

mann und insbesondere J. W. Brühl an Kohlenstoffverbindungen erzielt haben, zu erinnern, um einen Beleg beizubringen, dass in der Untersuchung der Wechselbeziehungen der physikalischen Eigenschaften bei organischen Verbindungen eine die günstigsten Erfolge versprechende Methode der naturwissenschaftlichen Forschung begründet ist.

St. Petersburg, April 1883.

### 231. Hermann W. Vogel: Ueber die verschiedenen Modifikationen des Bromsilbers und Chlorsilbers.

(Eingegangen am 9. Mai.)

#### I. Bromsilber.

Im Jahre 1874 veröffentlichte Stas in den *Annales d. chim. et phys.* 2, 3, eine Reihe interessanter Abhandlungen über die verschiedenen Modifikationen des Chlor-, Brom- und Jodsilbers. So beschreibt er u. A. vom Bromsilber sechs Modifikationen: die flockig weisse und flockig gelbe, die pulvrig weisse und pulvrig gelbe, die körnig weissgelbe und die krystallisirte oder geschmolzene.

Die beiden flockigen Modifikationen entstehen durch Mischen verdünnter Lösungen von löslichen Bromiden mit verdünnten Silbernitratlösungen, die beiden pulvrigen durch heftiges Schütteln der vorigen, die körnige endlich durch Fällen aus sehr verdünnten Lösungen erstgedachter Körper in der Siedehitze, oder durch tagelanges Sieden der vorigen Modifikationen mit reinem Wasser. In Bezug auf diese körnige Modifikation ist eine Notiz von Stas von höchstem Interesse. Er sagt, dieselbe bilde den lichtempfindlichsten Körper, welchen er kenne. Schon ein Belichten von 2—3 Sekunden in der blassblauen Farbe eines Bunsenbrenners reiche hin, ihn zu schwärzen.

Diese photographisch hochinteressante Notiz blieb jahrelang vollständig unbeachtet. Erst, als man 1878 die Entdeckung machte, dass Bromsilber, in gelatinhaltigen Flüssigkeiten gefällt, durch tagelanges Digeriren<sup>1)</sup> oder durch stundenlanges Sieden<sup>2)</sup> seine Lichtempfindlichkeit ganz bedeutend steigert, wurde man auf Stas's ältere Beobachtung aufmerksam<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Bennett, *British Journ. of Phot.* 1878, Bd. 25, p. 146.

<sup>2)</sup> Mannsfield, *ibid.* 1879, Bd. 26, p. 403.

<sup>3)</sup> *Photogr. Mittheilungen XVI*, p. 165.

Jetzt haben diese Beobachtungen für die photographische Praxis reiche Früchte getragen; sie führten zur Herstellung der »Bromsilbergelatinemulsion« und der damit präparirten Bromsilbergelatinplatten, welche die besten bisher üblichen Jodsilbercollodiumplatten wohl um das 20fache an Empfindlichkeit überragen und dem Photographen zur Aufnahme bei trübem Lichte bereits unentbehrlich geworden sind. Diese ausserordentliche Empfindlichkeit des in Gelatin inkorporirten Bromsilbers war um so merkwürdiger, als Bromsilber im Collodium nur eine mässige Empfindlichkeit erreicht, die im günstigsten Falle den vierten Theil der Lichtempfindlichkeit einer guten, gewöhnlichen Jodbromsilbercollodiumplatte ausmacht, und als alle Versuche, den Bromsilbercollodiumplatten eine ebenso hohe Empfindlichkeit zu ertheilen, bisher scheiterten. Die Erklärung suchte man in verschiedenen Richtungen, theils in der Annahme verschieden empfindlicher Modifikationen, theils in dem bei photographischen Processen oftmals eine Rolle spielenden Einfluss der Schichtsubstanz auf das eingeschlossene Bromsilber, theils in der Entwicklung. Als Resultat zahlreicher Untersuchungen hat sich schliesslich herausgestellt, dass das Vorhandensein verschiedener Bromsilbermodifikationen die Hauptursache der angegebenen Unterschiede ist. Die Fachliteratur über diesen Gegenstand ist enorm umfangreich.<sup>1)</sup> Hier soll sie nur insoweit herangezogen werden, als sie über die verschiedenen Bromsilbermodifikationen Licht verbreitet. Monckhoven, einer der Ersten, der auf Stas hinwies, nahm nicht, wie dieser, sechs, sondern nur zwei Modifikationen des Bromsilbers an, eine weisse, die beim Fällen von kalten, bromidhaltigen Gelatinlösungen oder Collodlösungen mit Silbernitrat entstehen soll, und eine grüne, welche aus der ersteren hervorgeht durch Kochen, Digeriren oder, wie Monckhoven zuerst darthat, durch Behandeln mit Ammoniak.

