

wahrscheinlich isomorph, und unterscheiden sich sehr von den flüchtigen durch Wasser zersetzbaren RCl^6 und RCl^4 .

Hiernach scheint es, als seien die von Mendelejeff vorgeschlagenen Aenderungen der Cermetalle nicht annehmbar.

28. C. Rammelsberg: Ueber selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus Jodphosphonium.

Das aus Jodphosphonium mittelst Kalilauge erhaltene wasserstofffreie Gas wird für nicht selbstentzündlich gehalten.¹⁾ Ich habe indessen bemerkt, dass es im Verlauf der Entwicklung auch selbstentzündlich auftritt, und erinnere an eine ähnliche Beobachtung H. Rose's.²⁾ Es ist dies wieder eine Stütze für die von diesem Chemiker aufgestellte Ansicht über die Natur des Gases, wie denn überhaupt viele Thatsachen sich mit den Angaben P. Thenard's über die Ursache der Selbstentzündlichkeit gar nicht vereinigen lassen.

26. H. Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalischer Entwicklung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar 1873.)

Wenn man frisch gefälltes, im Dunkeln dargestelltes, reines Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber neben einander dem Lichte exponirt, so färbt sich bekanntlich Chlorsilber am dunkelsten, weniger dunkel das Bromsilber, noch weniger das Jodsilber.

So lange man die Farbenänderung als einen Massstab für die Lichtempfindlichkeit annahm, betrachtete man daher Chlorsilber als das empfindlichste, Jodsilber als das am wenigsten empfindliche der drei Salze.

Die Ansichten änderten sich sofort, als die Photographie erfunden wurde. In dem wichtigsten Zweige derselben, dem Negativprocesse, wird nicht das Chlorsilber, sondern Jodsilber als lichtempfindliche Fläche in der *Camera obscura* gebraucht, und dieses so kurze Zeit in derselben belichtet, dass ein Lichteindruck überhaupt nicht sichtbar ist. Dieser erscheint erst, wenn man die photographische Platte mit einer Lösung übergiesst, aus welcher sich pulvriges Silber in *statu nascendi* ausscheidet, z. B. eine Mischung verdünnter Pyrogallusäure- oder Eisenvitriollösung mit einer verdünnten angesäuerten Silberlösung. Es

¹⁾ Diese Berichte 1871, S. 200.

²⁾ Pogg. Ann. 24, 345.

schlägt sich dann merkwürdiger Weise das pulvrige Silber nur an den vom Licht getroffenen Stellen nieder. Das ist der bekannte photographische „Entwicklungsprocess.“

Belichtet man Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber gleich lange und „entwickelt“ mit der Mischung von Eisenvitriol und saurer Silberlösung, so schwärzt sich das Jodsilber am kräftigsten durch angezogenes niedergeschlagenes Silber, weniger das Bromsilber, am wenigsten das Chlorsilber.

Jodsilber ist demnach photographisch das empfindlichste Salz, Chlorsilber das am wenigsten empfindliche.

Dieser Satz ist bis in die neueste Zeit hinein unangefochten geblieben, er erlitt nur durch meine Untersuchungen insofern eine Erweiterung — als eine Mischung von Jod- und Bromsilber sich für schwaches Licht empfindlicher zeigte, als Jodsilber allein, und nach Müllers und Schultz-Sellacks Untersuchungen auch für das Hellblau und Grün des Spektrums empfindlicher ist, als reines Jodsilber (letzteres ist für gedachte Farben so gut wie unempfindlich). Diese Mischung von AgJ und AgBr wird daher in der praktischen Photographie schon seit Jahren ausschliesslich angewendet.

Die Präparation der „Platten“ geschieht noch immer durch Ueberziehen von Glasflächen mit Collodion, welches Jod und Bromsalze enthält, und Eintauchen der halbtrocknen Schicht in eine Silberlösung. Die aus dem Silberbade kommende Platte wird feucht von adhären-der Silberlösung zur Exposition gebracht (sogen. nasse Platten). Diese Silberlösung spielt dabei eine wichtige Rolle, sie bindet das Jod, welches bei der Belichtung aus dem AgJ frei wird, und wirkt dadurch als Beschleuniger der photographischen Zersetzung, (sogen. „Sensibilisator“) sie liefert ferner das für die „Entwicklung“ nöthige Silbersalz, so dass man die exponirte Platte einfach nur mit einer Eisenvitriol-lösung zu übergiessen braucht.

Wäscht man die Silberlösung von der Platte, so wird sie weniger empfindlich, bleibt aber im getrockneten Zustande lange haltbar (Trockenplatten). Man kann die Empfindlichkeit der Trockenplatten steigern durch Ueberzüge jodbindender Stoffe, z. B. Tannin, gewisse Harze, Morphin, Gallussäure etc.

