

oder nur zum Theil umspült. Diese Ansicht würde durch meine Beobachtung eine bemerkenswerthe Stütze erfahren, wie auch die Bildung des Anthracens aus hochsiedenden Phenolen für die Anschauungen des Herrn Schulze einen positiven Beweis liefert.

Höchst, a/M., 14. März 1885.

Laboratorium der Chemischen Fabrik Dittler & Co.

166. Hermann W. Vogel: Ueber die verschiedenen Bromsilbermodificationen und das Verhalten der Silberhaloidsalze gegen das Sonnenspektrum.

(Eingegangen am 19. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahrgang XVI p. 1171 dieser Berichte veröffentlichte ich die Resultate einer längeren Untersuchung über das Bromsilber, die mich veranlasste, zwei verschiedene Bromsilbermodificationen aufzustellen, welche sich zunächst durch ihre verschiedene Empfindlichkeit gegen die verschiedenen Farben des Sonnenspectrums unterscheiden. Ich nannte die eine Modification nach der Lage ihres Empfindlichkeitsmaximums blauempfindliches, die andre indigoempfindliches Bromsilber.

Gegen diese Unterscheidung wendet sich nun in einer interessanten Abhandlung, die den im Titel angedeuteten Gegenstand behandelt, mein verehrter Freund und Kollege Herr Prof. Dr. E. M. Eder in Wien¹⁾, indem er zunächst ausführt, dass das Maximum der Empfindlichkeit an verschiedenen Stellen liege, je nachdem man mit dem ihm zu Gebote stehenden neuen grossen Spectrographen Steinheils²⁾, oder meinem kleinen Spectrographen arbeitet. Mit letzterem erhielt er z. B. das Maximum der Wirkung auf Chlorsilbergelatine im Blau etwa bei G $\frac{1}{2}$ F, mit ersterem im Violett (Gegend von H).

Ich muss nun zunächst bemerken, dass diese Erscheinung nichts Auffälliges hat, insofern, als in dem »kleinen Spectrographen« (s.

¹⁾ Sitzungsab. d. K. Ak. d. Wissensch. II. Dec.-Heft 1884, S. 1098.

²⁾ Dieses Instrument ist meinem grossen Spectrographen sehr ähnlich, den ich bereits 1874 konstruirte (s. diese Berichte VII, p. 89) und 1880 in dem Bericht über die wissenschaftlichen Apparate der Berliner Gewerbeausstellung, p. 380 (Berlin bei Springer), zuerst ausführlich beschrieb.

Poggendorff's Ann. Bd. 156, p. 319) ein »Prismenkörper«, in dem grossen dagegen einzelne Prismen aus weissem Flintglase angewendet sind. Von den Prismenkörpern mit ihrem oft stark gelblichen Flintglase ist es bekannt, dass sie das violette Licht stark absorbiren und dass sie schon aus diesem Grunde zu Beobachtungen im Violett weniger geeignet sind¹⁾. Unter solchen Umständen ist es nicht verwunderlich, dass die photographische Wirkung des durch solchen Prismenkörper gegangenen Lichtes im Violett schwächer ist, als an anderer Stelle und dass dadurch eine Verschiebung des Maximums eintreten kann. Ich selbst habe bereits vor eilf Jahren mit einem Spectroscop a vision directe Chlorsilberspectren mit dem Maximum der Wirkung im Blau photographirt. (Diese Berichte VII, p. 594).

Nun habe ich aber all meine Spectrum-Aufnahmen, von denen in meiner neuen Abhandlung über die verschiedenen Bromsilbermodificationen die Rede ist, mit einem und demselben Apparate, dem erwähnten grossen Spectrographen, der in seiner optischen Zusammensetzung und Lage seiner einzelnen Theile während der ganzen Versuchsweise vollständig intact blieb, gemacht. Die Verschiedenheit der Spectren, die ich somit erhalten habe, kann demnach nicht aus der Verschiedenheit der von mir angewendeten Apparate erklärt werden, noch weniger aber aus einer Verschiebung des Gesichtsfeldes desselben Apparates bei verschiedenen Aufnahmen (a. a. O. p. 1108).

Höchstens wäre die Erklärung zulässig, dass die Stellen des Maximums der Wirkung des Sonnenspectrums auf ein und dasselbe Silbersalz nicht konstant sind, sondern, wie ich früher nachwies, sich mit der Durchsichtigkeit der Atmosphäre für die verschiedenen farbigen Strahlen ändern²⁾.

