

358. Hermann Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Es ist bekannt, dass gewisse Farben, wie Roth, Gelb, Grün photographisch sehr schwach oder gar nicht wirken. Dieser Umstand setzt nicht allein der Photographie nach farbigen Körpern (Oelgemälden) Schwierigkeiten entgegen, sondern auch der Aufnahme von Portraits, wo nicht nur gefärbte Kleider, sondern auch der gelbe Teint, blonde Haare, rothe Wangen sich abnorm wiedergeben. Das Helle erscheint, wenn es gelb tingirt ist, in der Photographie oft dunkel, das dunkle, wenn es blau tingirt ist, hell und nur durch Negativretouche kann man diesen Uebelstand einigermaßen mildern.

Diese abnorme Farbenempfindlichkeit photographischer Platten äussert sich am auffallendsten den Farben des Spectrums gegenüber, wo sogar jenseits des Violetts sich eine kräftige Wirkung offenbart, die aber im sichtbaren Spectrum — nach den bisherigen Untersuchungen — nicht weiter reicht, als bis zur Linie *E* im Grün (siehe Dr. Schultz-Sellack, diese Berichte Jahrgang 1871, S. 211).

Neuerdings angestellte Untersuchungen mit Bromsilber zeigten mir aber, dass die Empfindlichkeit desselben nicht blos bedeutend weiter geht, sondern sich sogar durch gewisse Hilfsmittel bis nach dem Roth hin steigern lässt, d. h. nach Punkten, wo bisher für Photographie dunkle Nacht herrschte.

Ich erhielt von England einige der dort von Wortley für den Handel nach einem theilweise geheim gehaltenen Verfahren hergestellten Bromsilbertrockenplatten. Diese exponirte ich dem Spectrum und fand zu meiner Ueberraschung, dass sie im Grün, d. h. bei der Linie *E* empfindlicher waren wie im Hellblau, d. h. bei der Linie *F*. Hier lag also eine Empfindlichkeit vor, die den bisherigen Erfahrungen entgegen, für eine sonst chemisch für schwach wirksam gehaltene Farbe stärker war, als für eine sonst kräftig wirkende. Dieser Umstand veranlasste mich sofort zu einer näheren Untersuchung der Empfindlichkeit des Bromsilbers für Spectralfarben.

Mein objectives Spectrum stellte ich mit Hilfe einer photographischen Camera mittelst einer Steinheil'schen Linse her, die ich an den Prismenkörper eines Spectroscops à vision directe setzte. Der Spalt war 0.25^{mm} weit; die Sonnenstrahlen wurden auf diesen mit Hilfe eines Foucault'schen Heliostates geworfen, den mir mein Freund Herr Dr. Zencker gütigst zur Disposition stellte; das Spectralbild mass von *D* bis *G* 35 Millimeter.

Zu vergleichenden Versuchen wählte ich die Zeit von 11 bis 2 Uhr und nur vollkommen wolkenfreien Himmel, der sich freilich in jetziger Jahreszeit selten findet. Die Expositionszeit dauerte in der

Regel 10 Minuten. Nach der Belichtung wurden die Platten mit Eisenvitriol entwickelt¹⁾. Schon bei den ersten Versuchen beobachtete ich, dass die Empfindlichkeit von Bromsilber bedeutend weiter reicht, als Dr. Schultz-Sellack angiebt: dieser erhielt damit nur eine Wirkung von ultraviolett bis nahe zur Linie *F* im Blau; bei meinen Versuchen ging die Empfindlichkeit aber in allen Fällen über die Linie *F* hinaus, mehr oder weniger weit, je nach der Durchsichtigkeit der Luft²⁾.

Ich versuchte das Bromsilber in zweierlei Form 1) als sogenannte nasse Platte, d. h. feucht von anhängender Höllensteinlösung, die aus dem Silberbade stammt, worin die Platten sensibilisirt wurden, 2) als Trockenplatte, hergestellt durch Abwaschung der Silberlösung und Trocknen. (Näheres siehe diesen Jahrgang der Berichte, S. 89). Beide verhielten sich verschieden.

Es ergab sich, dass trocknes Bromsilber eine weitergehende Farbenempfindlichkeit zeigt, als Bromsilber unter Silberlösung: letzteres gab eine Empfindlichkeit bei saurer Entwicklung bis zur Mitte zwischen *D* und *E*, also nahezu bis Gelb, ersteres aber eine Empfindlichkeit 2 Millimeter über die Linie *D* hinaus, also bis ins Orange hinein.

Dabei war die Wirkung bei beiden Platten qualitativ sehr verschieden. Bei nassem Bromsilber zeigt sich eine höchst kräftige Wirkung zwischen *G* und *F* (im Indigo und Blau); bei *F* fiel sie aber rasch, und nur ein schwacher Schimmer liess sich bis jenseits *E* verfolgen. Trockenplatten zeigten dagegen eine viel schwächere Wirkung im Blau, als nasse; diese Wirkung nahm aber nur allmählig ab und ging, wie schon bemerkt, bis über *D* hinaus.

