

sprünglichen Cohn'schen Definition hat der eine soviel Berechtigung darauf wie der andere.

IV. Duclaux bemerkt in seiner Microbiologie, meine Angabe, *Mucor racemosus* ¹⁾ invertire Rohrzucker, sei unrichtig; er beruft sich dabei auf Versuche von Gayon mit verschiedenen Mucorinen, unter denen sich übrigens *Mucor racemosus* gar nicht befindet.

Ich halte die Exaktheit meiner Angabe aufrecht; dieselbe wurde von Brefeld bestätigt (Landw. Jahrbücher Bd. V, S. 308).

Im Uebrigen wäre eine Wiederholung der Gayon'schen Versuche in Bezug auf *Mucor Mucedo* und *Mucor stolonifer* von anderer Seite wünschenswerth.

Strassburg, Privatlaboratorium.

300. Hermann W. Vogel: Ueber die Hilfsmittel, photographische Schichten für grüne, gelbe und rothe Strahlen empfindlich zu machen.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Im VI. Jahrgang dieser Berichte veröffentlichte ich eine Abhandlung über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben, in welcher ich nachwies, dass es möglich ist, Silberhaloïdsalze, in erster Linie Bromsilber für jede beliebige Farbe empfindlich zu machen durch Beimischung gewisser Stoffe, welche diese Farben absorbiren. (Diese Berichte VI, 1302.) Ich betonte, wie wichtig dieses Princip für die photographische Technik sei, bei welcher sich manche Farben übertrieben wirksam erweisen, z. B. Cobalt und Ultramarinblau, welche weiss werden, und andere helleuchtende dagegen, wie Chromgelb, Mennige, so wenig wirksam sind, dass sie wie Schwarz erscheinen, und ich zeigte an einem Beispiele (Aufnahme eines dunkelblauen Bandes auf hellgelbem Grunde), dass es in der That möglich sei, nach diesem Principe Photographien in richtigen Tonwerthen zu erhalten (a. a. O. p. 1305).

Dennoch blieb die Sache vorerst für die photographische Praxis wenig fruchtbar. Der Umstand, dass ich mit Trockenplatten experimentirte, die vor 11 Jahren noch nicht mit der Leichtigkeit und Sicherheit gehandhabt werden konnten, wie jetzt; ferner der andere Umstand, dass manche der von mir benutzten optischen Absorptionsmittel (meist

¹⁾ Um diesen handelt es sich hier; vgl. diese Berichte IX, 1352 Anmerkung.