Die Entwicklung belichteter Trockenplatten geschieht durch Pyrogallussäure und saure Silberlösung, wie oben angegeben. Eine andere Entwicklungsmanier wurde vor 8 Jahren in Amerika publicirt, sie besteht in dem Aufgiessen von Pyrogalluslösung, die etwas Alkali enthält. Diese bewirkt eine Reduction der Silbersalze an den belichteten Stellen (alkalische Entwicklung). — Bis in die neueste Zeit hinein benutzte man Jodbromsilber für Trockenplatten als photochemische Schicht.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Lea ein Trockenverfahren, bei

dem merkwürdiger Weise nicht Jodbromsilber, sondern nur Bromsilber als lichtempfindliches Material benutzt wurde. Obgleich Bromsilber nach den bisherigen Erfahrungen photographisch erheblich unempfindlicher als Jodsilber ist, erschienen diese Platten dennoch ausserordentlich empfindlich, empfindlicher sogar als Jodbromsilber-Trockenplatten. Lea wandte die oben erwähnte alkalische Entwicklung an.

Man suchte diese ausserordentliche Empfindlichkeit des Bromsilbers auf die verschiedenste Weise zu erklären. Schultz-Sellack vermuthet, dass durch Trocknen der gewaschenen empfindlichen Schicht die Empfindlichkeit eine andere würde. Er sagt (*Photographic Mosaic* 1872 Philadelphia, S. 59): Während die Empfindlichkeit von Jodsilber in Trockenplatten drei- oder viermal geringer ist als die von nassen Platten, scheint Bromsilber trocken wie nass dieselbe Empfindlichkeit zu besitzen.⁴

Um über diese räthselhaften Punkte Klarheit zu gewinnen, unternahm ich im Laufe des letzten Sommers eine Reihe von Untersuchungen mit Chlorsilber-, Bromsilber- und Jodsilberplatten, die auf verschiedenem Wege präparirt und auch auf verschiedenem Wege entwickelt wurden. Zunächst wurden Collodien hergestellt, die Chlorcadmium, Bromcadmium und Jodcadmium in äquivalenten Mengen enthielten, und damit überzogene Platten im Silberbade sensibilisirt und dann gewaschen, getrocknet und gleich lange unter gleichen Lichtverhältnissen in der *Camera obscura* auf denselben Gegenstand belichtet, dann in gewöhnlicher Weise mit Pyrogallus- und saurer Silberlösung entwickelt.

Es erwies sich Jodsilber empfindlicher als Bromsilber, dieses wieder empfindlicher als Chlorsilber, also entsprechend den Erfahrungen in dem sogenannten nassen Process.

Ist das Licht nicht rein weiss, sondern durch Mangel an Violett und Indigo farbig, wie in den Schatten der Körper, so zeigt Bromsilber eine etwas grössere Empfindlichkeit, eine Thatsache, die sich aus Schultz-Sellacks Beobachtung, dass Bromsilber im hellblauen und grünen Spektral-Licht empfindlicher ist als Jodsilber, leicht erklärt.

Unter gleichen Umständen zeigte sich auch Jodbromsilber dem reinen Jodsilber an Empfindlichkeit überlegen (s. o.) Von verschiedenen Mischungen von Jod- und Bromsilber, welche ich versuchte, offenbart sich unter Silberlösung belichtet eine Mischung von 5 Aequ. Ag J auf 1 Aequ. Ag Br als die empfindlichste. Gewaschen und getrocknet erwiesen sich dagegen bromreichere Platten (1 Ag Br auf 1 Ag J) empfindlicher.

Ganz anders wurde das Resultat, als ich alkalische Entwicklung (1 Pyrogallussäure, 200 Wasser, 6 Tropfen Aetzkalilösung von 10 pCt.) versuchte.

Als die belichtete Platte mit dieser Lösung übergossen wurde

zeigte sich das reine Bromsilber weitaus am empfindlichsten, ihm folgte das Chlorsilber, diesem das Jodsilber.

Man ersieht daraus, dass unter der alkalischen Entwicklung die bisher gültige photographische Empfindlichkeitsscala beinahe umgekehrt wird.

Um nun zu erforschen, ob die Präparation der Platte irgend welchen Einfluss ausübe, versuchte ich auch, das Collodion direct zu sensibilisiren. Ich setzte zu einem silbersalzhaltigen Collodion Jod-, Brom- und Chlorcadmium und erhielt so Emulsionen mit höchst fein suspendirtem Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, diese Emulsionen auf Platten ausgebreitet wie gewöhnliches Collodion und gewaschen, ergaben dasselbe Resultat, wie die im Silberbade präparirten Platten, d. i. für alkalische Entwicklung war Bromsilber empfindlicher als Chlorsilber, dieses empfindlicher als Jodsilber.

