht. Die zweite Schicht kann auch rot gefärbt werden, so daß sie zusammen mit dem gelben Film ein Orangefilter darstellt. Auf diese Weise werden die für eine D r e i f a r b e n p h o t o g r a p h i e benötigten drei Teilnegative gleichzeitig erzeugt. Bei der Entwicklung wird der Film von der Platte abgeklappt. Sodann werden durch passende Tonung die drei Einzelnegative in farbige Teilbilder übergeführt. Benutzt wird dabei unter anderem auch die bekannte Eigenschaft des als Entwickler dienenden Pyrogallols, die Gelatine dort, wo Silber niedergeschlagen wird, zu härten, während an den durchsichtigen Stellen die Gelatine ungehärtet bleibt. Sodann wird das Silber durch einen Abschwächer entfernt, so daß die Teilbilder vollkommen durchsichtig werden und nur noch aus lokal verschieden stark gehärteter Gelatine bestehen; bei der nunmehr folgenden Ausfärbung der einzelnen Teilnegative gehen die Farbstoffe am meisten in die ungehärtete Gelatine über, während die völlig gehärteten Stellen keinen Farbstoff annehmen. Die Färbungen sollen völlig gleichmäßig ausfallen, da der ganze Prozeß, Belichtung, Entwicklung usw. alle drei Teile in stets gleicher Weise trifft. Nach dem Zusammenklappen erhält man schließlich ein transparentes Bild in natürlichen Farben, das z. B. auf Ausbleichpapier ohne weiteres kopiert werden kann.

E s t a n a v e <sup>85)</sup> beschreibt ein Verfahren, mit Hilfe von Rastern aus horizontalen gefärbten Linien Photographien zu erzeugen, die denselben Gegenstand in je nach dem Beobachtungswinkel variierenden Farben wiedergeben.

Sehr interessant ist die Studie von A. F o r s t e r <sup>86)</sup> über die Entstehung des „Weiß“ auf den Autochromplatten von L u m i è r e. An sich sollte man erwarten, daß bei der rötlich grauen Farbe des Rasters dieser Platten aus gefärbten Stärkekörnern auch das Weiß eines aufgenommenen Objektes sich als rötlichgrauer Ton auf der Platte wiederfinden würde, während in Wirklichkeit bei Aufnahme weißer Objekte meist ein sehr schönes Weiß erhalten wird. Forster weist zunächst experimentell nach, daß eine Kontrastwirkung nicht vorliegt, sondern findet, daß das „Weiß“ tatsächlich existiert. Photometrisch ließ sich jedoch zeigen, daß die weißen Stellen einer mit Weiß belichteten Platte dem unbelichteten ursprünglich grauen Raster gegenüber wesentlich weniger lichtdurchlässig geworden sind, und unter dem Mikroskop ist zu sehen, daß dieser Effekt infolge Inkrustierung der einzelnen Stärkekörner durch Silberteilehen hervorgerufen wird. Es wird

<sup>79)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 570.

<sup>80)</sup> Photogr. Korresp. 1903, 697.

<sup>81)</sup> Compt. rend. **152**, 1576, 1832. Chem. Zentralbl. 1911, II, 258, 829.

<sup>82)</sup> Compt. rend. **152**, 1055. Chem. Zentralbl. 1911, II, 60.

<sup>83)</sup> Compt. rend. **152**, 1298. Chem. Zentralbl. 1911, II, 109.

<sup>84)</sup> Diese Z. **24**, 1956. D. R. P. 238 514.

<sup>85)</sup> Compt. rend. **152**, 1158.

<sup>86)</sup> Z. wiss. Photogr. **9**, 291. Diese Z. **24**, 1191.

also, wie bereits früher auch von Demeler<sup>87)</sup> beobachtet worden war, hierdurch eine automatische Korrektur des Rasters erzielt, was auch der richtigen Abbildung aller anderen Farben zugute kommen muß.