Eder spricht, ähnlich Stas, von einer pulvrigen und einer körnigen Modifikation des Bromsilbers.<sup>2)</sup> Abney nimmt drei Modifikationen an, von denen zwei mit Monckhoven's stimmen, eine dritte sich unter besonderen Verhältnissen im Collodium bildet und durch Empfindlichkeit für das Ultraroth auszeichnet.<sup>3)</sup> Diese Anschauungen stimmen aber mit den Thatsachen nicht ganz überein. Man erhält in der That durch Fällen von bromidhaltigem Collodium mit alkoholischem Silbernitrat eine Emulsion, in welcher weisses Bromsilber fein vertheilt ist, aber mit dem in der Kälte aus Gelatinlösung gefällten »weissen« Bromsilber ist jenes nicht identisch, denn das letztere

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1204.

<sup>2)</sup> Theorie und Praxis der Gelatinemulsion, I. Auflage, p. 9.

<sup>3)</sup> Procced. Royal Soc. 1881, No. 217.

steigert durch Erhitzen der Emulsion seine Empfindlichkeit ganz bedeutend, das erstere, im Collodium erzeugte, dagegen gar nicht.

Eder nimmt an (a. a. O.), dass durch Ammoniak das weisse Bromsilber der Collodiumemulsion in »grünes« übergehe, aber diese Modifikation ist viel weniger empfindlich, als die »grüne« der gekochten Gelatinemulsion. Diese Umstände liessen vermuthen, dass die mit wässriger und alkoholischer colloidalen Flüssigkeit gefällten Bromsilberarten sehr erheblich verschieden sein dürften.

Ich machte deshalb eine Reihe von Untersuchungen über diese Punkte.

Ich benutzte die mannigfachsten Herstellungsarten von Bromsilber. Ich erzeugte dasselbe in bromidhaltigen Gelatine- oder Collodidlösungen (erstere natürlich wässrig, die andere alkoholisch) als »Emulsion« theils in der Kälte, theils in der Wärme. Die Emulsion selbst wurde zum Theil frisch bei gelinder Temperatur auf Platten gegossen und getrocknet, theils vorher gekocht oder nach Monckhoven mit Ammoniak behandelt. Ich versuchte ferner aus dünnen Gelatinlösungen oder Collodien gefälltes Bromsilber sich langsam absetzen zu lassen und das Praecipitat auszuwaschen und frisch mit Collodium oder Gelatinlösung zu mischen und damit Platten zu präpariren; endlich füllte ich reines Bromsilber ohne Colloidsubstanz mittelst reiner wässriger oder alkoholischer Bromidlösungen und suchte dieses auf Platten zu tragen, indem ich Gelatinlösung oder Collodium als Bindemittel benutzte<sup>1)</sup>.

Das Resultat aller dieser Versuche ist, dass man im Wesentlichen zwei Bromsilbermodifikationen unterscheiden kann, das aus wässrigen Lösungen und das aus alkoholischen Lösungen gefällte; das erstere nenne ich nach der Stelle des Maximums seiner Empfindlichkeit für das Sonnenspektrum (Wellenlänge 450) blau empfindlich, das andere nach gleichem Princip indigoempfindlich, weil das Maximum seiner Empfindlichkeit im Indigo bei Wellenlänge 438—440 liegt<sup>2)</sup>. Die spectroscopischen Untersuchungsmethode, welche ich schon früher zur Constatirung der Natur verschiedener photographischer Präparationen mit Erfolg verwendet hatte, bewährt sich auch hier<sup>3)</sup>.

Es macht hierbei keinen Unterschied, ob die wässrige oder alkoholische Flüssigkeit, in welcher man das Bromsilber erzeugt. Gelatine resp. Collodium enthält, ob man die Fällung mit Ueberschuss von lös-

<sup>1)</sup> Die Ergebnisse dieser Versuche, so weit sie praktisches Interesse haben, sind z. Th. bruchstückweise in der photographischen Mittheilung, Jahrg. XIX, zur Veröffentlichung gelangt.