Dem gegenüber muss ich aber bemerken, dass im Sommer, von April bis September, diese Schwankungen gering sind und dass ich, wenn irgend welche abnorme Wirkung bei einer Modification des Bromsilbers sichtbar war, ich sofort Gegenversuche mit der andern Modification anstellte. Das Factum, dass die eine Modification (das blauempfindliche Bromsilber) das Maximum der Wirkung um die Wellenlänge 450, die andere, das indigoempfindliche, das Maximum der Wirkung bei Wellenlänge 430 zeigt, glaube ich nach hunderten von übereinstimmenden Resultaten somit sicher festgestellt zu haben.

Wenn ferner Herr Dr. Eder dagegen einwendet, aus Abney's Spectralversuchen ginge diese Verschiedenheit nicht hervor, so bemerke ich, dass verschiedene Aufnahmen Abney's, welche er mir

1) Siehe Vogel, pract. Spectralanalyse p. 39.

2) Diese Berichte VII, p. 89.

als Originalplatten¹⁾ einsandte und die mit ähnlichen Instrumenten wie den meinigen aufgenommen waren, mit letzteren sehr gut stimmten und nur diejenigen eine auffällige Abweichung zeigen, welche mit Instrumenten ganz anderer Konstruktion (Gitter etc.) gefertigt sind. (Proc. R. Soc. 1881, p. 217.) Aus den gedachten Abney'schen Originalplatten ist schon an der total verschiedenen Dispersion zu ersehen, dass derselbe mit drei verschiedenen Apparaten (darunter einem Gitter) gearbeitet hat. Die für solche Versuche wie die meinigen unumgänglich nöthige Einhaltung derselben optischen Bedingungen lag demnach bei ihm nicht vor.

Nun könnte man freilich einwenden, dass die spektralen Unterschiede zwischen der von mir angenommene Bromsilbermodifikation zu gering und mehr physikalischer als chemischer Natur seien, um die Annahme verschiedener Bromsilbermodifikationen als berechtigt erscheinen zu lassen. Demgegenüber erlaube ich mir aber, darauf aufmerksam zu machen, dass die betreffenden Modifikationen noch ganz andere und zwar sehr erhebliche chemische Unterschiede zeigen (siehe diese Berichte XVI, p. 1174); dahin gehören:

1. Die ungleiche Reducirbarkeit: das blauempfindliche Bromsilber ist viel schwerer durch ammoniakalische Pyrogallussäure oder Ferro-Oxalat reducirbar als das indigoempfindliche.

2. Das ungleiche Verhalten gegen chemische und optische Sensibilisatoren: das blauempfindliche wird durch diese viel weniger sensibilisirt als das indigoempfindliche²⁾.

¹⁾ Nach den skizzenhaften Zeichnungen Abney's (Proc. R. S. N. 217, 1881) lässt sich kein für vorliegende Frage zutreffendes Urtheil fällen.

²⁾ Wenn ich meinen hochverehrten Wiener Kollegen recht verstehe, so scheint er auch die von mir behauptete geringere Wirkung der optischen Sensibilisatoren auf blauempfindliches Bromsilber in Zweifel zu ziehen auf Grund der Thatsache, dass Eosin dem blauempfindlichen Bromsilber eine sehr bemerkenswerthe Gelbempfindlichkeit ertheilt. Darauf bemerke ich aber, dass die Gelbempfindlichkeit, welche man bisher dem blauempfindlichen Gelatinbromsilber mit Eosin zu ertheilen vermochte, höchstens doppelt so gross ist, als seine Empfindlichkeit für Blau, während Collodiumbromsilber dadurch eine Gelbempfindlichkeit annimmt, die mindestens 4 mal so gross ist, als die Blauempfindlichkeit. Noch auffallender ist die günstigere Wirkung auf Collodiumbromsilber bei Gegenwart von Fuchsin, Methylviolett, Cyanin, die eine Gelbempfindlichkeit stärker als die Blauempfindlichkeit hervorbringen, während bei Gelatinbromsilber die durch Methylviolett erreichte Gelbempfindlichkeit etwa $\frac{1}{50}$, bei Cyanin etwa $\frac{1}{4}$ der Blauempfindlichkeit beträgt. Wenn trotzdem gefärbte Gelatinplatten den gleichgefärbten Collodiumplatten überlegen sind, so liegt das daran, dass die ursprüngliche Empfindlichkeit der ungefärbten Gelatinplatte für schwach brechbare Strahlen die Empfindlichkeit der ungefärbten Collodiumplatte für dieselben Strahlen ganz bedeutend überragt.

3. Das ungleiche Verhalten gegen den photographischen Entwickler.
4. Das ungleiche Verhalten in der Wärme.

Diese Unterschiede, welche ich bereits 1883 a. a. O. ausführlicher auseinandergesetzt habe, sind auch Hrn. Prof. Eder sehr gut bekannt und dürften sie die Annahme verschiedener Modifikationen so gut fundiren, dass bloss e Einwände gegen die spektralen Unterschiede sie nicht umzustossen vermögen.