A. v. P a l o c s a y<sup>88)</sup> berichtet über Versuche, die bekanntlich relativ lange Expositionsdauer bei Autochromaufnahmen abzukürzen, und über die Möglichkeit von Momentaufnahmen mit diesen Platten. Nennenswerte Erfolge sind bereits durch Sensibilisation erzielt worden, die sich so ausführen ließ, daß nur relativ leichte Filter verwendet werden konnten. — J. R o v e r t<sup>89)</sup> sensibilisiert Autochromplatten mit Pinachrom und will so die Expositionsdauer auf  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  abkürzen.

Ein neues Mosaikfarbennaster wird von R. R u t h<sup>90)</sup> in der Weise hergestellt, daß entsprechend gefärbte Lösungen von Harzen mittels Zerstäubeapparaten versprüht und die Nebeltropfen während des Falles in der Luft getrocknet werden. Das in 3 verschiedenen Farben entstehende Pulver wird gemischt und auf klebrig gemachte Glasplatten aufgetragen. Die Zwischenräume zwischen den Körnchen werden durch Anschmelzen geschlossen. Außerdem kann die Schicht noch durch Polieren verbessert werden. Sie ist in der Durchsicht rötlich. Die Erfahrungen damit sollen bisher recht gut sein.

J. B a m b e r<sup>91)</sup> verwendet zur Herstellung eines Mehrfarbenrasters mit Formaldehyd behandelte gefärbte Gelatinekörner. Diese werden bei 100° getrocknet und in diesem Zustand auf der Platte ausgebreitet. Bei gewöhnlicher Temperatur saugen sie infolge ihrer Hygrokopizität genügend Feuchtigkeit auf, so daß sie sich durch Aufquellen dicht zusammenlagern. Die Darstellung genügend feiner Körner von  $\frac{1}{12}$ — $\frac{1}{120}$  mm geschieht durch Mahlen der gequollenen Gelatine unter gleichzeitigem Trocknen und Schlämmen. Das Mischpulver soll einen neutralen grauen Ton besitzen.

Die „deutschen Farbenfilme“ (System R. K r a y n<sup>92)</sup> werden von E. V a l e n t a<sup>93)</sup> einer kritischen Besprechung unterzogen. Das Farbraster wird hergestellt, indem man eine mit Gelatine überzogene Filmfläche unter Benutzung von fetten Farben mit schwarzen Linien überdruckt und die freigelassenen Stellen mit der Lösung des roten Farbstoffes (Zinnoberscharlach G, von Beyer & Kegel) behandelt. Der Farbstoff dringt an den nicht von fetter Farbe bedeckten Stellen ein und wird mit einer die Gelatine gerbenden Beize (Eisenchlorid in 10%iger Lösung) fixiert. Durch diese Beize wird der Gelatine an den damit gegerbten Stellen die Eigenschaft genommen, andere Farbstoffe aufzunehmen. Nach dem Trocknen wird die fette Farbe durch ein Lösungsmittel (Terpentinöl) entfernt, worauf ein neuer, den ersten kreuzender Fettfarben-

druck von Linien mit entsprechenden Zwischenräumen erfolgt. Nun wird die zweite Ausfärbung mit dem blauen Farbstoff (Methylenblau für Seide der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.) vorgenommen, mit Eisenchloridlösung fixiert, dann die Fettfarben entfernt und die restlichen, noch farbfreien Stellen durch Behandlung mit der grünen Farblösung (Mischung von Patentblau und Gelb F der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.) gefärbt, worauf die Farbe wieder in der angegebenen Weise mit Eisenchlorid fixiert wird.

Der auf diese Art hergestellte Farbraster zeigt pro Millimeter 6—7 rote Linien, welche durch Zwischenräume getrennt sind. Der Raum zwischen je zwei roten Linien ist von grünen und blauvioletten, unter 45° zu den roten angeordneten Linienstücken vollkommen ausgefüllt, so daß die zwischen je zwei roten Linien befindlichen, von den roten begrenzten grünen und blauvioletten Linienstücke aneinandergereihte Rhomboeder darstellen. Nimmt man die grünen und blauvioletten Elemente als Maß und drückt die roten Linien in solchen Elementen aus, so kommen auf 1 mm etwa 220 solcher Elemente, deren Breite ungefähr 0,040 mm und deren Länge 0,110 mm beträgt.