<sup>2)</sup> Bei Bromsilbercollodium erscheint das Maximum als ein ziemlich breites Feld, dessen Ausdehnung je nach der Durchsichtigkeit der Luft für betreffende Strahlen zu verschiedenen Zeiten etwas verschieden ist (diese Berichte VII, 88).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1024.

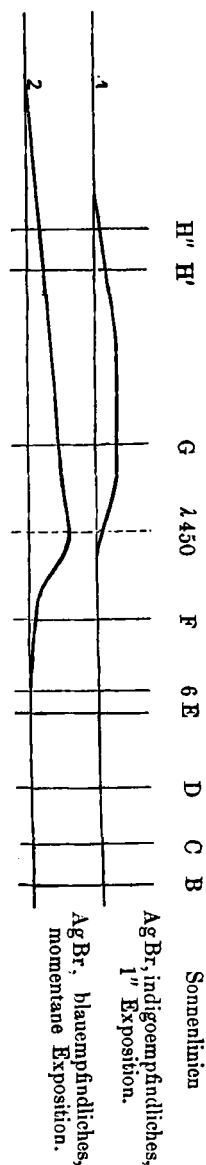
lichem Bromid oder Silbersalz vornimmt, ob sie in der Kälte oder in der Hitze geschieht, ob das Bromsilber mit Ammon behandelt ist, oder gekocht ist oder nicht.

Bedingung ist nur, dass bei Fällung des indigoempfindlichen Bromsilbers Lösungen, die mittelst fast absoluten Alkohols (96<sup>0</sup>) gefertigt sind, verwendet werden. Aus wässrigen alkoholischen Lösungen schlägt sich auch blauempfindliches Bromsilber nieder.

Die Unterscheidung von Bromsilbermodifikationen nach der Farbe, wie sie Monckhoven vorschlug, muss ich danach verwerfen, denn das »weisse« (besser gesagt weissliche) Bromsilber der kalt hergestellten Gelatinemulsion ist mit dem ebenfalls weissen Bromsilber der Collodemulsionen nicht identisch, wie Monckhoven annahm. Dann wird ferner die Farbe sehr wesentlich durch den Umstand beeinflusst, ob Bromid oder Silbernitrat bei der Fällung im Ueberschuss vorhanden ist, während dieser Umstand auf das spectrale Verhalten des Bromsilbers gar keinen Einfluss ausübt. Ein Bild dieses Verhaltens der beiden Bromsilbermodifikationen giebt beistehende Figur, welche ich bereits a. a. O. 1881 in diesen Berichten veröffentlichte. Dasselbe zeigt die Intensität der Lichtwirkung an verschiedenen Stellen des durch die Sonnenlinien markirten Spectrums für blau- und indigoempfindliches Bromsilber in Curven an.

Bekanntlich steht nun aber chemische Wirkung mit Lichtabsorption im engsten Zusammenhang. Wo das Maximum der Absorption im Spektrum liegt, da befindet sich auch das Maximum der chemischen Wirkung.

Ferner ist bekannt, dass die Absorptionsstreifen eine Verschiebung erleiden, je nach der Natur des Mediums, in welchem der absorbirende Körper inkorporirt ist. Insofern konnte der Unterschied in der Lage des Maximums der photochemischen Wirkung bei beiden Bromsilberarten auf den Unterschied der Medien — hier Gelatine, dort Collodium — welche das Bromsilber einschliessen, zurückgeführt werden. Um über diesen



Punkt Klarheit zu erlangen, wurde blauempfindliches Bromsilber für sich dargestellt (durch Fällen wässriger Gelatinlösungen und Absetzen) und dieses in Collodium vertheilt. Hierbei zeigt sich das Maximum der photographischen Wirkung unverändert an derselben Stelle ( $\lambda$  450). Es konnte somit keinem Zweifel unterliegen, dass die Verschiedenheit in der Lage des Maximums der Empfindlichkeit nicht in der Verschiedenheit des Mediums liegt, sondern in der Verschiedenheit der Natur des Bromsilbers selbst.

