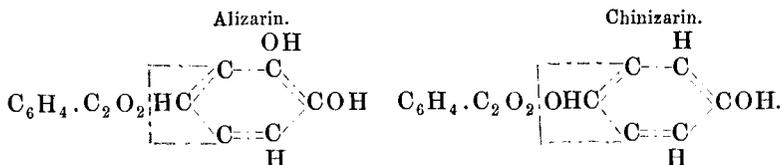


Für den Fall $C_2 O_2$ (1, 3) ist die Formel für das



Wir behalten uns die weitere Verfolgung der Einwirkung der Phtalsäure auf Benzolderivate und verwandte Substanzen vor.

Strassburg und Mannheim, den 4. Juli 1874.

279. Hermann Vogel: Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Wirkung des Sonnenspektrums, der Absorption und anomalen Dispersion.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In weiterem Verfolg meiner bereits früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Spektralversuche (s. diese Berichte VI, S. 1302, VII, S. 545) haben sich noch verschiedene merkwürdige Resultate ergeben. Hierher rechne ich zunächst die Wirkung der Quantität des zum Bromsilber gesetzten Farbstoffs. Auf den ersten Blick sollte man glauben, viel hilft viel, dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall, sondern bei gewissen Farbestoffen das Gegenteil.

Namentlich gilt dieses für das Naphtalinroth und das Methylrosanilinpikrat und Aldehydgrün. Ich stellte z. B. 4 Collodien her, indem ich zu je 80 Cub.-Cent. Bromcadmiumcollodion 7, 14, 28 und 56 Tropfen Naphtalinroth setzte (anscheinend eine gesättigte Lösung, die ich von Hrn. Professor Hofmann erhielt).

Die mit diesen 4 Collodien gefertigten Bromsilberplatten verhielten sich eigenthümlich. Unter gleichen Verhältnissen zeigte die am stärksten gefärbte nur eine schwache Empfindlichkeit für das Indigo des Spektrums, aber durchaus keine Empfindlichkeit für's Gelb. Die nächst schwächer gefärbte Platte zeigte eine kräftigere Wirkung im Indigo, diese setzte sich bis nahe F' fort, verschwand dieselbe, zeigte

sich aber im Gelb in der Mitte zwischen *E* und *D* deutlich wieder, nahm bis *D* zu und verschwand. Bei den folgenden noch schwächer gefärbten Platten trat die Wirkung der schwach brechbaren Farben noch schöner hervor, die Platte gab ein Bild, dessen Intensität an Indigo nach *F* abnahm, dann wieder zunahm und bei *D* ein zweites Maximum erreichte, dessen Stärke der Wirkung des Indigo gleichkam, ebenso erstreckte sich die Wirkung weiter nach Violett.

Das schönste Resultat gab aber die am schwächsten gefärbte Platte, bei welcher die Wirkung des Gelb die Wirkung des Blau überstieg und sich über *D* hinaus bis *C* fortsetzte, ebenso erstreckte sich die Wirkung weiter nach Violett als in der vorher erwähnten Platte.

Ganz analog verhielt sich Aldehydgrün und Methylrosanilinpikrat. Eine schwach gefärbte Platte gab deutlich bei dem Absorptionsstreif zwischen *C* und *D* eine photographische Wirkung, die sechsfach stärker gefärbte zeigte nur eine von Blau nach Grün hin abnehmende und in Gelb verschwindende Wirkung; nichts von der photographischen Wirkung beim Absorptionstreifen. Diese Wirkung der Concentration der Farbe haben gewiss verschiedene Beobachter, wie Monckhoven u. s. w., übersehen, die meine Versuche ohne Resultat wiederholten. Bei dem gewöhnlichen Fuchsin trat diese günstige Wirkung der Verdünnung weniger auffallend hervor.

Bei dem ersten Anblick scheint die stärkere Empfindlichkeit schwächer gefärbter Schichten für das Licht, welches die Farbe absorbiert, als ein Paradoxon. Ich glaube jedoch die Sache genügend erklären zu können.

Bromsilber ist bereits für sich allein blau-, grün-, gelb- und rothempfindlich, nur nimmt die Empfindlichkeit von Blau an nach Roth hin ganz allmähig ab und hörte bei meinen Versuchen bei *a* ganz auf. Beim Zusatz eines Farbestoffs steigt sie aber an den Stellen, wo betreffende Farbe einen Absorptionsstreif zeigt. Denke man sich aber diese Farbe als Schicht auf reines Bromsilber gedeckt, so wird dieses offenbar nach der Belichtung an Stelle des Absorptionsstreifs gar keine Wirkung zeigen, weil ja das betreffende Licht absorbiert ist, ehe es zum Bromsilber dringen konnte.

Aehnlich wird es sein, wenn Bromsilbermoleküle in einer stark gefärbten Collodionhülle eingeschlossen sind, hier absorbiert die Hülle den grössten Theil des Lichts, ehe es zu dem Farbestoffmolekül herabgelangt, das mit Bromsilber in Berührung ist. Letztgedachtes Farbestoffmolekül wird daher nur schwach in Schwingung gesetzt werden. Anders ist es bei Verdünnung des Farbestoffs, hier behalten die Lichtstrahlen nach Durchdringung der obern Schicht noch Kraft genug, die untere Moleküle des Farbestoffs in energische Schwingung zu versetzen und damit auch das benachbarte Bromsilber.