Die Feinheit des Rasters ist daher eine genügend große zur Herstellung von Projektionsbildern.

Die Gelatineschicht, welche den Raster bildet, ist von der lichtempfindlichen panchromatischen Bromsilberschicht durch eine für wässrige Flüssigkeiten ganz undurchlässige Schicht getrennt. Die lichtempfindliche Bromsilberschicht besitzt eine Dicke von etwa 0,025—0,030 mm; sie ist mit einem Farbstoff der Isocyaningruppe (Pinachrom) panchromatisch sensibilisiert.

Das Verfahren der Bilderherstellung mit den deutschen Farbenfilmen unterscheidet sich von jenen mit den im Handel erhältlichen Farbrasterplatten schon dadurch, daß es ein Negativverfahren ist. Das Positiv wird in der üblichen Weise durch Kopieren vom Negativ im Kopierrahmen, Entwickeln usw. hergestellt, so daß man imstande ist, eine beliebige Anzahl Bilder von ein und demselben Negativ anzufertigen.

Die Entwicklung ist einfacher als bei Farbrasterplatten, da die Umkehrung des Bildes entfällt; sie wird am besten mit entsprechend verdünntem Rodinalentwickler vorgenommen und dauert, richtige Expositionszeit vorausgesetzt,  $2\frac{1}{2}$  Minuten.

V a l e n t a hält die „deutschen Farbenfilme“ für ein sehr beachtenswertes Produkt der deutschen Industrie.

Nach M e n t e<sup>94)</sup> sollen die „deutschen Farbenfilme“ übrigens noch Fehler in der Farbenwiedergabe zeigen, die bei den Autochromplatten fehlen. Auch läßt die Detailwiedergabe in den Lichtern zu wünschen übrig.

Eine Beurteilung der Dioptrichromfarbrasterplatte findet sich bei C r e m i e r<sup>95)</sup>. Die neueren Fabrikate sollen danach wesentliche Verbesserungen aufweisen. — Weitere

<sup>87)</sup> Z. wiss. Photogr. 10, 68. Reclams Universum 1908, 537.

<sup>88)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 483.

<sup>89)</sup> Brit. Journ. Phot. 1911, 58; Col. Suppl. 47.

<sup>90)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 351. D. R. P. 233 167.

<sup>91)</sup> D. R. P. 203 140.

<sup>92)</sup> D. R. P. 221 727.

<sup>93)</sup> Ar. d. Photogr. 1911, 23.

<sup>94)</sup> Photogr. Rundschau 1911, 9.

<sup>95)</sup> Brit. Journ. of Phot. 1911, 37.

neure Patenterteilungen auf Mehrfarbenraster sind noch erfolgt an: J. Szczepanik<sup>96)</sup>. Dieser stellt mit aus Elementarfiltern der verschiedenen Grundfarben zusammengesetzten Mehrfarbenfiltern versehentlichempfindliche Unterlagen zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben dadurch her, daß mindestens 3 verschieden gefärbte Liniatursysteme oder Systeme von regelmäßigen oder unregelmäßigen systematisch angeordneten geometrischen Figuren unter teilweiser Überdeckung aufgedruckt werden. Das Aufdrucken hat so zu erfolgen, daß im fertigen Raster sämtliche Grundfarben neben den Mischproben und alle Farben in gleichmäßiger Verbindung erscheinen.

Bei einem anderen Verfahren der „Société Anonyme des Plaques et Produits Dufay“<sup>97)</sup> werden solche Mehrfarbenraster aus ohne Unterbrechung und ohne Überdeckung aneinandergereihten Filterelementen benutzt, die sämtlich aus in der Masse gefärbten Teilen der sie tragenden Gelatineschicht bestehen. Es wird so verfahren, daß zunächst nach dem Aufbringen des Musters aus Fett- und Wasserfarbe eine die ganze Fläche bedeckende Lackschicht aufgebracht wird. Diese wird dort, wo sie auf der Fettfarbe ruht, mit dieser durch Lösungsmittel entfernt, worauf ein zweites gegen das erste versetzte Muster aus Fett- und Wasserfarbe aufgebracht wird. Wieder folgt eine gleiche Behandlung, und schließlich werden die bis dahin noch ungefärbten Flächenelemente durch eine dritte Wasserfarbe gefärbt. Zum Auftragen der Farben werden Druckformen aus unter einem Raster belichteter Bichromatgelatine benutzt.

