

Die Metallbestimmung ist in solchen Fällen eine leichte, wenn die Verbindung durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, und selbst kupferreiche Steine lösen sich vollständig auf. Indem man die heisse Auflösung in verdünnte Schwefelsäure fliessen lässt, vermeidet man die Abscheidung von Chlorblei, im Fall die Menge des Bleis überhaupt bedeutend ist.

162. Hermann Vogel: Ueber die chemische Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloidsalze.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem ich bei meinen im vorigen Jahrgang dieser Berichte S. 1302 publicirten Versuchen erkannt hatte, dass die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für sichtbare Spectralfarben bedeutend weiter gehe, als man bisher angenommen hat, unterwarf ich auch Chlorsilber und Jodsilber einer erneuten Prüfung. Zur Präparation der Chlorsilber- und Jodsilberschichten wurde ein mit Chlorcalcium resp. Jodcadmium versetztes Kollodion verwendet, das auf Glas getragen und in einem Silberbade empfindlich gemacht wurde. (Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass das zur Herstellung der Chlorsilberplatten dienende Silberbad jodsilberfrei war.) Die so erhaltenen Platten wurden theils feucht von anhängender Silberlösung, theils gewaschen und noch feucht, theils trocken dem Spectrum exponirt und mit Eisenvitriolösung entwickelt. Nach meinen Untersuchungen über die Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums konnte ich erwarten, dass die Resultate zu verschiedenen Zeiten verschieden ausfallen würden, und so war es in der That. Controllversuche mit Bromsilber zur Prüfung der Lichtstärke sind daher nöthig, um über das Verhalten eines Körpers gegen das Sonnenspectrum ein klares Urtheil zu gewinnen. Soviel ergeben meine Versuche sofort, dass auch die Empfindlichkeit von Jodsilber und Chlorsilber viel weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hingeht, als man bisher (in der Collodionphotographie mit Entwicklung) beobachtet hat.

Der Grund liegt einfach darin, dass ich ein viel lichtstärkeres Spectrum und eine längere Expositionszeit anwendete, als die älteren Experimentatoren.

Chlorsilber zeigte sich ganz bedeutend weniger empfindlich, als Bromsilber. Ich musste mehr als doppelt so lange exponiren, um darauf überhaupt einen Eindruck zu erhalten. Nach älteren Angaben ist dasselbe nur für ultraviolette Strahlen und für Violett empfindlich (Schultz-Sellaek, d. Ber. IV, 210). Meine Versuche ergaben ein ganz

anderes Resultat. Ich prüfte Chlorsilber im trockenen Zustande am 2. Januar 1874. Bromsilber, zur Controlle des Lichts versucht, gab an diesem Tage ein schönes Spectrum von der Mitte zwischen H' und h im Violett bis a im Roth. Das brechbarste Violett war also wirkungslos. Chlorsilber, $2\frac{1}{2}$ mal so lange exponirt, gab eine Wirkung von h im Violett bis B im Roth. Demnach ist auch Chlorsilber bis in's Roth hinein empfindlich. Am 24. März, als Bromsilber eine kräftige Wirkung im Ultraviolett und bei H zeigte, ergab sich eine Chlorsilber-Empfindlichkeit von L im Ultraviolett zunehmend bis G im Indigo, dann wieder abnehmend und verschwindend bei B .

Chlorsilber mit Naphtalinroth. Letztere Farbe verdanke ich Hrn. Prof. Hofmann; sie zeichnet sich bekanntlich durch eine sehr starke Fluorescenz aus, die jedoch in der trocknen Collodionplatte nicht mehr wahrnehmbar ist. Naphtalinroth zeigt verdünnt einen kräftigen Absorptionsstreif bei D , der sich nach E im Grün hin allmählig verliert.

Das damit gefärbte Chlorsilber verhielt sich meinen Voraussetzungen ganz entsprechend. Zunächst zeigte es eine ganz bedeutend grössere Empfindlichkeit in so fern, als es ebenso rasch einen Licht-eindruck aufnahm, als Bromsilber. Ferner aber, und das ist das Merkwürdigste, zeigte sich bei diesen Platten die kräftigste Wirkung im Gelb, und nahm sie von da nach Blau hin allmählig ab und endete bei G .

Somit hatte ich in dem rothen Chlorcollodion eine photographische Schicht gefunden, die ungefähr dieselbe Empfindlichkeit zeigte, wie das menschliche Auge, d. i. eine stärkere für Gelb, eine schwächere für Blau.