Nun unterscheiden sich aber die beiden erwähnten Modificationen des Bromsilbers nicht allein durch ihre verschiedene Spectralempfindlichkeit, sondern auch noch sehr bestimmt durch andere, nicht minder charakteristische Eigenschaften, so dass an ihrer Natur als ganz verschiedene Modificationen derselben Substanz kein Zweifel obwalten kann. Dahin gehört

1) die ungleiche Vertheilbarkeit in Gelatinlösung resp. Collodium. Bereitet man eine Lösung von 3 g Bromammon in 100 ccm Alkohol von 96° und versetzt diese mit 5 g Silbernitrat, welche durch Sieden in 10 ccm Alkohol von 86° gelöst sind, so erhält man einen käsigen Niederschlag, der in keiner Hinsicht sich von den unter gleichen Verhältnissen aus wässrigen Lösungen gefällten unterscheidet. Wäscht man beide Niederschläge aus, und zwar den einen mit Alkohol, den andern mit Wasser, so erhält man schliesslich beim Trocknen grobkörnige Massen, die, um photographisch geprüft zu werden, in Collodium- resp. Gelatinlösung durch Schütteln vertheilt werden müssen. Hier macht sich nun ein sehr auffälliger Unterschied bemerkbar. Das aus Alkohol niedergeschlagene Bromsilber vertheilt sich gar nicht in Gelatinlösung, sehr leicht dagegen das mit Wasser gefällte. Gerade das umgekehrte Verhalten zeigen beide Substanzen aber zu Collodium; hier vertheilt sich das mit Alkohol gefällte Bromsilber vortrefflich, schlecht dagegen das aus Wasser gefällte. Immerhin gelang die Vertheilung des letzteren in Collodium noch soweit, um das oben erwähnte, vergleichende Experiment anstellen zu können, während umgekehrt alle Versuche, aus Alkohol gefälltes Bromsilber in Gelatinlösung zu vertheilen, scheiterten.

Es muss hier bemerkt werden, dass Fällung aus alkoholischen resp. wässrigen Lösungen ohne Anwendung einer Colloïdsubstanz immer ein grobes, für photographische Zwecke wenig geeignetes Material ergibt. Man pflegt daher für Zwecke der Photographie das Bromsilber stets bei Gegenwart von Gelatine oder Collodium zu fällen; hierbei zeigt es sich viel feiner vertheilt. Ein anderer Unterschied beider Modificationen ist

2) die ungleiche Reducirbarkeit. Das blauempfindliche Bromsilber ist viel schwerer zu Metall reducirbar als das indigoempfindliche. Fertigt man Bromsilbercollodiumplatten (z. B. durch Niederschlagen eines bromsalzhaltigen Collods mit alkoholischer Silbernitratlösung, Aufgiessen der so gewonnenen »Emulsion« auf Platten und Waschen der erstarrten Fläche mit destillirtem Wasser) und Bromsilbergelatineplatten (durch Niederschlag einer gelatinehaltigen Bromidlösung und ähnlicher weiterer Behandlung wie vorhin), und übergiesst beide mit einer Lösung von ammoniakalischer Pyrogallussäure, (dieselbe, die in der Photographie als »chemischer« Entwickler dient)<sup>1)</sup>, so schwärzt sich die Collodplatte sehr rasch unter Reduktion des Bromsilbers, die Gelatineplatte nur sehr langsam. Aus diesem Grunde können für Gelatineplatten viel stärkere »chemische« Entwickler in Anwendung gebracht werden, als für Collodiumplatten (s. n. 3). Die Erklärung, dass die Collodschicht leichter für flüssige Agentien durchdringlich sei als die Gelatine, ist hinfällig, da auch das in der leicht durchdringlichen Collodgelatine eingebettete blauempfindliche Bromsilber dieselbe schwere Reducirbarkeit zeigt. Ein fernerer Unterschied ist

3) das ungleiche Verhalten zu chemischen und optischen Sensibilisatoren. Bekanntlich giebt es Körper, die durch ihre Fähigkeit, bei der Belichtung eines lichtempfindlichen Stoffs einen der frei werdenden Bestandtheile zu binden, die Lichtwirkung ganz bedeutend befördern. Wie ich bereits früher mittheilte<sup>2)</sup>, zeigt sich diese Wirkung der Sensibilisatoren oder Beschleuniger ganz auffallend bei AgBr-Collod, viel weniger aber bei AgBr-Gelatineplatten. Theilweise können hier Nebenwirkungen auf die Gelatineschicht die Schuld tragen (a. a. O.). Doch hat sich auch bei meinen Versuchen mit Collodiumgelatine, wo solche Nebenwirkungen nicht vorliegen, die geringere Wirkung der chemischen und noch mehr der optischen Sensibilisatoren herausgestellt. Nachgewiesen ist die günstige Wirkung der Sensibilisatoren auf blauempfindliches Bromsilber bis jetzt nur für salpetersaures Silber und bei Pyrogallussäure, unter den optischen Sensibilisatoren für Fuchsin<sup>3)</sup>. Ein fernerer Unterschied ist