Herr Prof. Eder bespricht dann den Zusammenhang zwischen optischer Sensibilisation und Absorption, indem er S. 1133 bemerkt, dass ich darauf »in allgemeinen Umrissen« aufmerksam gemacht habe. Ich glaube bei aller Hochschätzung, die ich seinem Urtheile zolle, dem gegenüber bemerken zu dürfen, dass meine zahlreichen über diesen Punkt in diesen Berichten niedergelegten Abhandlungen und namentlich die ausführliche, alle bis dahin von mir beobachtete Thatsachen zusammenfassende, in Poggendorff's Annalen, Bd. 151, die mehr Spectra beschreibt als sich in Prof. Eder's neuer Abhandlung finden, wohl etwas mehr bieten dürften, als »allgemeine Umrisse«.

Herr Prof. Eder wendet sich S. 1140 schliesslich gegen die von mir 1874 geäusserte Ansicht, dass an Stelle der Absorptionsstreifen die Moleküle des Farbstoffs in energische Schwingungen versetzt werden und damit auch das benachbarte Bromsilber (diese Berichte VII, 977), und sagt wörtlich:

»Abgesehen von der anormalen Dispersion¹⁾ schwingen die Farbstoffmoleküle an der Stelle der Absorption nicht, sondern es werden Schwingungen vernichtet und dafür Wärme oder chemische Zersetzung des Farbstoffs erzeugt.«

Hier darf ich wohl darauf hinweisen, dass nach der bisher allgemein gültigen Anschauung Wärme auch nur ein Schwingungszustand ist und dass man ebenso chemische Zersetzung als Schwingungsergebnis auffasst.

Wenn schliesslich Herr Prof. Eder erklärt, er habe schon August 1884 orthochromatische Photographien (d. h. Lichtbilder in den richtigen Tonverhältnissen der Farben) aufgenommen, ohne von der Bereitung meiner Azalinplatten Kenntniss zu haben, so bemerke ich nur, dass ich diesen Resultaten des Herrn Prof. Eder volle Gerechtigkeit widerfahren liess (s. fotogr. Mittheil. XXI, 192); dass aber Herr Prof. Eder von dem Verfahren, womit er seine Resultate erlangt hat, auch keine Kenntniss giebt und dass solche orthochro-

¹⁾ Ueber den Zusammenhang zwischen anormaler Dispersion und Farbeempfindlichkeit berichtete ich bereits 1874 in diesen Berichten VII, 977.

matischen Bilder, gefertigt nach publicirten¹⁾ und nicht publicirten Verfahren, im August 1884 wohl nichts mehr Neues waren. — Im Uebrigen habe ich alle Ursache, Herrn Prof. Eder für die Bereicherung unserer Kenntnisse über optische Sensibilisatoren dankbar zu sein.

Berlin, im März 1885.

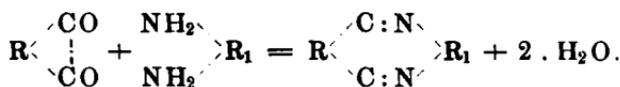
167. Eug. Bamberger: Ueber eine Farbreaktion von Orthodiketonen.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 21. März.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Herrn Tiemann.]

Hinsberg²⁾ und fast gleichzeitig mit ihm Körner³⁾ haben uns kürzlich mit einer Reaktion bekannt gemacht, welche allen in den Kreis der Untersuchung gezogenen Orthodiketonen eigenthümlich ist, die Kondensationsfähigkeit mit Orthodiaminen unter Austritt von Wasser und Bildung der sogenannten Chinoxaline. Der Verlauf der Reaktion ist durch folgende Zeichen wiederzugeben:



Die im folgenden mitzutheilende Farbreaktion ist dieselbe, welche ich bereits früher für das Retenchinon⁴⁾ beschrieben habe und soll eine Ergänzung der Hinsberg'schen Reaktion bilden für den Fall, dass nur wenig Substanz zur Verfügung steht und der Nachweis der Orthostellung zweier Carbonylgruppen möglichst schnell zu erbringen ist.

Man löst eine Spur des zu untersuchenden Körpers in Alkohol und fügt zu der heissen Lösung einen Tropfen Alkalilauge, indem man den Zutritt der Luft möglichst zu verhindern sucht; es tritt eine

¹⁾ Siehe auch meine Abhandlung vom Mai v. J. in diesen Berichten S. 1196.

²⁾ Diese Berichte XVII, 319.

³⁾ Diese Berichte XVII, Ref. 519.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 455.