Theerfarbstoffe) oft zersetzend auf photographische Präparate wirkten, machten die Anwendung des Principis zu einem schwierigen; daher erklärte es sich auch, dass eine Reihe sehr tüchtiger Photochemiker, wie Abney, Monckhoven, Lea, meine Versuche ohne Erfolg wiederholten (diese Berichte VII, p. 977), so dass meine Resultate vielfach angezweifelt wurden. Erst Becquerel in Paris und Waterhouse in Calcutta erlangten zwei Jahre später die gleichen Ergebnisse wie ich (photographische Mittheilungen 1875, S. 196); sie benutzten neben den von mir versuchten Farbstoffen noch verschiedene andere, so z. B. Becquerel das Chlorophyll, Waterhouse das Eosin. Im Jahre 1877 versuchten Ducos du Hauron in Paris und Albert in München mein Princip praktisch anzuwenden zur Aufnahme von Negativen nach der Natur, in denen ausschliesslich die rothen, resp. die gelben und blauen Töne zur Wirksamkeit gelangen sollten. Diese Negative wurden zur Herstellung von Lichtdruckplatten verwendet, welche nach Art der Chromolithographie auf dasselbe Blatt über einander gedruckt, Photographien in natürlichen Farben liefern sollten. Dieser Zweck wurde freilich in so fern nicht erreicht, als die Wahl der Farben, mit welchen die Lichtdruckplatten abgedruckt wurden, im Belieben des Druckers stand (photographische Mittheilungen XIV, p. 176, ferner Vogel, Lehrbuch der Photographie, III. Auflage, p. 156). Aber die Versuche zeigten wiederum, dass es möglich sei, schwarze Bilder in richtigeren Tonverhältnissen der farbigen Originale zu gewinnen, als mit dem alten Verfahren. Braun in Dornach und Albert jun. in München verfolgten die Sache weiter (photographische Mittheilungen XX, p. 309). Ueber ihre Verfahrungsweisen drang jedoch nichts in die Oeffentlichkeit. Dieser Umstand veranlasste mich, meine Experimente von Neuem aufzunehmen. Ich unterzog hierbei die bereits bekannten farbigen Absorptionsmittel einer weiteren Untersuchung in Bezug auf ihre Wirkung auf die jetzt üblichen, wichtigsten photographischen Schichten, nasse (das ist von Silberlösung feuchte) und trockene Collodiumplatten und trockene Gelatinplatten. Es zeigte sich hierbei, wie dieselben Farbstoffe, verschiedenen Schichten imprägnirt, sehr verschiedenartig wirken. So giebt z. B. Methylviolett in trocknen Bromsilbercollodiumplatten, mit Sonnenspectrum probirt, eine ausgezeichnete Orangeempfindlichkeit, die der Blauempfindlichkeit nahe gleichkommt, während bei Gelatinbromsilberplatten die Orangeempfindlichkeit, die es bewirkt, höchstens $\frac{1}{50}$ der Blauempfindlichkeit ist und nasse Collodiumplatten noch viel ungünstigere Verhältnisse zeigen. Ganz entgegengesetzt verhielt sich Eosin. Dieser Farbstoff gab in Lösungen 1:400, zu 2 pCt. einer Bromsilbergelatine beigemischt eine Gelbempfindlichkeit im Spectrum, die etwa $\frac{1}{3}$ der Blauempfindlichkeit war, bei Bromsilbercollodium bewirkte er aber eine Empfindlichkeit für Gelb, gleich der Blauempfindlichkeit; bei nassen (d. h. feucht

unter Silbernitratlösung exponirten) Bromsilbercollodiumplatten gab er aber eine Empfindlichkeit für Gelb, welche die für Blau um das 8—10-fache überstieg.

Den eigenthümlichen Grund dieser ganz ausserordentlich günstigen Wirkung des Eosins bei »nassen« Collodiumschichten erkannte ich bald.

Versetzt man Eosinlösung mit Silbernitratlösung, so bildet sich ein rother Niederschlag von Tetrabromfluoresceinsilber; derselbe wird von verdünnter Essigsäure, die das Tetrabromfluoresceinkalium sofort zerstört, nicht verändert und erweist sich als merklich lichtempfindlich. Ich suchte den Niederschlag in Roh-Collodium zu erzeugen, indem ich ein mit 5 pCt. Eosinlösung versetztes Collodium auf eine Glasplatte trug und in eine Silberlösung tauchte. Die Platte zeigte feucht, dem Spectrum exponirt, eine sehr merkliche Wirkung im Gelbgrün, zwischen den Fraunhoferlinien *D* und *E*, die bei längerer Exposition sich, der Absorption des Eosins entsprechend, bis *F* erstreckte. Im Blau und Violett des Spectrums zeigte sich dagegen nicht die Spur einer Wirkung. Somit bildet Eosinsilber einen lichtempfindlichen Stoff, der im Gegensatz zu den Silberhaloïdsalzen seine höchste Empfindlichkeit im Grüngelb hat, entsprechend seiner optischen Absorptionsfähigkeit für die gedachten Strahlen.

