

# Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung der Empfindlichkeit derselben gegen einzelne Theile des Spectrums durch Farbstoffe und andere Substanzen.

Von Prof. Dr. **Joseph Maria Eder.**

(Chemisches Laboratorium der Staatsgewerbeschule, I, Annagasse.)

(Mit 14 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. December 1884.)

Die Wirkung des Sonnenspectrums auf Silbersalze studirten zuerst Scheele 1777<sup>1</sup>, dann Senebier 1782<sup>2</sup> beim Chlorsilber, worauf 1801 die Entdeckung der chemisch wirkenden ultravioletten Strahlen durch Ritter<sup>3</sup> und fast gleichzeitig durch Wollaston<sup>4</sup> ebenfalls mittelst Chlorsilber geschah. Herschel<sup>5</sup> untersuchte genauer das Verhalten verschiedener Silber- und Eisensalze, Blumenfarbstoffe etc. im Spectrum (1840), ohne dass

---

<sup>1</sup> Scheele, „Aeris atque ignis examen chemicum“. Upsala 1777, pag. 62; Deutsche: „Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer.“ 1. Aufl. 1777; 2. Aufl. 1782.

<sup>2</sup> Senebier: „Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la nature.“ Genève 1782.

<sup>3</sup> Zuerst am 22. Februar 1801 in dem „Intelligenzblatt der Erlanger Literatur-Zeitung“ veröffentlicht.

<sup>4</sup> Philosophical Transact. 1802, pag. 379. — Gilbert's Annalen, Bd. XXI, pag. 416 und Bd. XXXIX, pag. 291. — Diese und die oben erwähnten Abhandlungen sind in Eder's „Geschichte der Photochemie“ (Photographische Correspondenz 1881 u. ff.) im Auszuge mitgetheilt.

<sup>5</sup> Philosophical Transact. 1840 und 1841 und Lond. Edinb. and Dubl. Philos. Jour. 1843, Art. XIX, pag. 44.

er Fraunhofer'sche Linien erhalten hätte. Diese photographirte zuerst Becquerel<sup>1</sup> im Jahre 1842 und 1843. Becquerel sowie Draper (1843)<sup>2</sup> arbeiteten hauptsächlich mit Daguerreotypplatten, mittelst welcher Letzterer auch die infrarothten Strahlen entdeckte.

Crookes<sup>3</sup> untersuchte zuerst 1853 und 1854 die Einwirkung des Sonnenspectrums auf Jodsilber und Bromsilber im nassen Collodionverfahren mit saurer Pyrogallol- und Eisenvitriol-Hervorrufung. Ihm folgten J. Müller (1856)<sup>4</sup>, Helmholtz (1857)<sup>5</sup>, sowie in neuerer Zeit Rutherford, Mascart, H. C. Vogel, Cornu u. A.

Während die Genannten in der Regel die möglichst vollständige Darstellung der Linien im Sonnenspectrum bezweckten, wendeten Schultz-Sellak<sup>6</sup>, H. W. Vogel<sup>7</sup> und Abney<sup>8</sup> ihr Augenmerk auf die Empfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen beim nassen und trockenen Collodionprocess gegen das Spectrum und die beiden letzteren, sowie Schumann<sup>9</sup>, dehnten ihre Beobachtungen auch auf Bromsilbergelatine-Emulsionen aus. Da jedoch Widersprüche in den Angaben der drei Letztgenannten vorkommen und die Silberemulsionen in Gelatine („Gelatine-trockenplatten“) in vielen Beziehungen noch wenig studirt sind, so stellte ich nähere Untersuchungen darüber an.

Bei diesen Untersuchungen, welche die Empfindlichkeit verschiedener Silberverbindungen gegen Strahlen von ver-

---

<sup>1</sup> Biblioth. univers. de Genève 1842, Bd. 40. Auch Becquerel. „La Lumière“. 1867, Bd. 1, pag. 138.