Dieselbe rothe Chlorsilberplatte am 24. März versucht (wo das violette Licht bedeutend stärker war), gab dasselbe Resultat in Bezug auf Gelb; die Wirkung ging aber über G hinaus, zeigte bei H eine schwache Steigerung und verschwand jenseits H'' (siehe unten die graphische Darstellung Linie II).

Alkalische Entwicklung gab bedeutend intensivere Platten, als saure, im Uebrigen aber dasselbe Resultat.

Jodsilber. Dieses zeigte trocken, nass, resp. unter Höllensteinlösung exponirt, sehr erhebliche Unterschiede.

Trocken exponirt, begann die Wirkung im Violett bei H' , stieg rasch an bis G , blieb sich gleich bis auf etwa $\frac{2}{3}$ der Entfernung $F'G$, dann nahm sie rasch ab bis F und setzte sich sehr schwach fort bis Gelb oder Roth. So beobachtete ich am 7. Februar h. 0, 11' eine Wirkung bis nahe der Linie A im Roth, h. 1, 41' eine Wirkung bis nahe der Linie C , am 13. März h. 0, 24' hört die Wirkung schon in der Mitte zwischen E und D auf (siehe die Figur Linie V).

In allen Fällen zeigte Jodsilber eine stärkere Empfindlichkeit für stark brechbares violettes Licht, als gleichzeitig belichtetes Bromsilber, eine schwächere für Blau, Grün, Gelb und Roth.

Jodsilber unter Silbernitratlösung zeigte eine weiter gehende Empfindlichkeit für Ultraviolett, als trockenes Jodsilber. Die Wirkung steigt rasch von Ultraviolett bis 4^m jenseits G (bei einer Entfernung $GF = 17^m$). Zwischen dieser Stelle und G befindet sich ein höchst kräftiger Wirkungstreif, dann fällt die Wirkung plötzlich und setzt sich nach Roth hin nur schwach fort, am 9. März bis E bei 13' Exp., am 13. März bis nahe C bei 16' Exp.

Das so erhaltene Spectrum ähnelt dem Jodsilber-Spectrum von J. Müller und Dr. Schultz-Sellack. Nur reicht das Müller'sche bedeutend weiter in's Ultraviolett, da er mit Flintglasprismen arbeitete. Das Maximum der Wirkung findet sich auch in Schultz' und Müller's Spectren auf einen Streif bei der Linie G beschränkt, der genau mit dem Streifen der stärksten Wirkung bei meinem Spectrum übereinstimmt. Eine weitere Wirkung nach Roth hin haben beide Forscher nicht beobachtet, weil sie nicht hinreichend lange belichteten.

Jodsilber, gewaschen und noch feucht exponirt, zeigt bei gleicher Belichtung, wie AgJ unter Silberlösung, ein Spectrum, welches zwischen dem trocknen Jodsilberspectrum und dem Höllenstein-Jodsilberspectrum in der Mitte stand.

Die Wirkung begann erst bei H'' , stieg bis zu der Stelle, wo sich der intensive Wirkungstreif bei G befand (siehe die Fig. Linie IV), blieb jedoch schwächer als die Wirkung auf Jodsilber unter Höllenstein, nahm jenseits des Wirkungsmaximums aber nicht so plötzlich ab und verschwand vor F .

Bromjodsilber unter Silberlösung. Bromsilber und Jodsilber gemischt, bilden das Material der gewöhnlichen Portraitphotographie, wo derartige Platten unter Höllensteinlösung belichtet werden. Mit solcher Platte haben auch Müller und Schultz-Sellack das Spectrum aufgenommen. Beide Forscher beobachteten, dass die Empfindlichkeit der Mischung beider Salze mehr nach der rothen Schicht hin liegt, als die Empfindlichkeit des reinen Jodsilbers. Während bei kurzer Exposition die Wirkung bei reinem Jodsilber, von Violett an gerechnet, nur wenig über die Linie G hinausgeht und dann plötzlich aufhört (s. o.), geht die Wirkung bei Bromjodsilber weiter und erlischt erst bei E im Grün.

Meine Versuche haben diese Resultate bestätigt, nur dass die Wirkung bei meinen Platten über E hinausging, etwa bis zur Mitte zwischen D und E , in einzelnen Fällen bis D .