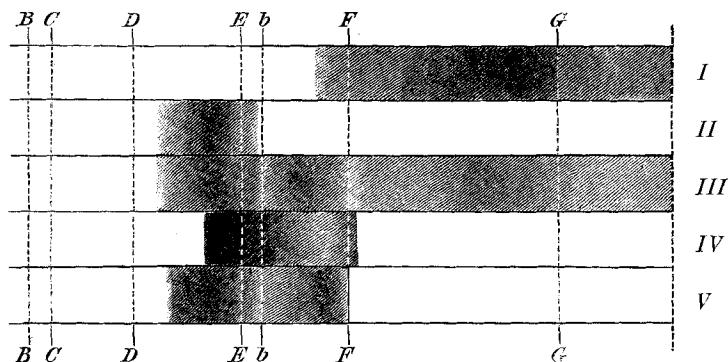
Diese Wirkung des Eosinsilbers zeigt sich nun auch und zwar in noch effektvollerer Weise bei Bromsilberplatten, die man erhält, wenn man Bromcadmiumcollodium, das 5 pCt. Eosinlösung enthält, auf eine Glasplatte trägt und in Silberauflösung taucht. Hier schlägt sich Bromsilber und Eosinsilber zu gleicher Zeit nieder; letzteres wirkt auf ersteres zugleich als optischer und chemischer Sensibilisator (siehe diese Beriche IX, p. 667), und in Folge dieser doppelt günstigen Wirkung, welche jedenfalls noch durch die Eigenlichtempfindlichkeit des Eosinsilbers gesteigert wird, tritt dann die Gelbwirkung auf Bromsilber in ausgezeichneter Weise hervor, so dass sie in der That die in Folge der Absorption des Bromsilbers für blaue Strahlen vorhandene Blauwirkung um das acht- bis zehnfache übertrifft. Hierbei wirkt aber noch der eigenthümliche Umstand mit, dass die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Blau durch die Gegenwart des Eosins merklich herabgedrückt wird, so dass eine Aufnahme des Spectrums mit Eosinbromsilber unter Silberlösung in 10 Secunden im Blau keine grössere Intensität zeigt, als eine Aufnahme mit reinem Bromsilber unter Silberlösung in 4 Secunden.

Bei Zumischung von Eosinlösung zu Bromsilber-Emulsionen, die von Silbernitrat gänzlich frei sind, kann sich kein Eosinsilber bilden und daher wirkt es hier nur als rein optischer Sensibilisator. Dass dessen Wirkung bei Collodiumbromsilber relativ günstiger erscheint, als beim Gelatinbromsilber, rührt nur daher, dass in letzterem

eine ganz andere Modifikation des Bromsilbers gegenwärtig ist, als in ersterem (siehe diese Berichte XVI, p. 1170).

Mischungen von Jod- und Bromsilber zeigen diese starke Ueberlegenheit der Gelbempfindlichkeit im Vergleich zur Blauempfindlichkeit nicht. Dennoch sind auch solche Platten bei geringem Jodsilbergehalt für Gelb etwa 4 mal so stark empfindlich als für Blau.

Fig. 1.



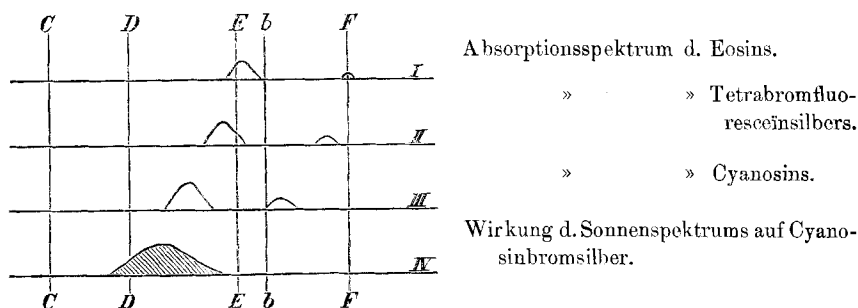
- I. Wirkung des Sonnenspektrums auf jodhaltiges Bromsilber unter Silbernitratlösung; II. Wirkung des Sonnenspektrums auf reines Eosin gefärbtes Bromsilber unter Silbernitrat bei kurzer Exposition; III. Wirkung des Sonnenspektrums auf jodhaltiges, Eosin gefärbtes Bromsilber unter Silbernitrat bei kurzer Exposition; IV. Absorptionsspektrum der Eosinalkohollösung; V. Absorptionsspektrum des festen Eosins.