<sup>2</sup> Philosoph. Magaz. (3). Bd. 22, pag. 360.

<sup>3</sup> Journ. Photograph. Society. London 1853. Bd. 1, pag. 77 und 98; 1854. Bd. 2, pag. 293; Poggend. Annal. Bd. 97. pag. 616.

<sup>4</sup> Poggend. Annal. Bd. 97, pag. 135.

<sup>5</sup> Verhandlungen natur. Versamml. Rheinl. 1859, S. 17; nach Kreutzer's Jahresbericht. Photogr. 1857, pag. 328.

<sup>6</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 4, pag. 210 u. ff.

<sup>7</sup> Poggend. Annal. Bd. 153, pag. 223 und die späteren Jahrgänge; ferner Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1874 u. ff. Bd.

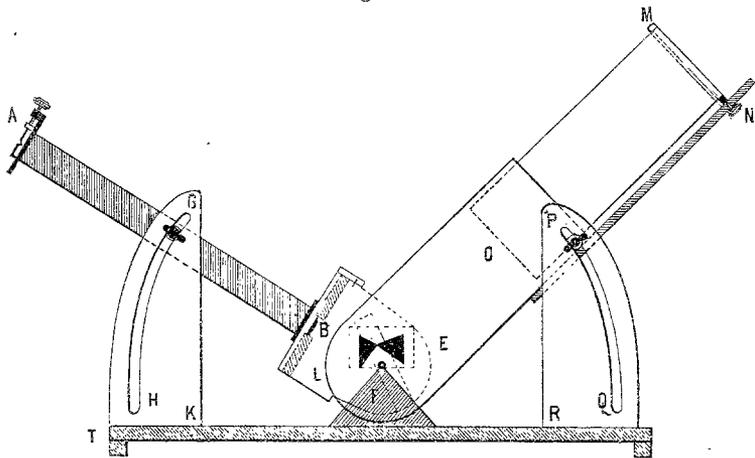
<sup>8</sup> Photographie News. 1882. pag. 181 u. ff. nach London Royal Society. Proc.

<sup>9</sup> Photograph. Wochenblatt. 1882. 1883 u. ff. Bd

schiedener Wellenlänge und Bestimmung der Maximalwirkung zum Zwecke haben, ist die Beschaffenheit des Spectrographen von grosser Bedeutung. Je nach der Durchlässigkeit der Prismen und Linsen verschiebt sich das Maximum der Wirkung bedeutend, sowie die Ausdehnung gegen Ultraviolett.

Da Stokes schon um das Jahr 1852 gefunden hatte (mittelst fluorescirender Substanzen), dass Quarz am meisten Ultraviolett durchlässt, bediente sich Crookes bereits 1854 desselben zu seinen Arbeiten (a. a. O.). Er wendete zwei Bergkrystallprismen mit einem brechenden Winkel von  $55^\circ$  an, welche in der Weise geschnitten waren, dass die Strahlen den Bergkrystall in der Stellung auf das Minimum der Ablenkung parallel zur optischen Axe durchdrangen, d. h. sie waren senkrecht zur Axe geschnitten. Fig. 1 zeigt die Skizze des Crookes'schen Apparates. *A* ist ein

Fig. 1.



Crookes' Spectrograph.

verstellbarer Spalt; *B* die Collimatorlinse, *L* und *E* die bei *F* verschiebbaren Prismen, *O* die photographische Camera. Bei *MN* befand sich die lichtempfindliche Platte. Bei *GKT*, sowie *PQR* sind die einzelnen Theile verschiebbar.