Liniennraster unter Verwendung von Geweben aus bunten Kunstfäden, deren Schußfäden farblos sind, gibt F. Fritz<sup>98)</sup> an. Ein solches Gewebe wird in eine farblose plastische ebene und durchsichtige Schicht eingepreßt, die mit einer Farbe, die sich mit denen der Kettenfäden zu Weiß ergänzt, ausgefärbt ist. Vor Anfärben dieser Schicht löst man die Schußfäden weg, was sich durch Verwendung eines von den Kettenfäden verschiedenen Materials erreichen läßt.

C. Späth<sup>99)</sup> stellt Mehrfarbenraster her durch stufenweises Ausfärben von Celluloidfolien unter Benutzung nur einer Schutzschicht und von Farbstofflösungen in Alkohol oder Aceton. Das Prinzip beruht darauf, daß z. B. in eine auf Celluloid befindliche Kautschukschicht zunächst eine Reihe von Linien so eingeritzt wird, daß die Celluloidoberfläche frei wird. Alsdann wird gefärbt. Sodann erfolgt Herstellung einer 2. Linienserie, die mit einer verdünnten Lösung eines anderen Farbstoffes in dünnerem Lösungsmittel angefärbt wird. Durch das dünnere Lösungsmittel wird dabei der erste Farbstoff nicht beeinflusst. Ebenso verfährt man ein drittes Mal, und schließlich entfernt man die Schutzschicht.

R. Luther<sup>100)</sup> entwickelt theoretisch neue

Möglichkeiten für farbige Photographie. Man kann einmal zunächst drei Halogensilberemulsionen getrennt sensibilisieren, die eine mit einem purpurnen Farbstoff, so daß sie nur für Grün empfindlich wird; die zweite mit Blau für Rot, Orange, Gelb; die dritte mit Gelb für Blau und Violett. Wenn man nun die hieraus durch Zentrifugierung abgetrennten angefärbten Silberhaloidmassen vermischt und nach erneuter Emulsion zu Platten verarbeitet, so erhält man eine farblose Gelatine, in die dreifach gefärbte Silberhaloidkörner eingetettet sind, die aber bei Belichtung nur auf die Komplementärfarben reagieren.

Sodann kann man eine panchromatische Emulsion auf drei verschieden — wie oben — gefärbte Gelatineanteile verteilen. Die verwendeten Farbstoffe dürfen aber nur die Gelatine, nicht die Silberhaloidkörner anfärben. Durch schwaches Gerben kann man nun jedes Haloidsilberkorn mit einer Hülle, also einem Spezialfilter umgeben und würde so eine Platte erhalten, deren einzelnes Korn nicht auf komplementäres, sondern gleichfarbiges Licht reagiert. Bei der Entwicklung wären durch Entfernen der Farben der entwickelten Körner oder auch der unveränderten richtige oder komplementäre Farbtöne zu erhalten.

Über derartige Versuche im Anschluß an Luthers obige Entwicklungen berichtet F. Knopf<sup>101)</sup>.

Eine Einteilung sowie Beschreibung der bisherigen Raster gibt F. Limmer<sup>102)</sup>. Er teilt die Raster ein in 1. linierte, 2. Streu-, 3. geschnittene, 4. gedruckte, 5. Reservageraster, 6. Raster, die auf den Eigenschaften gegerbter Gelatine beruhen, 7. Geweberaster.

Eingehende Angaben über die Pinatypie, eine der indirekten Methoden der Farbphotographie, die bekanntlich auf der Eigenschaft gewisser Anilinfarbstoffe beruht, Bichromatgelatine je nach dem Grade ihrer Belichtung mehr oder weniger stark anzufärben, macht A. Stürzel<sup>103)</sup>.