Trocknes Bromsilber ist demnach empfindlicher für die schwach brechbaren, nasses Bromsilber für die stärker brechbaren blauen Strahlen des sichtbaren Spectrums.

Für gewöhnliche photographische Platten ist Silberlösung ein kräftiger „Sensibilisator“ (s. diesen Jahrgang S. 88), d. h. es steigert die Empfindlichkeit, weil es das bei der Belichtung frei werdende Jod oder Brom chemisch bindet. Wenn diese Wirkung hauptsächlich im Blau stattfindet, so erklärt sich dieses jedenfalls daraus, dass die blauen Strahlen kräftiger von der nassen Schicht absorbirt werden, als die übrigen³⁾.

¹⁾ Ueber Entwicklung siehe diesen Jahrgang der Berichte S. 88.

²⁾ Ueber deren Einfluss werde ich in einem besonderen Artikel berichten.

³⁾ Ich erkannte bereits im vorigen Sommer bei Experimenten mit Jodsilber, dass ein Körper nur dann die Empfindlichkeit desselben steigert, wenn er nicht nur freies Jod chemisch bindet, sondern auch die chemisch wirksamen Strahlen absorbirt, so wirkt z. B. die jodbindende trockene Pyrogallussäure als Sensibilisator ganz vortrefflich, in Lösung dagegen gar nicht, weil sie in diesem Zustande die chemischen Strahlen durchlässt (siehe photographische Mittheilungen, 9. Jahr-

Wie schon bemerkt, nimmt die Empfindlichkeit der trockenen Bromsilberplatten ganz allmählig von Blau nach Roth hin ab. Von einer Erscheinung, wie sie bei den oben erwähnten englischen Bromsilberplatten in so auffallender Weise auftrat, nämlich einer Abnahme der Empfindlichkeit von Violett nach Blau und einer Zunahme von Blau nach Grün bemerkte ich bei den von mir selbst präparirten Bromsilberplatten nichts. Die eben gegebene Erklärung von der Wirkung des salpetersauren Silbers auf Bromsilber erregte aber in mir die Vermuthung, dass die englischen Bromsilberplatten einen Stoff enthalten dürften, der das Grün in stärkerem Masse absorbirt, als das Blau. Man pflegt Trockenplatten mit den verschiedenartigsten Stoffen zu überziehen, wie Tannin, Gallussäure, Caffein, Morphin, alles jod- und brombindende Körper, die sensibilisirend wirken; man setzt auch zuweilen einen gelblichen Farbstoff zu in der Meinung, das „chemische“ blaue Licht dadurch zurückzuhalten. Das optische Verhalten dieser „Präservative“ ist so gut wie nicht bekannt, ihr günstiger Einfluss nicht immer über allen Zweifel erhaben.

Die Wortleyplatten enthalten Urannitrat, Gummi, Gallussäure und einen gelben Farbstoff als Ueberzug. Um zu sehen, ob dieser Ueberzug eine Wirkung äusserte, wusch ich eine Wortleyplatte mit Alkohol und Wasser und erhielt dadurch in der That eine Platte, die von einer verstärkten Empfindlichkeit im Grün nichts mehr wahrnehmen liess.

Jetzt versuchte ich Bromsilber mit einem Stoff zu imprägniren, der die gelben Strahlen vorzugsweise absorbirt und das freie Jod oder Brom bindet, in der Hoffnung, dadurch die Empfindlichkeit für Gelb zu steigern. Ich wählte Korallin, welches mir Herr Professor Liebermann freundlichst zur Disposition stellte. Die Lösung desselben giebt sehr verdünnt im Spectroskop einen Absorptionsstreif zwischen *D* und *E*, in stärkeren Lösungen erweitert sich die Absorption bis über *D* hinaus, dagegen wird Blau bei *F* in ziemlich bedeutendem Grade hindurch gelassen.

Ich löste Korallin in Alkohol und setzte davon meinem Bromcollodion zu, so dass es kräftig roth gefärbt war. Mit diesem Collodion wurden Bromsilbertrockenplatten dargestellt, die deutlich roth gefärbt waren und die, dem Spectrum exponirt, meine Voraussetzung bestätigten, d. h. die Platten zeigten sich empfindlich im Indigo, von da nahm die Empfindlichkeit gegen Hellblau hin ab, wurde bei *F* schwach, nahm dann wieder zu und zeigte sich im Gelb fast ebenso kräftig als im Indigo. So war also ein Mittel gefunden, Bromsilberplatten zu fertigen, die von

gang, S. 133). Optische und chemische Wirkung müssen danach zusammen kommen, um einen Körper zum „Sensibilisator“ zu machen.

einer bisher für chemisch unwirksam gehaltenen Farbe, nämlich Gelb, ebenso kräftig afficirt wurden, als von dem Indigo, das bisher für die chemisch am kräftigsten wirkende Farbe galt.

