

in Salpetersäure löslich, alle anderen Platinmetalle dagegen in einigermaßen kompakterem Zustande vollkommen unlöslich.

2) Die Trennung des Palladiums allein aus einer Lösung, welche neben anderen Platinmetallen noch unedle Metalle wie Kupfer, Blei und andere enthält, durch Schütteln der Lösung mit Quecksilber, gelingt nicht, da Quecksilber ausser Palladium sämmtliche in ihr befindlichen Platinmetalle niederschlägt, indem es mit letzterem wahrscheinlich ein Amalgam bildet <sup>1)</sup>.

3) Aus den mit Quecksilber niedergeschlagenen Platinmetallen lässt sich durch einfaches Abdestilliren und nachheriges Glühen kein von Quecksilber freies Metall erhalten, da ein Theil des Quecksilbers sich hierbei fast mit den Platinmetallen vereinigt.

St. Petersburg, Mai 1880.

### 301. Hermann W. Vogel: Ueber das photochemische Verhalten des Bromsilbers bei Gegenwart von Gelatine.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die jetzt in der photographischen Praxis in Aufnahme gekommenen Gelatinbromsilberplatten bieten in ihren von Collodiumplatten auffallend abweichenden Eigenschaften Eigenthümlichkeiten dar, die auf den ersten Blick als Räthsel erscheinen und sich nach unseren bisherigen Kenntnissen von den Eigenschaften des Bromsilbers schwer erklären lassen.

So ist es bekannt, dass Bromsilber, mit Ueberschuss von Silbernitrat präparirt, bedeutend empfindlichere Collodiumplatten liefert, als dasselbe mit Ueberschuss von Bromkalium präparirt.

Die mit Silbernitratüberschuss präparirten Gelatinplatten zeigen dagegen keine grössere Empfindlichkeit als die andern, dabei aber verschiedene Fehler („rothe Schleier“), die ihre Anwendung fast ganz ausschliessen. Bei Collodiumplatten, die mit Bromüberschuss präparirt sind, bemerkt man eine ganz auffallende Erhöhung der Empfindlichkeit, wenn sie mit sogenannten Sensibilisatoren wie Morphin, Pyrogallus u. s. w. imprägnirt werden; bei Gelatinplatten tritt solche günstige Wirkung nur bei Pyrogallas ein (siehe phot. Mittheilungen 1879, p. 165), bei Morphin nicht.

Bromsilbercollodiumemulsionen erleiden durch Zusatz von Ammoniak keine Vermehrung der Empfindlichkeit, sondern nur eine

<sup>1)</sup> Eine Lösung von  $PtCl_4$ , wie man sich ihrer in Laboratorien als Reagens bedient, wird durch Schütteln mit Quecksilber schon in kürzester Zeit unter Ausscheidung eines dunkelgrauen, feinkörnigen Amalgams vollkommen entfärbt und alles Platin auf diese Weise gefällt.

Farbenänderung; die Empfindlichkeit der Gelatinemulsion steigert sich dagegen durch Ammonzusatz um das Doppelte (Eder und Toth s. u.).

Bromsilbercollodiumemulsionen werden bei Gegenwart chemischer Sensibilisatoren<sup>1)</sup> durch gewisse Pigmente für gelbe, rothe und grüne Strahlen empfindlich gemacht; bei Gelatinemulsionen tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe, wie ich neuerdings erkannt, nur in sehr untergeordnetem Grade auf.

Collodiumemulsionen endlich werden durch längeres Digeriren nicht empfindlicher, Gelatinemulsionen vermehren dadurch merklich ihre Empfindlichkeit.