Die Wirkung des Farbstoffs zeigt sich aber nicht nur in einer auffallenden Empfindlichkeitsvermehrung für den absorbirten Theil des Spektrums, sondern auch in einer auffälligen Empfindlichkeitsverminderung für die nächst gelegenen, stärker brechbaren Strahlen. So geht aus der oben gegebenen Beschreibung der Naphtalinrothplatten klar hervor, dass diese zwar für Gelb bedeutend empfindlicher, für Grün und Hellblau dagegen unempfindlicher sind als reines Bromsilber. Aehnliches zeigt sich bei den Rosanilin-, den Pikrat- und Aldehydgrünplatten.

Diese seltsame Erscheinung geht parallel mit der von Kundt beschriebenen anomalen Dispersion (Pogg. Ann. 142, S. 163; 143, S. 259; 144, S. 128), welche in den Lösungen der von mir angewandten Farbstoffe faktisch stattfindet, indem der Brechungsindex an der nach Roth hin gelegenen Seite des Absorptionsstreifs sehr erheblich erhöht, auf der anderen Seite erheblich vermindert wird.

Der Erhöhung des Brechungsindex entspricht eine Erhöhung der Empfindlichkeit und der Verminderung desselben auch eine Empfindlichkeitsverminderung, so dass chemische Lichtwirkung abhängig erscheint von der Geschwindigkeit des Lichts in den erregbaren Medien.

Ich gebe diese Vermuthung mit allem Vorbehalt, fernere Versuche müssen noch über diesen seltsamen Punkt Aufklärung verschaffen.

Eine andere Eigenthümlichkeit der durch Absorptionsmittel erhöhten partiellen Empfindlichkeit für Spektralfarben besteht darin, dass das Maximum der dadurch hervorgerufenen photographischen Empfindlichkeit nicht genau mit dem Absorptionsstreif zusammenfällt, sondern etwas mehr nach Roth hin liegt. So absorbirt das Naphtalinroth das Licht zwischen E und D , und zwar beginnt die Absorption bei E , steigt in der Mitte von D E rasch an und erreicht bei $E \frac{3}{4} D$ ihr Maximum und vermindert sich noch vor D . Das Maximum der photographischen Wirkung liegt aber bei Naphtalinrothbrom- und Chlorsilberplatten in D selbst und geht noch ein Stück darüber hinaus ins Orange. Ebenso zeigt Methylrosanilinpikrat einen Absorptionsstreif in der Mitte zwischen D und C . Der dadurch veranlasste stärkere photographische Wirkungstreifen findet sich aber mehr nach Roth hin, dicht bei C .

Auch diese Erscheinung hat nichts Auffälliges mehr, nachdem Kundt nachgewiesen hat, dass der Absorptionsstreifen keine constante Lage hat, sondern um so weiter nach dem rothen Ende des Spektrums rückt; je grösser die Dispersion des zugesetzten nicht absorbirenden Mittels ist. (Poggendorff's Annalen, Jubelband, S. 615.) Die oben erwähnten Absorptionsstreifen beobachtete ich in Alkohollösung, während die Absorption in den Platten in der stärker brechenden Collodionschicht vorgeht.

Neuerdings habe ich auch Bromsilberplatten versucht, die ausser

mit Farbestoff auch mit salpetersaurer Silberlösung imprägnirt waren. Letztere wirkt in der Praxis als ein sehr energischer Beschleuniger der Lichtwirkung. Die Wirkung des Farbestoffs trat auch hier durch eine Erhöhung der Empfindlichkeit an der Absorptionsstelle hervor.

Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Resultate über die chemische Wirkung der Spektralfarben keineswegs directe Schlüsse auf die chemische Wirkung des von gewöhnlichen Farbpigmenten ausgehenden Lichts gestatten. Hier kommt einerseits der Umstand in Betracht, dass die gewöhnlichen Pigmente und Gläserfarben Farbgemenge sind. Daher kommt es, dass Wiederholungen meiner Versuche, wie sie Carey Lea und Spiller unter farbigen Glasstücken anstellten, ganz andere Resultate geben mussten als ich erhielt.

Andererseits aber ist ein Umstand bisher ganz übersehen worden, das ist die enorme Helligkeit des Spektralgelbs im Vergleich zum Spektralblau. Nach Vierordt ist das erstere an hundertmal heller als das (photographisch am stärksten wirkende) Indigo bei *g*. Solch enorme Helligkeit zeigen gelbe Pigmente im Vergleich mit blauen niemals und daher werden selbst Platten, die für Spektrumgelb ebenso empfindlich sind als für Spektrumblau gelbe Pigmente relativ viel blässer wiedergeben als blaue.

Will man eine Wirkung gelber Pigmente beobachten, so muss man entweder benachbarte blaue durch gelbe Gläser dämpfen und sehr lange exponiren, oder man muss die Empfindlichkeit für Gelb noch weiter steigern. Die Resultate mit gefärbtem Chlorsilber (s. diese Berichte VII, S. 545) berechtigen zu der Hoffnung, dass dieses möglich ist. Selbstverständlich ist, dass bei Experimentiren mit längeren Spektren oder engerem Spalt, als ich anwandte, die verminderte Lichtstärke beim Belichten in Betracht gezogen werden muss. Dieses that z. B. Monckhoven nicht, als er einen $7\frac{1}{2}$ mal engeren Spalt als ich anwandte und eine 7mal grössere Zerstreuung, also ein etwa 50mal lichtschwächeres Spektrum als das meinige. Er hätte bei diesem 50mal länger exponiren müssen als ich, statt dessen exponirte er 2 Minuten, während dessen ich zum Mindesten 3 Minuten brauchte. Unter solchen Umständen ist sein Misserfolg leicht erklärlich. (S. *Photographic News* 1874, S. 302).

Berlin, im Juli 1874.