Nach diesem Versuche durfte ich hoffen, dass irgend ein anderer brombindender Körper, der das Roth kräftig absorbirte, auch die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Roth erhöhen würde. Solchen Körper fand ich unter den grünen Anilinfarbstoffen. Derselbe absorbirte kräftig die rothen Strahlen in der Mitte zwischen *D* und *C*; die Absorption erstreckte sich bei grösserer Concentration weiter nach *D* hin, Gelb, Grün und Blau gingen fast ungeschwächt hindurch. Ein mit diesem Grün gefärbtes Collodion erwies sich in der That als lichtempfindlich bis ins Roth hinein.

Die Empfindlichkeit nahm vom Indigo nach Gelb hin ab, dann wieder zu und an derselben Stelle, wo der oben gedachte Absorptionsstreif aufgetreten war, zeigt sich eine kräftige Wirkung im Roth.

Aus diesen Versuchen glaube ich mit ziemlicher Sicherheit schliessen zu dürfen, dass wir im Stande sind, Bromsilber für jede beliebige Farbe lichtempfindlich zu machen, resp. die bereits vorhandene Empfindlichkeit für gewisse Farben zu steigern; es ist nur nöthig, einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe absorhirt, die andern nicht. Vielleicht kommen wir noch dahin, Ultraroth zu photographiren, wie man bisher Ultraviolet photographirte. Die bisher so störende photographische Unwirksamkeit gewisser Farben dürfte dann überwunden sein. In wie weit sich solches praktisch bestätigt, lehrte mich folgender Versuch. Es wurde ein blaues Band auf gelbem Grunde photographisch aufgenommen. Mit einer gewöhnlichen Jodsilbercollodionplatte erhielt ich danach ein weisses Band auf schwarzem Grunde. Auf einer Bromsilber-Corallinplatte, wo Blau und Gelb gleich stark wirken, war voraussichtlich Nichts zu erhalten. Ich setzte daher vor das Objectiv eine gelbe Glasscheibe, welche das blaue Licht absorbirte und das gelbe ungeschwächt hindurch liess, und jetzt bekam ich in der That nach hinreichend langer Exposition ein dunkles Band auf hellem Grunde.

Die Sache ist aber nicht blos technisch, sondern auch wissenschaftlich von Interesse. Bisher glaubte man, dass die Haloidsalze des Silbers nur durch die Strahlen chemisch verändert werden, welche sie in merklicher Stärke absorbiren (Schultz-Sellack, diese Berichte 1871, S. 211) und leugnete sogar theilweise den Einfluss der „Sensibilisatoren“ (Schultz-Sellack, photographische Mittheilungen, Jahrgang VII, S. 301).

Meine Versuche lehren, dass in der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten nicht nur die optische Absorptionsfähigkeit der

empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die optische Absorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spielen.

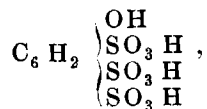
Weitere Versuche über den Gegenstand sind im Gange.

Berlin, im October 1873.

359. J. Annaheim: Ueber Phenoltrisulfosäure und einige neue Derivate von Oxysulfobenzid.

(Eingegangen am 17. November.)

Mit dem Studium des Oxysulfobenzids $\left. \begin{matrix} C_6 H_4 OH \\ C_6 H_4 OH \end{matrix} \right\} SO_2$ und seiner Derivate beschäftigt, suchte ich die Bedingungen festzustellen, unter denen dieser Körper, der bekanntlich nach Glutz (Ann. Chem. Pharm. 147, 52) bei der Einwirkung von engl. Schwefelsäure auf Phenol sich leider nur in geringen Quantitäten bildet, am leichtesten erhältlich ist. Bei dieser Untersuchung bin ich auf eine neue Säure, die Phenoltrisulfosäure gekommen:



über die bis auf heute, meines Wissens wenigstens, in der Literatur noch Nichts veröffentlicht worden, so dass ich mich veranlasst sehe, wenn auch die Untersuchung noch nicht vollendet ist, in Kürze die bisher erhaltenen Resultate mitzuthemen.

Es schien mir nämlich zunächst geboten, zu erfahren, wie verhält sich Oxysulfobenzid zu conc. Schwefelsäure; denn es ist klar, dass man, wenn das Oxysulfobenzid durch conc. Schwefelsäure zersetzt wird, von letztgenannter Substanz bei der Herstellung gewünschter Verbindung möglichst wenig anwenden muss. Zum Versuche wurden 50 Gramm Oxysulfobenzid mit 150 Gramm rauchender Schwefelsäure gemischt und im Oelbad etwa 1—2 Stunden auf 180—190° C. erhitzt. Die Mischung färbt sich ziemlich dunkel und entwickelt merklich den Geruch nach schwefliger Säure. Nach theilweisem Erkalten wird die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie sich klar löst, mit kohlensaurem Wasser neutralisirt und sogleich abfiltrirt. Sofort nach dem Filtriren und theilweise schon während desselben scheiden sich aus der warmen Lösung auf der Oberfläche und dem Grunde des Gefässes eine Menge weisser, glänzender Krystalle ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und zu lösen versucht. Die Verbindung ist aber so schwer löslich, dass es auf den ersten Augenblick den Eindruck machte, als hätte man es mit schwefelsaurem Barium zu thun,