Über Resultate der Prüfung von unter dem Namen „Uto colorpapier“ im Handel befindlichen Ausbleichpapiers zur Herstellung farbiger Kopien von Farbenplatten, z. B. Autochromplatten, berichtet E. Valenta<sup>104)</sup>. Das Papier ist mit verschiedenen Farbstoffen ausgefärbt und mit Anethol sensibilisiert. Zum Ausgleich der verschiedenen Empfindlichkeit der Farbstoffe sind verschiedene Filter nötig. Während frühere Papiere viel zu wünschen übrig ließen, sind die im September 1911 angegebenen neuen Papiere nach Valenta als ein weiterer Schritt zur Lösung der Frage der Kopierbarkeit von Naturfarbenbildern, sowie auch als Beweis für die Möglichkeit, das angestrebte Ziel auf diesem Wege zu erreichen, zu bezeichnen.

Die Rolle, welche das Anethol bei dem Ausbleichverfahren spielt, besteht nach Gehhard<sup>105)</sup> darin, daß es bei der Belichtung eine sehr starke Peroxybildung zeigt. Der Peroxydsauerstoff wird dann an den Farbstoff übertragen.

<sup>96)</sup> D. R. P. 236 481.

<sup>97)</sup> D. R. P. 237 755. Diese Z. **24**, 1891 (1911).

<sup>98)</sup> D. R. P. 231 676. Diese Z. **24**, 659 (1911).

<sup>99)</sup> D. R. P. 229 486.

<sup>100)</sup> Photogr. Rundschau 1911, 1.

<sup>101)</sup> Photogr. Rundschau 1911, 58.

<sup>102)</sup> Photogr. Industr. 1911, 929, 956, 998.

<sup>103)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 609.

<sup>104)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 626.

<sup>105)</sup> Photogr. Rundschau 1911, 145.

Nach Just<sup>106)</sup> sollen vor allem ätherische Öle, welche man vorher künstlich ozonisiert, besonders zur Sensibilisierung von für das photographische Ausbleichverfahren zu verwendenden Schichten geeignet sein.

E. Valenta<sup>107)</sup> berichtet über das Verhalten verschiedener Teerfarbstoffe bei Gegenwart von Thiosinamin und von Thiocarbamid im Licht. Thiosinamin soll nach Smith<sup>108)</sup> als Ausbleichbeschleuniger wie Anethol verwendbar sein. Tatsächlich beschleunigt dieser Körper den Bleichvorgang bei einer Reihe von Farbstoffen sehr stark, während bei anderen wieder eine Verzögerung zu beobachten war.

Gebhard<sup>109)</sup> stellt in einer sehr lesenswerten Abhandlung schließlich die wichtigsten Ergebnisse auf dem Gebiet des Ausbleichverfahrens zusammen. Er behandelt zunächst die Methoden zur Beschleunigung des Ausbleichprozesses, die Fixierung, sodann den Kopiervorgang, wobei er die verschiedene spektrale Empfindlichkeit gleichfarbiger Farbstoffe betont. Nur Farbstoffe, die im lang- und kurzwelligen Gebiet einigermaßen gleichmäßig lichtempfindlich sind, lassen sich für das Ausbleichverfahren verwenden. Zu achten ist auch auf eine Reaktion der Farbstoffe unter sich und mit dem Substrat. Ferner muß die sensible Schicht genügend Feuchtigkeit auch bei trockener Luft zurückhalten, da dies für den Ausbleichvorgang meist wesentlich ist.

#### Photometer.

Eine Reihe mehr oder weniger neuer Photometerkonstruktionen ist angegeben worden.

Hugo Krüß<sup>110)</sup> beschreibt ein einfaches Kontrastphotometer nach Art desjenigen von Lummer-Brodhun. Lehmann<sup>111)</sup> ein solches mit Benutzung des Lummer-Brodhunschen Würfels für Messungen im Ultraviolett an photographischen Platten. Malosse<sup>112)</sup> gibt ein einfaches Photometer an zur Prüfung der Leuchtkraft von Beleuchtungskörpern, das im wesentlichen aus zwei Rauchglasprismen besteht, die zusammen mit gewöhnlichen Prismen so angeordnet sind, daß sie zwei Platten mit paralleler Front bilden, die man horizontal und in entgegengesetzter Richtung in der Art eines Soleilischen Kompensators voneinander vorbeischieben kann. Man ermittelt die Schichtdicke, bei der durch die Vorrichtung hindurch Buchstaben usw. nicht mehr gesehen werden können.