4) Das ungleiche Verhalten gegen die photographischen Entwickler. Das bedichtete blauempfindliche Bromsilber ist gegen den chemischen Entwickler ganz bedeutend (min-

<sup>1)</sup> Siehe Vogel, Lehrbuch der Photographie, III. Aufl., p. 69; ferner Vogel, der Fortschritt der Photographie seit 1829, p. 120.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1205.

<sup>3)</sup> Phot. Mittheil. 1879, p. 165.

destens 15mal) empfindlicher als gegen den physikalischen<sup>1)</sup>, das indigoempfindliche gegen ersteren höchstens dreimal empfindlicher als gegen letzteren.

Dieser Unterschied ist in photographischer Hinsicht der am meisten auffallende, denn hier tritt die erstaunliche Empfindlichkeit der neuen Gelatineplatten gegenüber allen anderen Praeparationen nur dann hervor, wenn man sie nach der Belichtung in der Camera obscura mit dem chemischen Entwickler behandelt. Gegenüber dem physikalischen Entwickler zeigt sich das blauempfindliche Bromsilber nicht empfindlicher als das indigoempfindliche. Endlich zeigen beide Modificationen

5) ein ungleiches Verhalten in der Wärme. Das blauempfindliche, mittelst Bromidüberschuss hergestellte Bromsilber steigert durch längeres Erhitzen unter Wasser seine Empfindlichkeit ganz bedeutend. Das indigoempfindliche ändert durch Erhitzen seine Empfindlichkeit nicht.

Diese Steigerung der Empfindlichkeit des blauempfindlichen Bromsilbers durch Digeriren oder Kochen ist schon längere Zeit bekannt (s. o.), während das spectrale Verhalten und die sub 1—4 ausgeführten Eigenschaften zuerst von mir beobachtet wurden. Die Herstellung der jetzt üblichen hochempfindlichen Gelatineplatten beruht auf der Empfindlichkeitszunahme, welche blauempfindliches Bromsilber in der Wärme erfährt. Mit Steigerung der Empfindlichkeit ändert sich das spectrale Verhalten dieses Bromsilbers nur in quantitativer Hinsicht; es nimmt eine mehr grünliche Farbe an und zeigt eine vermehrte Empfindlichkeit nicht nur gegen die hellblauen, sondern auch gegen die sämtlichen übrigen Strahlen des Spectrums. Nachstehende Figur (Seite 1177) drückt in Curven die Intensität und Ausdehnung der bei drei verschiedenen Expositionszeiten ( $\frac{1}{3}$ , 1 und 3 Sekunden resp. 3, 10 und 20 Sekunden) gewonnenen Spectralbilder aus.

Die übrigen Eigenschaften des blauempfindlichen Bromsilbers (schwere Reducirbarkeit, schwere Vertheilbarkeit in Collodium, Indifferenz gegen den physikalischen Entwickler) ändern sich durch das Erwärmen nicht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Beim physikalischen Entwickler wird das bei der Belichtung entstehende unsichtbare Bild durch einen auf der Platte durch Aufgiessen von Silberlösung und verdünnter Pyrogallussäure erzeugten Silberniederschlag sichtbar gemacht, bei der chemischen durch Behandlung mit einem flüssigen Reduktionsmittel (alkalische Pyrogallussäure oder Kaliumferrioxalatlösung, s. Vogel, Lehrbuch u. a. O.).

<sup>2)</sup> In der Photographie bezeichnet man das durch Erhitzen empfindlicher gewordene blauempfindliche Bromsilber als gereiftes im Gegensatz zu ungereiftem. Ich bezeichne das erstere als starkblauempfindliches Bromsilber im Gegensatz zu schwachblauempfindlichen.