Nun wurden auch mit Tannin und Morphin überzogene Platten versucht, diese Ueberzüge erhöhten zwar die Empfindlichkeit, ohne jedoch das Resultat der Entwicklung zu beeinflussen. Bromsilber blieb mit alkalischer Entwicklung das empfindlichste.

Endlich versuchte ich eine Mischung von Jodsilber und Bromsilber, die sich für den gewöhnlichen sogenannten nassen photographischen Process als das empfindlichste Material ergeben hat (s. o.). Auch diese Mischung stand bei alkalischer Entwicklung dem reinen Bromsilber erheblich nach, übertraf aber an Empfindlichkeit das Jodsilber, so dass die Vermuthung gerechtfertigt ist, dass die gemischte Schicht im Wesentlichen vermöge ihres Bromgehalts wirkt.

Bei früheren Erfahrungen mit Trockenplatten war auch eine entwickelnde Wirkung der reinen Pyrogallussäure beobachtet worden, d. h. eine Pyrogalluslösung 1:200 brachte auf einer belichteten Platte ohne Gegenwart von salpetersaurem Silber oder Alkali ein Bild zum Vorschein.

Ich untersuchte auch diese Entwicklungsart, die ich zum Unterschied von den beiden andern die neutrale nennen will.

Bei dieser neutralen Entwicklung zeigte sich Jodbromsilber am empfindlichsten, ihm folgte Bromsilber, endlich das Jodsilber, also wiederum verschieden von saurer sowohl, als auch alkalischer Entwicklung. Eine geringe Spur Essigsäure (5 Tropfen Eisessig auf 100 Cub. Cent. Pyrogalluslösung) reicht schon hin, die Entwicklungsfähigkeit von reiner Pyrogalluslösung zu vernichten.

Dieser Umstand lässt die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dass die neutrale Entwicklung, trotz der Differenz der Resultate, vermöge einer Spur Alkali vor sich geht, die sich vielleicht überall und namentlich auch in destillirtem Wasser findet.

Die alkalische Entwicklung erklärt sich durch eine directe Reduction, die die alkalische Pyrogallussäure schon auf nicht belichtetes

Bromsilber und Chlorsilber ausübt, die aber sicher noch leichter vor sich geht, wenn eine Zersetzung durch das Licht bereits eingeleitet ist. Jodsilber ist schwerer reduzierbar; daher gegen diese Entwicklungsmanier auch indifferent.

Das Resultat der Versuche lässt sich im Folgenden kurz zusammenfassen:

1) Die photographische Empfindlichkeit von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber ist nicht bloß durch die Intensität und Farbe des Lichts, sondern auch wesentlich durch die Art der Entwicklung bedingt. Für saure Entwicklung und weisses Licht ist die Scala:

Jodsilber > Bromsilber > Chlorsilber¹⁾

für alkalische Entwicklung dagegen

Bromsilber > Chlorsilber > Jodsilber.

Bei farbigem Licht²⁾ (die Schatten der Körper sind stets farbig, weil das Reflexlicht, welches sie erhalten, von farbigen Körpern ausgeht) bleibt die Empfindlichkeitsscala bei alkalischer Entwicklung dieselbe:

Bromsilber > Chlorsilber > Jodsilber,

für saure Entwicklung aber wird sie bei Trockenplatten:

Jodbromsilber > Bromsilber > Jodsilber.

Es ergibt sich hieraus, dass Jodsilber in Trockenplatten, die man alkalisch entwickeln will, völlig überflüssig ist.

2) Bei nassen Platten und saurer Entwicklung erweist sich eine jodsilberreiche Mischung (5 AgJ + 1 AgBr) als die empfindlichste. Bei Trockenplatten sind bromsilberreichere Mischungen vorzuziehen.

3) Die Art der Präparation übt auf die relative Empfindlichkeit der drei Silberhaloidsalze, so weit meine Untersuchungen reichen, keinen wesentlichen Einfluss aus.

30. A. Basarow: Zur Frage über die Constitution der Ueberjodsäure.

(Eingegangen am 5. Febr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

In Nr. 1 dieser Berichte (VI., S. 2) findet sich die interessante Arbeit von J. Thomsen über das merkwürdige Verhalten der Ueberjodsäure. Eine Untersuchung derjenigen Verbindungen, zu welchen die allgemein angenommenen theoretischen Betrachtungen nicht gut passen, ist immer äusserst wichtig für den Fortschritt der Wissenschaft.

¹⁾ Das Zeichen > bedeutet hier „empfindlicher als.“

²⁾ D. h. bei Mangel an Violett und Indigo.