Ein auch zur Untersuchung stark saurer Flüssigkeiten geeignetes Colorimeter gibt Th. v. Fellenberg<sup>113)</sup> an.

B. Borchardt<sup>114)</sup> weist auf das Chromo-

skop von Arons hin, bei dem weißes Licht durch zwei Nicolische Prismen und eine dazwischen geschobene Quarzplatte durchtritt. Dadurch wird eine bestimmte Farbe, die durch zwei Zahlen gegeben ist, definiert. Es können mit Hilfe dieses Instrumentes also beliebige Farben durch zwei Zahlen in einfacher Weise festgelegt werden.

#### Beurteilung der Lichtechtheit von Farbatoffen.

Das sich heutzutage immer mehr bemerkbar machende Streben nach lichtechten Farbstoffen für alle Zwecke rief eine Diskussion über einheitliche Prüfungsmethoden für die Lichtechtheit von Farbstoffen zwischen K. Gebhard<sup>115)</sup> und P. Kraus<sup>116)</sup> hervor.

Gebhard stellt als Prüfungsprinzip auf: Unabhängigkeit von der Lichtquelle, daher Verwendung von Bogen- und Quecksilberlicht, um nach Bedarf lang- und kurzwellige Strahlen wirken lassen zu können. Die Atmosphäre ist feucht zu halten (602), auch ist auf Säure- und Alkaligehalt der Luft Rücksicht zu nehmen. Das beste Maß für die Lichtechtheit ist die Menge des nach der Prüfung noch unveränderten Farbstoffes; am schärfsten und objektivsten wird diese festgelegt durch Aufnahme auf einer orthochromatischen Platte hinter einem passenden Filter.

Dasselbe betont auch Heermann<sup>117)</sup>.

Kraus hält dagegen alle Versuche, die die Sonne bei den Proben durch künstliche Lichtquellen ersetzen, für verfehlt, die Bedeutung der Atmosphäre sei nicht sonderlich groß. Er schlägt vor<sup>118)</sup>, als Maßstab für die Lichtwirkung die bleichende Kraft der Sonne auf einen rasch verbleichenden Farbstoff anzuwenden. Er verwendet Viktoriablau R und vergleicht Farbstoffe mit hieraus hergestellten Normalien durch Parallelbelichtung. Das Resultat wird so in gleichwertigen Belichtungsstunden ausgedrückt. Gebhard<sup>119)</sup> bemängelt daran, daß wegen der verschiedenen Wirksamkeit von Licht verschiedener Wellenlänge auf verschiedene Farbstoffe, die mit der Absorption in jeweilig anderen Spektralbezirken zusammenhängt, ein direkter Vergleich oft nicht möglich sei. — Dem läßt sich indes wohl durch verschiedene Normalien abhelfen. Ebenso ist wechselndes Tageslicht auch nicht spektral gleich, und außerdem hat jeder Farbstoff eine untere Intensitätsgrenze, unterhalb der eine Bleichung überhaupt nicht mehr eintritt. Kraus hält jedoch trotz einiger Unvollkommenheiten seine Methode unverändert für wertvoll. — Weiteres siehe bei Galewsky<sup>120)</sup>.

A. Eibner<sup>121)</sup> untersucht neuere Pigmentfarben u. a. auf ihre Lichtechtheit. Die Echtheitseigenschaften der neuesten für die Künstlerfarben eingeführten Teerfarbstoffe (Indanthren-, Flavanthren-, Thioindigo-, Ciba-, Heliochtfarbstoffe usw.) genügen zwar weitgehend, doch bleichen sie in

<sup>106)</sup> D. R. P. 237 876. Diese Z. **24**, 1287.