Sehr merkwürdig ist es, dass der oben erwähnte kräftige Wirkungstreif bei G , den Jodsilber unter Höllenstein zeigt, auch bei den Bromjodsilberplatten deutlich wieder zu erkennen ist.

Ich versuchte hauptsächlich zwei Bromjodsilberschichten, eine mit gleichen Atomen AgJ und $AgBr$, die andere mit 5 AgJ auf 1 $AgBr$.

Unter Höllensteinlösung belichtet, erschien die jodsilberreichere

mehr für Violett und Ultraviolett, die jodsilberärmere mehr für Grün empfindlich (siehe Linie VI und VII).

Bromjodsilber, gewaschen und getrocknet. Die Schicht mit 1 Ag J auf 1 Ag Br gab trocken ein ähnliches Bild, wie nass unter Ag NO_3 , nur mit erheblich veränderter Empfindlichkeit, namentlich für Violett und Ultraviolett (siehe Linie X). Die trockne Schicht mit 5 Ag J auf 1 Ag Br zeigte aber ein ganz eigenthümliches Verhalten.

Die Wirkung im Violett, von welcher die Schicht unter Ag NO_3 auf das Kräftigste afficirt wird, ist auf der trocknen Schicht nur schwach. Dort, wo die Wirkung auf die nasse Schicht plötzlich sinkt (s. Linie VII), steigt beim trocknen Bromjodsilber die Wirkung rasch an und erstreckt sich in gleicher Stärke bis *b*, hier fällt sie wieder und geht mehr oder weniger weit in's Roth hinein, am 12. April z. B. wenig über *E* hinaus, am 13. März 1874 bis *a* (s. Linie VIII und IX). Die Schwankungen in der chemischen Lichtstärke der einzelnen Farben offenbaren sich auch hier in der auffälligsten Weise.

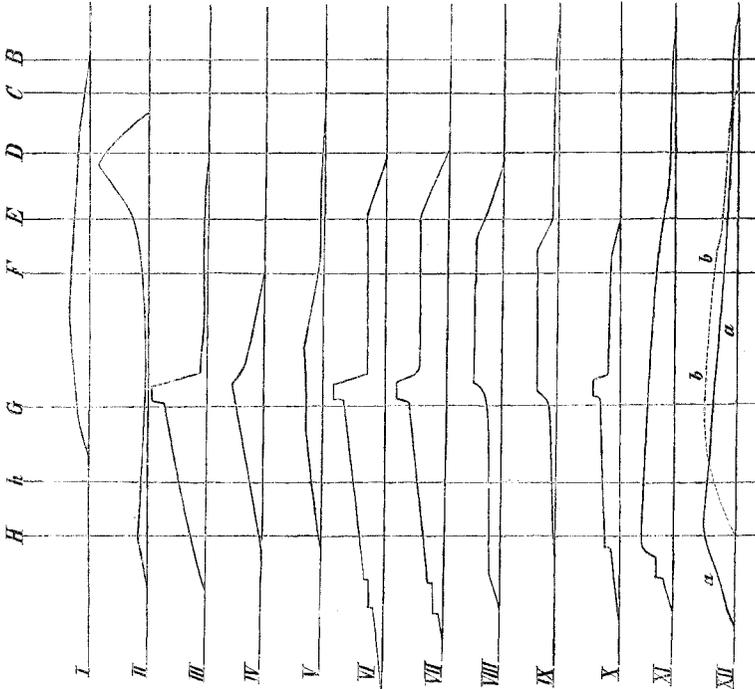
Wächst der Bromsilbergehalt, so nimmt die ganze Platte mehr den Character des Bromsilberspectrums an.

Nicht nur Höllesteinlösung ist im Stande, das Jodbromsilberspectrum erheblich zu afficiren, sondern auch andere farblose Körper aus der Reihe der „Sensibilisatoren“.

Höchst überraschend ist die Wirkung des Morphins. Eine Bromjodsilberplatte, in einer Morphinlösung (0.8 Morphin auf 1000 Th. Wasser) gebadet und getrocknet, giebt trotz der ausserordentlichen Verdünnung der Lösung ein total anderes Spectrum, das erheblich weiter nach Roth und weiter nach Ultraviolett ausgedehnt ist, als das Spectrum des reinen Bromjodsilbers (s. Linie XI).