Eigenthümlich ist für das feinertheilte blauempfindliche Bromsilber die Neigung, zusammenzubacken. Bereitet man blauempfindliches Bromsilber in verdünnter (1 procentiger) Gelatinlösung und hält diese heiss, so setzt sich das Bromsilber bald zu Boden und bildet dann eine zusammenhängende Masse, die sich durch Schütteln nur langsam wieder vertheilt und sich viel schwerer in Natriumthiosulfat (Fixirnatron) löst als das gewöhnliche Bromsilber.

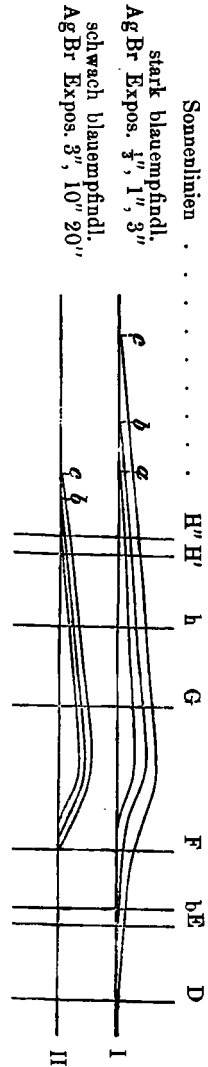
Eine direkte Umwandlung oder Ueberführung der einen Bromsilbermodification in die andere ist mir bisher nicht gelungen.

Das Wesen der Lichtwirkung ist eine beginnende Reduktion. Danach sollte man glauben, dass der leichter reducibare Körper, d. h. das indigoempfindliche Bromsilber, auch der lichtempfindlichere sein müsse. Das ist aber nicht der Fall. Der Grund liegt darin, dass bei der Lichtwirkung nicht die chemische Reducirbarkeit, sondern die Absorptionsfähigkeit für Licht in erster Linie in Betracht kommt. Diese optische Absorptionsfähigkeit ist aber bei dem stark blauempfindlichen Bromsilber bedeutend grösser als bei dem indigoempfindlichen. Daher rührt seine stärkere Lichtempfindlichkeit.

## II. Chlorsilber.

Gleich wie beim Bromsilber constatirte auch Stas beim Chlorsilber das Vorhandensein mehrerer Modificationen: 1) die gallertartige, 2) die käsig flockige, 3) die pulvrige, 4) die körnig schuppig, krystallinisch geschmolzene (a. a. O.).

In der Photographie spielt das Chlorsilber im Positivprocess eine bedeutende Rolle, hier wird das Bild erzeugt durch direkte Bräunung im Licht ohne Zuhülfenahme einer »Entwicklung«. Dass aber Chlorsilber auch nach kurzer Belichtungszeit einen unsichtbaren Lichteindruck annimmt, der sich sowohl physikalisch als auch chemisch entwickeln lässt, ist bekannt. Meine früher über die Spectralempfindlichkeit des Chlorsilbers angestellten Versuche<sup>1)</sup> wurden sowohl mit physikalischer als auch chemischer Entwicklung angestellt. Neuerdings hat Eder



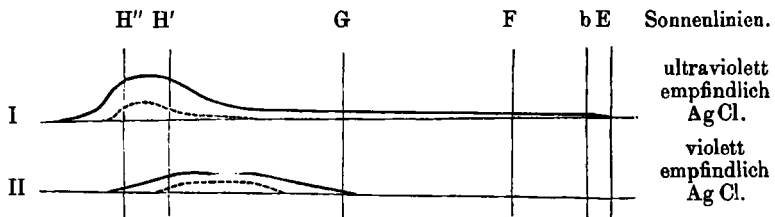
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 545.



sich mit Chlorsilbergelatinemulsion eingehend beschäftigt <sup>1)</sup> und erkannt, dass dieselbe durch Kochen ebenfalls an Empfindlichkeit zunimmt. Spectraufnahmen mit Chlorsilbercollodplatte macht Dr. Schultze-Sellack <sup>2)</sup>. Abney unterwarf nicht blos Gelatinchlorsilber, sondern auch Collodchlorsilberemulsion der Wirkung des Spectrums <sup>3)</sup>.

Im Allgemeinen ist dadurch constatirt, dass die Stelle stärkster Empfindlichkeit beim Chlorsilber im Violett resp. Ultraviolett liegt. Doch weichen die Angaben der einzelnen Forscher nicht unerheblich von einander ab. Theilweise ist das darauf zurückzuführen, dass die Intensität des Sonnenspectrums, namentlich am violetten Ende, sehr erheblich durch die schwankende Durchsichtigkeit der Atmosphäre beeinflusst wird und mit dieser Intensität auch die Lage des Maximums sich ändert (diese Berichte VII, 88 und 546).