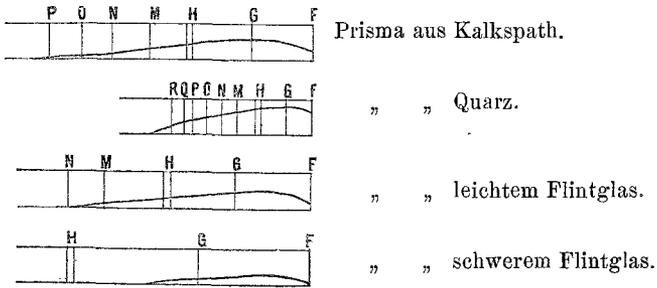
Als sehr durchlässig für Ultraviolett gilt auch Kalkspath (isländischer Spath), dessen sich Mascart bediente, als er mittelst eines Norbert'schen Beugungsgitters unter Anwendung

von Kalkspathrismen das Sonnenspectrum bis zu  $T'$  photographirte.<sup>1</sup> Hughins photographirte mittelst eines Kalkspath-Prismas und zweier Quarzlin sen die Spectra der Sterne<sup>2</sup>; Cornu hatte Anfangs einen ähnlichen Apparat, entwarf aber seine Tafel über das ultraviolette Sonnenspectrum nach Aufnahmen mit Quarzprismen, welche aus zwei Hälften von rechts und links drehendem Quarz mit einem brechenden Winkel von je  $40^\circ$  zusammengekittet waren.<sup>3</sup>

Der Einfluss der Substanz des Prismas auf die Ausdehnung des Spectrums sowie die Lage des Maximums der Wirkung auf Bromsilbergelatineplatten geht aus Fig. 2 deutlich hervor. Die-

Fig. 2.

## Quarz-Kalkspath-Objective.



Wirkung des mittelst verschiedener Prismen erzeugten Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine.

selbe zeichnete ich nach den von Herrn Ingenieur Schumann in Leipzig mit grosser Sorgfalt hergestellten und noch nicht veröffentlichten vergleichenden Aufnahmen mittelst eines Spectrographen mit Quarz-Kalkspath-Linsen und verschiedenen Prismen von  $60^\circ$ .

<sup>1</sup> Compt. rend. 1864. Bd. 58, S. 111; Annal. Scient. de l'école norm. 1864; Becquerel, „La Lumière“ 1868, Bd. I, S. 140; Schellen, Spectralanalyse“. 1883, S. 426.

<sup>2</sup> Compt. rend. Bd. 91, S. 70.

<sup>3</sup> Cornu: „Sur le spectre normale du soleil, partie ultraviolette. 1882. (Ganthiers-Villars, Paris), worin die Apparate genau beschrieben sind. Ferner s. Cornu's Abhandlungen: Annal. de l'école norm. 1874 (2). Bd. 3, S. 421; Arch. des sc. phys. et nat. (2), Bd. 53 (1876), S. 50; Compt. rend. 1878, S. 101; Beibl. zu d. Annal. Phys. Chem. 1878, 8. 339.

Die Länge der Spectren und der Abstand der Fraunhofer'schen Linien in Fig. 2 zeigt die Verschiedenheit der Dispersion von Prismen aus Quarz, Kalkspath, Schwerflint- und Leichtflintglas. Die Erhebung der Curve repräsentirt die Intensität des photographischen Bildes und die Lage der Maximalwirkung auf Bromsilbergelatine.

Mittelst des Quarzprismas<sup>1</sup> erhält man ein Spectrum bis über *R* ein Ultraviolett (nach Cornu's Benennung); mit Kalkspath<sup>2</sup> erstreckt sich bei gleicher Belichtung die Wirkung nicht so weit ins Ultraviolett, nämlich bis über *P*; mit Schwerflintglas reicht die Wirkung nicht einmal bis zur Grenze des sichtbaren Violett, nämlich bis zur Hälfte der Distanz von *H* bis *G*; mit Leichtflintglas dagegen bis gegen *N* in Ultraviolett. Das Maximum der Wirkung lag bei Quarz und Kalkspath weiter gegen *G*, bei Glas mehr gegen *F* zu.