Um eine anschauliche Uebersicht über die verschiedenen Spectren zu geben, bringe ich hier eine leicht verständliche graphische Darstellung, in der die Spectrallinien als senkrecht eingetragen sind und die Höhen der Curven über den Horizontalen die Intensität der Wirkung in den verschiedenen Theilen des Spectrums ausdrücken. Ausser den hier besprochenen Spectren sind auch noch einige Bromsilberspectren (Linie XII) eingetragen. Zeit und Dauer der Belichtung sind dabei angegeben.

Stoff	Zeit des Versuchs	Belichtungs- dauer
Ag Cl	Jan. 2. 74. h. 1. 44' p. m.	38½'
Ag Cl + Napht.-Roth	März 24. - - 1. 33' p. m.	9'
Ag J + AgNO ₃	- 9. - - 1. 57' p. m.	10'
Ag J feucht	- 9. - - 1. 44' p. m.	10'
Ag J trocken	Febr. 7. - - 0. 11' p. m.	15'
Ag Br ¹ J ¹ *) + AgNO ₃	April 12. - - 0. 36' p. m.	3'
Ag Br ¹ J ⁵ + AgNO ₃	- 12. - - 1. 35½' p. m.	3'
Ag Br ¹ J ⁵ trocken	- 12. - - 0. 54½' p. m.	7'
Ag Br ¹ J ⁵ trocken	März 13. - - 0. 56' p. m.	15'
Ag Br ¹ J ¹ trocken	April 12. - - 11. 59' a. m.	7'
Ag Br ¹ J ¹ + Morphein	- 12. - - 11. 45' a. m.	13'
Ag Br trocken	{ a - 12. - - 1. 14' p. m. b März 13. - - 0. 40' p. m.	{ 12½' 15'



*) Die Exponenten deuten die Verhältnisszahlen zwischen Br und J an.

Folgendes sind die Resultate meiner Versuche:

- 1) Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber sind, hinreichend lange belichtet, empfindlich für alle Farben des sichtbaren Spectrums bis nahe zur Linie *A* im Roth.
- 2) Das Maximum der Wirkung liegt im Allgemeinen im Violett und Indigo, schwankt jedoch namentlich bei Chlorsilber und Bromsilber mit der veränderlichen Farbdurchsichtigkeit der Atmosphäre.
- 3) Gegenwart von Höllensteinlösung beeinflusst die Farbenempfindlichkeit von Jodsilber und Bromsilber auf das Erheblichste, sie steigert die Empfindlichkeit für stark brechbare, vermindert aber die Empfindlichkeit für schwächer brechbare Strahlen. Bei Jodsilber und jodreichem Jodbromsilber findet sich bei der Belichtung unter Höllensteinlösung das Maximum der Wirkung bei der Linie *G*.
Jodsilber zeigt die Wirkung der Farben weniger effectvoll.
- 4) Auch andere farblose Körper, als AgNO_3 -Lösung, z. B. Morphin, verändern die Empfindlichkeit von AgBr und AgJ für Spectralfarben in erheblicher Weise.
- 5) Absorptionskörper, welche die Empfindlichkeit des Bromsilbers für bestimmte Farben steigern, erhöhen in gleicher Weise die Empfindlichkeit des Chlorsilbers, und kann man Chlorsilberplatten fertigen, welche ähnlich dem menschlichen Auge am stärksten empfindlich sind für Gelb.

Ueber die Wirkung von Aldehydgrün u. s. w. werde ich in einer späteren Abhandlung Bericht erstatten.

163. Hermann Vogel: Zu Dr. Schultz-Sellack's Berichtigung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. April vom Verfasser.)

Die vorige Nummer dieser Berichte enthält S. 386 eine Kritik meines Artikels Jahrgang 1873, S. 1302 d. Ber. von Hrn. Schultz-Sellack, die „Berichtigung“ betitelt ist. Ich muss bekennen, dass ich darin absolut nichts Berichtigendes, wohl aber manches Unrichtige finde.

1) Hr. Dr. Schultz-Sellack hat keineswegs zur Prüfung meiner Angaben neue Experimente gemacht, sondern glaubt dieselben dadurch widerlegen zu können, dass er seine alten, mir längst bekannten Resultate noch einmal aufführt. Damit widerlegt er Garnichts, so lange er nicht Argumente vorbringt, welche seinen Angaben eine grössere Glaubwürdigkeit sichern, als den meinigen.

2) Hr. Dr. Schultz-Sellack sucht nun in der That die Glaubwürdigkeit meiner Angaben zu erschüttern, indem er den Verdacht