Das Studium der spectralen Erscheinungen auf optischem und photographischem Wege zeigt in interessantester Weise den Zusammenhang zwischen Absorption und Chemismus, auf dem das ganze von mir aufgestellte Princip beruht. Beistehende Figur stellt denselben übersichtlich dar. Streifen IV, Fig. 1, zeigt das Absorptionsspektrum des Eosins in alkoholischer Lösung, Streifen V das desselben Stoffes im festen Zustande, Streifen II die Wirkung des Sonnenspectrums auf eosin gefärbtes Bromsilbercollodium unter Silberlösung exponirt, III die Wirkung des Spectrums auf eosin gefärbtes Bromsilber bei einem geringen Gehalt an Jodsilber. Bei diesem tritt auch der zweite Absorptionsstreifen des Eosins zwischen *b* und *F* als Wirkungsstreifen schwach hervor. I zeigt die photographische Wirkung des Spectrums auf ungefärbtes Bromsilber bei geringem Jodsilbergehalt. Man erkennt, dass dieselbe der Wirkung des blauen Theils in III entspricht.

Wie man bemerkt, stimmen die photographischen Wirkungsstreifen im Gelbgrün in der Lage nicht genau mit der des stärksten Absorptionsstreifens in III überein. Dieser Umstand erklärt sich aus der bekannten

Einwirkung des Mediums auf die Lage der Absorptionsstreifen. Dieselben rücken oft um so weiter nach Roth hin, je stärker die Dispersion des Mediums ist (Kundt's Regel). In der That ist Colloidium ein stärker dispergirendes Mittel als Alkohol. Dazu kommt aber, dass die Absorptionsstreifen des Tetrabromfluoresceinsilbers bereits gegen Tetrabromfluoresceinkalium eine kleine Verschiebung nach Roth hin zeigen. (Vergleiche die schematisch dargestellten Absorptionsspectren I und II, Fig. 2.)

Fig. 2.



Noch auffallender tritt diese in anderen Eosinderivaten, z. B. dem Aethyleosin, hervor (im Handel als Cyanosin bezeichnet), siehe Spectrum III, Fig. 2. Hier liegt der Hauptabsorptionsstreifen der alkoholischen Lösung in der Mitte zwischen *D* und *E*. Dem entsprechend liegt auch bei mit Cyanosin gefärbten Bromsilberplatten das Maximum der Wirkung im Gelbgrün weiter nach Roth hin (vergleiche Fig. 1, Streifen II und Fig. 2, Curve IV¹). Es ist wahrscheinlich, dass in noch höher äthylirten Eosinderivaten diese Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Roth hin noch stärker ist, als bei dem Cyanosin.

Dieser Umstand hat keineswegs nur ein theoretisches, sondern auch ein praktisches Interesse, indem dadurch die Empfindlichkeit für rein gelbes Licht [das gewöhnliche Eosin ist, der Stelle seines Absorptionsstreifens entsprechend, mehr grüngelb als gelb empfindlich] wesentlich erhöht wird.

Färbt man photographische Bromsilberschichten mit Eosin und versucht damit farbige Stoffe, z. B. die Farbentafel meines Lehrbuchs der Photographie (Berlin, bei Oppenheim), aufzunehmen, so bemerkt man von der bei Spectralaufnahmen hervortretenden ausgezeichneten Grüngelbempfindlichkeit nur wenig.

Dagegen tritt die Blauempfindlichkeit in intensiver Weise auf. Der Grund liegt darin, dass die Helligkeitsunterschiede zwischen dem

¹) In dieser Curve ist nur die Wirkung des Spektrums in dem Theile *C* bis *E* dargestellt.

glühenden Spectrumgelb und den hellsten gelben Pigmenten ganz enorme sind; während die Differenz in der Helligkeit zwischen Spectrumblau und hellen blauen Farben, z. B. Ultramarin, erheblich geringer erscheint.¹⁾

Man ist deshalb genöthigt, bei Aufnahme farbiger Objecte das Blau dadurch herabzustimmen, dass man ein gelbes Glas zwischen Object und Apparat einschaltet. Dieses absorbirt die blauen Strahlen ganz oder zum Theil, während das Gelb viel weniger geschwächt hindurchgeht.