<sup>107)</sup> Photogr. Rundschau 1911, 56.

<sup>108)</sup> D. R. P. 224 611.

<sup>109)</sup> Photogr. Rundschau 1911, 4.

<sup>110)</sup> J. Gasbel. u. Wasserversorg. **54**, 121.

<sup>111)</sup> Verh. Phys. Ges. **13**, 335.

<sup>112)</sup> Compt. rend. **152**, 1748. Chem. Zentralbl. 1911, II, 925.

<sup>113)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **1**, 351. Chem. Zentralbl. 1911, I, 1170.

<sup>114)</sup> Z. f. Farb. Ind. **10**, 197. Chem. Industr. **34**, 500.

<sup>115)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 6.

<sup>116)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 41, 145.

<sup>117)</sup> Färber-Ztg. (Lehne) **22**, 85.

<sup>118)</sup> Diese Z. **24**, 1302, 1809.

<sup>119)</sup> Diese Z. **24**, 1807.

<sup>120)</sup> Z. ges. Textilind. **14**, 478.

<sup>121)</sup> Farben-Ztg. **16**, 1390, 1452, 1516, 1584, 1646, 1754, 1813, 1876. Diese Z. **24**, 1990.

Mischungen mit Zinkweiß als Aquarellfarben schneller als anorganische Farbstoffe, die jedoch auch manchmal dadurch ungünstig beeinflusst werden.

Ein Sammelreferat über die Anwendung der Photochemie im Gebiete der Färberei und Druckerei siehe bei F. E r b a n<sup>122)</sup>.

K. G e b h a r d<sup>123)</sup> bringt einige Notizen über das Verhalten von einigen Farbstoffen im Licht. Methylenblau wird im Licht besonders stark bei Abwesenheit von Luft in Gegenwart von Glycerin gebleicht, und zwar reduziert. Die Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Triphenylmethanfarbstoffe bei Gegenwart von Anethol (das ja zur Sensibilisation beim oben erwähnten Utocolorpapier gebraucht wird) beruht dagegen auf einer gleichzeitigen Kondensation und Oxydation, obwohl diese Kondensation durch Anwesenheit von Sauerstoff verzögert wird. Es bildet sich also eine besondere lichtempfindliche Kombination aus Farbstoff und Katalysator, was mit Rücksicht auf die bereits oben erwähnten Arbeiten von W i n t h e r sehr interessant ist. [A. 97.]

## Zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser nach Trillich.

VON FR. AUERBACH.

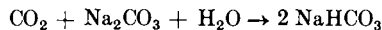
(Eingeg. 15. 6. 1912.)

Durch einen Aufsatz an dieser Stelle<sup>1)</sup> hat Dr. N o l l aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg in dankenswerter Weise auf Grund vergleichender Versuche den praktischen Beweis erbracht, daß nach der Methode von T r i l l i c h für die Menge der freien Kohlensäure in Wässern nur dann annähernd richtige Werte erhalten werden, wenn man genau umschriebene Bedingungen, insbesondere hinsichtlich der Menge des Phenolphthaleins einhält.

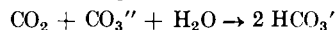
Dr. N o l l bezieht sich dabei auch auf eine im Kaiserlichen Gesundheitsamt ausgeführte Arbeit von P a u l, O h l m ü l l e r, H e i s e und A u e r b a c h<sup>2)</sup>, in der bereits auf Fehlerquellen der T r i l l i c h'schen Methode hingewiesen worden ist. Nur meint er, wir, die Autoren, „scheinen damals diesen Vorgang nicht richtig erkannt zu haben usw.“ Demgegenüber möchte ich hervorheben, daß wir an der angeführten Stelle ausdrücklich eine (annähernd) bestimmte Menge Phenolphthalein — 5 Tropfen alkoholische Lösung 1 : 500 auf 300 ccm des Wassers, das entspricht, wenn man es mit den Versuchen von N o l l vergleichen will, etwa 0,5 ccm einer Lösung 1 : 2000 auf 200 ccm — vorgeschrieben haben. Die von uns angegebenen Korrekturen bezogen sich natürlich nur auf diese Arbeitsweise und nur auf die von uns untersuchten Wässer und Lösungen, die in 1 l rund 0,5 Millimol NaHCO<sub>3</sub> und weniger als 1 Millimol freie Kohlensäure enthielten.