Das sind so auffallende Unterschiede, dass, wenn wir ursprünglich nur Gelatinplatten gekannt hätten, unsere photochemischen Anschauungen über Bromsilber, über Sensibilisatoren u. s. w. total andere sein würden, als sie jetzt thatsächlich sind. Zur Erklärung dieser anscheinenden Widersprüche ist zunächst auf die Wirkung der das Bromsilber tragenden Schicht Rücksicht zu nehmen. Diese ist anscheinend bei Collodium völlig indifferent; von Zersetzungen, die mit der Zeit eintreten und eine nachtheilige Wirkung auf das latente Bild äussern können, sehe ich ab. Anders bei Gelatine. Nehmen wir einen Fall: Tannin. Dies wirkt bei mit Bromüberschuss präparirten Collodiumbromsilberplatten in ausgezeichneter Weise sensibilisirend, indem es das bei der Belichtung frei werdende Brom chemisch bindet; auf das Pyroxylin übt es keine Wirkung. Anders bei Gelatine. Diese wird durch Tannin gegerbt, d. h. in eine lederartige Masse übergeführt, die das Eindringen von Flüssigkeiten (also auch des Entwicklers u. s. w.) erheblich erschwert. Wenn daher auch Tannin bei der Belichtung beschleunigend wirkt, so wirkt es dagegen durch Gerbung der Haut nachtheilig auf die Entwicklung, daher kann der günstige Einfluss, den wir bei Collodiumplatten bemerken, bei Gelatineplatten nicht hervortreten. Beim Silbernitrat liegt ein ähnlicher Fall vor. Dieses geht eine Art Verbindung mit Gelatine ein, deren nähere Eigenschaften man noch nicht kennt. Sicher ist es aber, dass salpetersaures Silber, der Gelatine zugesetzt, sich selbst durch langes Waschen nicht entfernen lässt; die Gelatine, welche danach zurückbleibt, schmeckt noch nach Silbersalz und bräunt sich schwach im Licht. Demnach wird eine Gelatineplatte, welche mit Ueberschuss von salpetersaurem Silber präparirt ist, trotz allen Waschens, sich genau so verhalten, wie eine mit Ueberschuss von Silbernitrat präparirte, schlecht gewaschene Collodiumemulsion, d. h. sie wird im alkalischen Entwickler Schleier geben; eine etwaige, bei der Belichtung ausgeübte günstige Wirkung des Nitrats wird aber dadurch gänzlich verdeckt. Nebenbei wirkt aber auch das salpetersaure Silber nachtheilig auf die Gelatine, es macht solche zäh-

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 669.

flüssig (Lohse phot. Archiv 1880, S. 58). Vermuthlich wird sich die schlechte Wirkung des Morphins (das auf Collodemulsionen so günstig wirkt) durch die Nebenwirkung desselben auf die Gelatine erklären lassen. Versuche müssen hier für jeden einzelnen Sensibilisator das Weitere lehren.

Sind die günstigen Wirkungen dieser Körper wegen der Nebenwirkung, die sie auf die Gelatine ausüben, nicht von grossem Belang, so dürfen wir uns auch nicht wundern, wenn die Wirkung gewisser Pigmente, welche Collodemulsion so leicht für gelbe und rothe Strahlen empfindlich machen, sich bei Gelatineplatten viel weniger zeigen, denn die Wirkung dieser Pigmente ist wesentlich durch die Wirkung anwesender Sensibilisatoren bestimmt<sup>1)</sup>.

Nun ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Collodiumemulsion von der Empfindlichkeit der Gelatinemulsion zu machen. Weder wirkt längere Erwärmung, wie bei letzterer, günstig, noch Zusatz von Ammoniak. (Dr. Eder und Toth, phot. Correspondenz 1879, S. 209.) Dieser Umstand lässt sich aus der Existenz verschiedener Modifikationen des Bromsilbers erklären, wie sie Stass zuerst beobachtet (Ann. d. ch. et ph. V., T. III, 1874) hat. Er hat u. A. eine hochempfindliche Modifikation entdeckt, die er körniges Bromsilber nennt und die so fein vertheilt ist, dass sie im Wasser als Milch schweben bleibt und deren Lichtempfindlichkeit so gross ist, dass das trübe Licht eines Bunsenbrenners hinreicht, sie innerhalb zwei Sekunden zu schwärzen. Diese lichtempfindliche Modifikation bildet sich durch Kochen von feinzertheiltem Bromsilber oder aber durch Fällen des Bromsilbers aus verdünnten, siedenden Lösungen. Es ist wahrscheinlich, dass ähnlich dem Kochen längeres Erwärmen wirkt; daher ist die günstige Wirkung desselben bei Gelatinemulsionen zu erklären. Warum wirkt aber solches nicht günstig bei Collodiumemulsionen? Weil hier wahrscheinlich das Bromsilber in einem anderen Zustande existirt, der nicht in den körnigen, hochempfindlichen überzuführen ist.