Dieses Mittel wandte ich bereits vor 11 Jahren mit Erfolg an (diese Berichte VI, 1302) und noch leichter als damals mit Corallin, glückte mir es jetzt mit Eosinbromjodsilbercollodium eine Aufnahme meiner Farbentafel in annähernd richtigen Tonwerthen (das Gelb hell, das Blau dunkel) zu erhalten.²⁾

Selbstverständlich haben in dieser Farbentafel die Farben nur gewirkt vermöge derjenigen Strahlen, für welche Eosinbromjodsilber empfindlich ist, also entsprechend dem Spectrumbilde Fig. 1, No. III, vermöge der blauen, grünen und grüngelben. Die grüngelben Strahlen werden, der Absorption entsprechend, natürlich am stärksten wirken. Daher bildet sich denn auch Schweinfurter Grün sehr hell ab. Aber auch die gelb erscheinenden Farbstoffe reflektiren gelbgrünes Licht genug, um ebenfalls als hell zu wirken. Die Rosa- und blauen Töne wirken vermöge der von ihnen reflektirten blauen Strahlen und so kommt denn in der That ein Bild zu Stande, welches bedeutend besser den richtigen Tonwerthen entspricht, als die Aufnahme mit den bisherigen photographischen, vorzugsweise für blaue Strahlen empfindlichen Platten.

Nur die orangefarbenen und rothen, sowie die tiefdunklen gelben Töne, die man als Sepia, Braun, Rostfarbe bezeichnet, äussern keine Wirkung auf die eosingefärbten Bromsilberschichten. Daher markiren sich diese Töne ebenso dunkel, wie mit den alten photographischen Präparaten.

Dennoch ist der gewonnene Vortheil ein beträchtlicher und erleichtert namentlich die äusserst mühsame und kostspielige Negativretouche bei Aufnahme von Oelgemälden. Nicht minder wichtig ist aber die erreichte Gelbempfindlichkeit für wissenschaftliche, z. B. spectroscopische oder microscopische Aufnahmen.

¹⁾ Ist das Blau sehr dunkel, z. B. das Indigo der Soldatenrücke, so ist die photographische Wirkung desselben in der That nicht anders als die des Schwarz.

²⁾ Die Photographie derselben ist publicirt in den photographischen Mittheilungen, Verlag von R. Oppenheim, Berlin, Maiheft I und II, 1884. Dort habe ich auch die Beschreibung des modus operandi gegeben, dessen Erörterung mich hier zu weit führen würde.

Aber der einmal betretene Weg eröffnet die sichere Aussicht, auch die orangefarbenen und rothen Töne zur Wirkung zu bringen; es kommt nur darauf an, dem Eosin einen andern Farbstoff zu substituieren, dessen Absorptionsstreif im Roth liegt und der, gleich dem Eosin, eine Silberverbindung zu bilden vermag.

Für Trockenplatten ist es bereits jetzt ein Leichtes, Rothempfindlichkeit und Orangeempfindlichkeit durch Zusatz von Roth oder Orange absorbirenden Farbstoffen zu erhalten.

So macht Methylviolett das trockne Bromsilbercollodium ausgezeichnet orangeempfindlich, das Aldehydgrün dasselbe rothempfänglich.

Ich habe oben bereits bemerkt, dass Eosin auf blauempfindliches Bromsilber der Gelatinemulsionen weniger günstig wirkt, wie auf Collodiumbromsilber. Doch zeigte sich hierbei, dass die Qualität der Bromsilbergelatinemulsionen von sehr erheblichem Einfluss ist. Manche erlangen eine Gelbempfindlichkeit, die höchstens $\frac{1}{50}$ der Blauempfindlichkeit beträgt, bei andern von mir präparirten ist die Gelbempfindlichkeit $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ bis das Doppelte der letzteren. Die saure Reaktion der Emulsionen ist nicht der Grund dieser Erscheinung, denn sie zeigt sich auch bei Neutralisirung mit Ammon. Auch anderen Farbstoffen gegenüber verhalten sich verschiedene Bromsilberemulsionen verschieden.