Die theoretischen Ursachen für die Fehlerquellen des Bestimmungsverfahrens sind durch eine

Reihe physikochemischer Untersuchungen, unter denen hier nur diejenigen von M e c C o y<sup>3)</sup>, sowie A u e r b a c h und P i c k<sup>4)</sup> genannt seien, klar gestellt worden. Das Verfahren der Titration der freien Kohlensäure mit Natriumcarbonat beruht auf dem Vorgang:

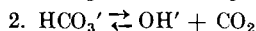
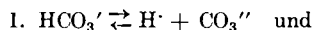


oder in Ionenform geschrieben:

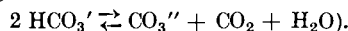


und setzt voraus, daß nur die freie Kohlensäure, nicht aber das HCO<sub>3</sub>-Ion genügend H-Ionen in die Lösung entsendet, um gerötetes Phenolphthalein zu entfärben.

In Wahrheit ist indessen das entstehende Natriumhydrocarbonat nicht ein völlig neutrales Salz, das keinen weiteren Veränderungen unterliegt; vielmehr ist noch mit den Umsetzungen:



zu rechnen, die allerdings beide nur in sehr geringem Grade bis zu bestimmten Gleichgewichten verlaufen und naturgemäß voneinander abhängig sind (zusammen ergeben sie:



In der letztgenannten Arbeit<sup>4)</sup> haben wir gezeigt, daß der Vorgang 1, die weitere Ionisierung des Hydrocarbonats, zum Stillstand kommt, wenn die — als Mol in 1 l ausgedrückten — Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in dem Verhältnis stehen:

$$\frac{[\text{H}] \times [\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = 6 \cdot 10^{-11}.$$

Daraus läßt sich berechnen, daß in einer verdünnten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung — und zwar in einem gewissen Konzentrationsbereich nahezu unabhängig von der Gesamtkonzentration — die Konzentration der Wasserstoffionen  $[\text{H}] = 4,5 \cdot 10^{-9}$  Mol/l, diejenige der Hydroxylionen  $[\text{OH}']$  bei 18° =  $1,5 \cdot 10^{-6}$ , bei 25° =  $2,5 \cdot 10^{-6}$  Mol/l beträgt. Dies ist aber gerade der Punkt, an dem eine verd. Phenolphthaleinlösung sich eben kaum merklich zu röten beginnt. Verschiebungen dieses Umschlages treten nun nicht nur durch minimale Mengen freier Kohlensäure oder alkalischer Salze ein, sondern auch schon durch eine Veränderung der Menge des Indicators. Denn da das Phenolphthalein als schwache Säure mit der Kohlensäure und ihren Ionen konkurriert, so wird bei der Vermehrung der Indicatorkonzentration seine Massenwirkung ins Spiel treten und eine größere Menge gefärbter Ionen bilden<sup>5)</sup>. Umgekehrt wirkt eine Vermehrung der Konzentration des Hydrocarbonats im Sinne einer Zurückdrängung der Dissoziation des Indicators, verringert also die rote Färbung. Dies ist aber genau das, was die Versuche von N o l l zeigen: annähernd richtige Werte bei der Titration der freien Kohlensäure werden nur in sehr verd. Phenolphthalein-

<sup>3)</sup> Am. Chem. J. **29**, 437 (1903).

<sup>4)</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **38**, 243 (1911).

<sup>5)</sup> Diese Betrachtung wird in keiner Weise dadurch berührt, ob man sich der alten O s t w a l d'schen oder der neueren Umlagerungstheorie der Indicatoren anschließt.

<sup>122)</sup> Chem.-Ztg. **35**, 1253.

<sup>123)</sup> Photogr. Korresp. 1911, 634.

<sup>1)</sup> Diese Z. **25**, 998 (1912).

<sup>2)</sup> Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **23**, 333 (1906).