Ausserdem aber ergeben sich bei dem Chlorsilber, je nachdem es in alkoholischen oder wässrigen Lösungen präparirt ist, ähnliche Differenzen als beim Bromsilber. Abney fand zwar solche nicht. Durch meine Versuche konnte ich sie aber unzweifelhaft constatiren. Ich fertigte Chlorsilbercollod- und Chlorsilbergelatinemulsion und zwar in ähnlicher Weise wie die entsprechende Bromsilberemulsionen <sup>4)</sup>. Gedachte Emulsionen wurden alsdann zum Ueberziehen von Platten benutzt und die Platten dem Sonnenspectrum gleichzeitig exponirt. Hierbei ergab sich ein ganz evidenter Unterschied zwischen Chlorsilbergelatin und Chlorsilbercollodion. Während ersteres das Maximum seiner Empfindlichkeit bei H''H' zeigte, lag das Maximum bei letzterem zwischen G und H etwa bei Wellenlänge 410, wobei jedoch die Wirkung sich auf einer gewissen Strecke hin gleich blieb. Die Curve I stellen die Wirkung zweier verschiedener Expositionszeiten auf Chlorsilbergelatin, die Curven II die Wirkung auf Chlorsilbercollodion dar.



<sup>1)</sup> Eder, Die Photographie mit Chlorsilbergelatin. Wien, Verlag der photogr. Corresp.

<sup>2)</sup> Photogr. Mittheilungen VII, 300.

<sup>3)</sup> Proceed. royal Society 1881, S. 13.

<sup>4)</sup> Eder, Die Photographie mit Chlorsilbergelatin. Wien, Verlag der photogr. Corresp.

Es sind somit sehr kennbare Unterschiede in der Farbenempfindlichkeit bei beiden Präparationen vorhanden und unterscheidet sich danach das ultraviolett empfindliche Chlorsilber der Gelatinemulsion (denn die beiden H'H"-Linien Fraunhofer kann man schon dem Ultraviolett zurechnen) und das violett empfindliche der Collodemulsionen. Ob neben diesen spectralen Verschiedenheiten auch noch andere ebenso auffällige vorhanden sind, wie bei den Bromsilbermodifikationen, müssen erst weitere Untersuchungen lehren.

Berlin, im April 1883.

### 232. S. Kiticsán: Ueber einige Bestandtheile des Weindestillates.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Angeregt durch die bekannte Polemik zwischen Leo Liebermann und V. Wartha<sup>1)</sup> habe ich es unternommen folgende Angaben Liebermanns einer Prüfung zu unterziehen nämlich:

1. Ob das Weindestillat thatsächlich nachweisbare Mengen Ammoniak enthalte<sup>2)</sup>.
2. Ob im Weindestillate Ameisensäure nachzuweisen ist<sup>3)</sup>.
3. Ob aus Weindestillaten mittelst Silbernitrat thatsächlich ein organischer Körper in Form eines weissen Niederschlages gefällt werden kann, und ob daher die von Liebermann und Haas<sup>4)</sup> vertretene Ansicht begründet ist, dass die von V. Wartha empfohlene Methode des Nachweises der schwefligen Säure keine genügende Sicherheit biete?

#### 1. Ueber den Ammoniakgehalt des Weines.

Die verbreitetste Ansicht der Oenochemiker scheint die zu sein, dass das Ammoniak nur in Jungweinen und auch dann nur in solchen, die zu lange auf Hefe lagerten, vorkomme<sup>5)</sup>. Das Irrige dieser Ansicht wird sich aus den im Folgenden mitgetheilten Versuchen ergeben, die fast ausschliesslich mit alten ausgegohrenen und gut behandelten Weinen vorgenommen wurden. Unter allen diesen hat sich kein einziger Wein gefunden, in welchem Ammoniak nicht in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 437, 1398, 2553; XVI, 200.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2554.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 438.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 154.

<sup>5)</sup> Dahlen, die Weinbereitung, Braunschweig 1882, pag. 649, — Babo und Mach Handbuch des Weinbaues und der Keller-Wirthschaft Berlin 1883 Bd. 2, pag. 109.