Dass solches in der That selbst bei Gelatinemulsion nicht immer möglich ist, zeigt die Beobachtung von Hrn. Scekely (phot. Correspondenz 1880, S. 29); derselbe schlug Bromsilber aus wässriger Lösung nieder, wusch es und vertheilte es in Gelatine und erhielt eine sehr gleichmässige Emulsion, die aber durch längeres Erwärmen durchaus nicht an Empfindlichkeit zunahm, ein Beweis, dass sich hierbei die hochempfindliche Modifikation von Stass nicht

<sup>1)</sup> S. diese Berichte IX, 669. Dass in der That eine, wenn auch unbedeutende Wirkung der Farben auf Gelatineplatten stattfindet, habe ich durch Versuche festgestellt. Mit Anilinroth (Fuchsin) schwach gefärbte Bromsilber-Gelatine ist merklich gelbempfindlicher als weisse, selbst ohne Gegenwart von Pyrogallus, ein Beweis, dass Gelatine an sich schon ein Sensibilisator ist.

bildete<sup>1)</sup>. Hat somit das aus wässriger Lösung gefällte Bromsilber schon andere Eigenschaften als das in Gelatinlösungen gebildete, so dürfen wir uns nicht wundern, wenn das aus alkoholischen, ätherischen Collodlösungen sich niederschlagende Bromsilber noch auffallender davon verschieden ist. Lösen wir, wie es Warnerke thut, Silbernitrat in Collodium auf, um Emulsion zu machen, so bekommen wir eine Flüssigkeit, die sehr geneigt ist, das Silbersalz, welches sich nur schwer im Collodium löst, wieder fallen zu lassen. Schon bei längerem Stehen sah ich sich feine Krystalle bilden. Das Silbersalz ist also im Begriff, sich in dieser nur gezwungenen Lösung zu einem festen Körper zu verdichten; treffen die Partikel in diesem Zustande mit Bromammonium und dergleichen zusammen, so wird sich auch das nunmehr entstehende Bromsilber in viel dichter Form ausscheiden als in verdünnten, wässrigen (wie bei Stass) oder Gelatinlösungen.

Diese grössere Dichtigkeit erschwert aber die chemische Zersetzbarkeit, sei es durch das Licht, sei es durch den Entwickler. Vielleicht ist es möglich, Collodbromsilberemulsionen zu machen, welche ebenso empfindlich sind wie Gelatinemulsionen. Obern ether theilte mir im Januar d. J. eine interessante Beobachtung mit; er schrieb, dass, wenn man Bromammonigelatinlösung mit salpetersaurem Silber, in Ammoniak gelöst, fällt, man eine ausserordentlich empfindliche Emulsion bekommt, die so sensibel ist, dass man sie eigentlich in absoluter Finsterniss präpariren muss. Ich habe diese Beobachtung bestätigt gefunden. Leider wirkt der Ammonüberschuss stark zersetzend auf die Gelatine ein. Ferner ist zu beachten, dass Ammonüberschuss und Bromammonüberschuss sehr erheblich auf die physikalischen Eigenschaften des Bromsilbers wirken. Schon Stass sagt, dass das perlweisse Bromsilber durch Berührung mit Bromammonlösung sofort intensiv gelb wird (a. a. O.). Nun wird man zwar einwenden, es komme hier nicht auf die physikalischen, sondern auf die chemischen Eigenschaften des Bromsilbers an; das ist jedoch ein Irrthum. Abney hat eine bläuliche Modifikation des Bromsilbers hergestellt, die auffallend empfindlich war für ultraroths Licht, ein Beweis, dass dieses Bromsilber das Ultraroth stärker absorbirte, als gewöhnliches Brom-