Auf eine interessante Erscheinung, die ich auch bei meinen Versuchen beobachtete, hat Dr. Eder in Wien zuerst aufmerksam gemacht, nämlich, dass die Gelbempfindlichkeit eosingefärbter Gelatinplatten im nassen Zustande ganz bedeutend grösser sein kann, als im trocknen. In der That erhielt ich bei einer Probe Platten, die nass fünfmal stärker gelbempfindlich waren, als trockne. Die Erscheinung ist nach dem innigen Zusammenhang zwischen Absorption und Chemismus leicht daraus zu erklären, dass die Absorption der Eosinlösung ganz bedeutend stärker ist, als die Absorption des festen Farbstoffs. Die Intensität der Absorptionsstreifen in Fig. 1, No. IV und V giebt ein Bild davon.

Ausser Eosin habe ich noch Tetradjodfluorescein, Dijodfluorescein, Tetrabromdinitrofluorescein, Methyleosin und Dichlorfluorescein untersucht. Die Absorptionsspectren dieser Körper sind fast genau identisch, so erheblich sie auch in Bezug auf Stärke der Fluorescenz differiren. Der Absorption entsprechend ist auch ihre sensibilisirende Wirkung auf Bromsilbercollodium analog; sie zeigen nur quantitative Unterschiede. Am schwächsten gelbempfindlich machend wirkt Methyleosin und Tetrabromdinitrofluorescein. Dagegen tritt der zweite Absorptionsstreif zwischen *b* und *F* bei Methyleosin durch seine photographische Wirkung auffälliger hervor.

Die Jodsubstitutionsprodukte zeigten sich den Bromsubstitutionsprodukten insofern überlegen, als sie intensivere Bilder gaben.

Auf Chlorsilber habe ich diesmal meine Untersuchungen nicht ausgedehnt, obgleich dasselbe mir früher hochinteressante Resultate gab und namentlich Platten lieferte, deren Gelbempfindlichkeit der Blauempfindlichkeit weit überlegen war (diese Berichte VII, p. 549).

Dr. Eder hat neuerdings bei Experimenten mit gefärbten Jodchlorsilberschichten vielversprechende Resultate erhalten. (Photogr. Corresp. 1884, p. 120.)

Berlin, im Mai 1884.

301. K. E. Schulze: Ueber das Vorkommen von Diphenyl im Steinkohlentheeröl.

(Eingegangen am 12. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Fittig und Büchner ¹⁾ isolirten im Jahre 1875 aus den zwischen 242—263° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls einen festen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 71° und dem Siedepunkt 245—250°, den sie für Diphenyl erklärten. Leider haben damals diese Herren unterlassen, eine Analyse des erhaltenen Körpers auszuführen und ihre so mehr oder weniger willkürliche Annahme dadurch zur absoluten Sicherheit zu erheben. Später ²⁾ bemerkte Reingruber in seiner Abhandlung über das Methylnaphtalin, dass es ihm allerdings gelungen sei, aus den festen Abscheidungen der entsprechenden Fraktionen Körper vom Schmelzpunkt 71° zu isoliren, dass aber bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol diese Abscheidungen sich stets als unreines Naphtalin erwiesen hatten. Durch die Erfahrungen Reingruber's konnte das Vorkommen des Diphenyls im Theeröl in Frage gestellt erscheinen und aus diesem Grunde halte ich es nicht für überflüssig, meine Erfahrungen darüber kurz mitzuthellen.

Durch sorgfältiges Fraktioniren der zwischen 200—300° siedenden Antheile des Steinkohlentheeröls, selbstredend nach vorhergehender Entfernung der Phenole, Amine u. s. w., gelang es mir, ein wesentlich zwischen 245—255° siedendes Oel zu erhalten. Beim Abkühlen auf —15° erstarrte es; nach dem Absaugen der anhaftenden Flüssigkeit und Auspressen des Rückstandes fand ich, dass derselbe wesentlich aus β -Methylnaphtalin bestand. War im Theeröl wirklich Diphenyl vorhanden, so musste es in so geringer Menge vorkommen, dass es von den bei nahe liegenden Temperaturen siedenden Oelen in Lösung gehalten wurde. Diese Oele bestehen im wesentlichen aus Mono- und

¹⁾ Diese Berichte VIII, 22.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 167.