<sup>1)</sup> Dr. Eder erklärt auf Grund der Scekely'schen Versuchplatten, dass mit längerem Digeriren zwar nicht die Empfindlichkeit, wohl aber die Intensität der Emulsion gestiegen sei (Phot. Corresp. No. 198, S. 112.) Gedachtes Bromsilber war nach Abney's Verfahren bei Silbernitratüberschuss gefällt. Auch dieser Umstand ist von Belang; das mit Bromüberschuss gefällte hat ganz andere physikalische Eigenschaften. Eine Gelatinemulsion, die Silber in geringem Ueberschuss enthält, erscheint weisslich, eine mit Bromkali im Ueberschuss sehr merklich grünlich. Vielleicht hätte bei Scekely's Versuch ein mit Bromüberschuss gefälltes Bromsilber günstigere Resultate gegeben. Nach Eder wird das Korn der Bromsilberpartikel durch längeres Erwärmen gröber (Phot. Corresp. 1880, S. 30 u. 114).

silber. So ist es nach unseren bisherigen, spektroskopischen Kenntnissen zweifellos, dass ein intensiv gelb gefärbter Körper das blaue Licht bedeutend stärker absorbiert als ein weisser; mit der Absorption steigt aber die Empfindlichkeit für die absorbierten Strahlen!

Somit können rein physikalische Wirkungen das Bromsilber erheblich empfindlicher machen.

Bedingung ist jedoch hierbei, dass das Bromsilber seine feine Vertheilung behält. Wird Bromsilber durch irgend eine Ursache in den gelben Zustand übergeführt und zugleich verdichtet, so wird durch letztere Wirkung seine Reduktionsfähigkeit erschwert und dadurch die Empfindlichkeit wieder beeinträchtigt.

Endlich kommt hier noch die Wirkung der Gelatine als chemischer Sensibilisator in Betracht. Bei der frischen Gelatine ist die sensibilisirende Wirkung nur schwach. Anders ist es aber bei der durch Digeriren zersetzten Gelatine; so schreibt Hr. Lohse: „Wird eine Gelatinlösung zur Herstellung von Bromsilberemulsion benutzt, die für sich auf längere Zeit auf 30° erwärmt worden ist (die Gelatine für sich!) so wird ohne weitere Erwärmung eine bemerkenswerthe Empfindlichkeit der bereiteten Platten erzielt (a. a. O).“

Bei dem Scekely'schen Experiment ist diese sensibilisirende Wirkung der zersetzten Gelatine nicht oder nicht erheblich hervorgetreten, weil hier Bromsilber mit Ueberschuss von Silbersalz gefällt war und solches Bromsilber selbst in Collodiumplatten bei Anwendung von organischen Sensibilisatoren keineswegs eine höhere Empfindlichkeit zeigt<sup>1</sup>). Je länger die Gelatinemulsionen erwärmt werden, desto mehr werden sich sensibilisirende Zersetzungsprodukte bilden. Nun bildet sich durch Zersetzung der Gelatine unter Umständen auch Ammoniak (Eder und Lohse); demnach wird bald ein Punkt kommen, wo Ammoniak und die zersetzte Gelatine zusammen, wie ein alkalischer Entwickler, wirken, d. h. das Bromsilber reduciren. Das Resultat ist dann eine schleierhafte Emulsion. Aus diesem Grunde lässt sich das Erwärmen nicht ad infinitum fortsetzen, es müsste denn durch zeitweisen Säurezusatz (wenn derselbe nicht physikalisch nachtheilig auf Bromsilber wirkt) das gebildete Ammon abgestumpft werden. Wir haben es somit bei dem Verhalten der Gelatinemulsion mit complicirten Erscheinungen zu thun, die sich aber aus der Wirkung der Gelatine und ihrer Zersetzungsprodukte und den Eigenschaften der verschiedenen Bromsilbermodifikationen zur Genüge erklären lassen.

Berlin, im Mai 1880.

<sup>1</sup>) Siehe diese Zeitschr. IX, 668; fotogr. Mittheil. XIII, S. 31 und Vogel, Lehrbuch der Photographie, III Aufl., S. 23.