Flussspath, welchen Cornu mit Quarz zu achromatisirten Linsen zur Photographie des ultravioletten Spectrums benützte,

---

<sup>1</sup> Ein einfaches senkrecht zur Axe geschnittenes Quarzprisma gab bei Herrn Schumann's Untersuchungen die Linien des Spectrums doppelt, trotzdem die Strahlen den theoretisch richtigen Gang hatten, wie oben bei Crookes' Apparat erwähnt wurde. Das Übel, welches eine Folge der Doppelbrechung ist, kann nicht nur nach Cornu's Methode durch Zusammenkitten eines rechts- und eines linksdrehenden Prismas beseitigt werden, sondern auch nach Schumann's Mittheilung durch zwei getrennte Quarzprismen von je 60°, wovon das eine aus rechtsdrehendem und das andere aus linksdrehendem Quarz senkrecht zur Axe geschnitten ist. Die Dispersion ist dann ungefähr dieselbe, wie bei einem Kalkspathprisma, aber die Ausdehnung nach der brechbareren Seite grösser. Schumann fand keinen Unterschied zwischen biconvexen und planconvexen Linsen im Spectrographen, während Cornu planconvexe vorschreibt. Die Linsen aus Quarz verlangen eine ganz bedeutende Schiefstellung der Platte zur Rohrxaxe der Camera, nämlich 22 bis 24°. Es gelang jedoch Schumann, dies durch Blenden von 2 bis 3 Decimeter zu beseitigen; in diesem Falle kann die Platte senkrecht zur Rohrxaxe stehen, aber der Lichtverlust ist bedeutend.

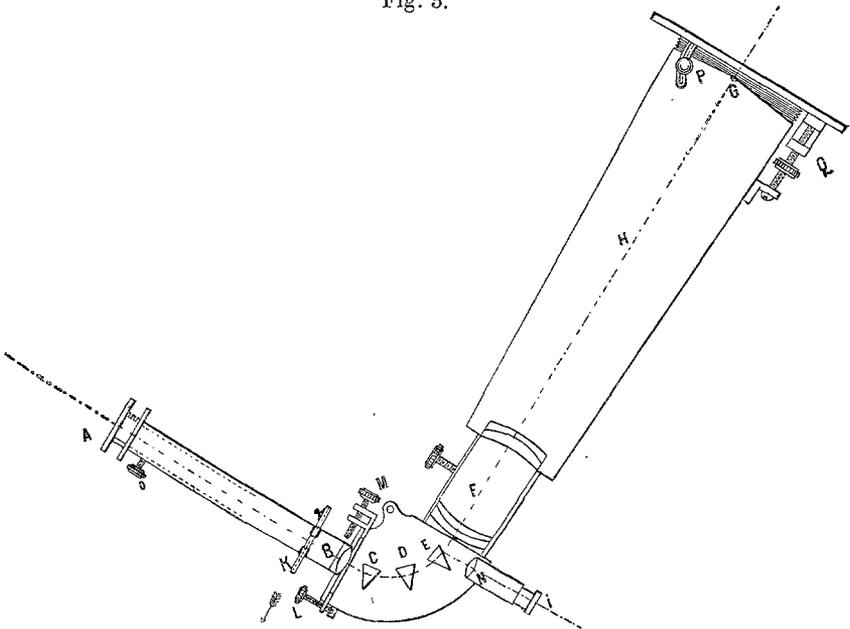
<sup>2</sup> Das Spectrum mit einem Kalkspathprisma (senkrecht zur Axe geschnitten) zeigte bei Herrn Schumann's photographischen Aufnahmen die Fraunhofer'schen Linien völlig scharf; mit zwei oder mehreren konnte er trotz aller Sorgfalt keine klaren Spectra erhalten. Die schönen Liniengruppen im Ultraviolett sahen dann theilweise wie gewundene Säulenschäfte aus.

fand Schumann gleichfalls sehr durchlässig für Ultraviolett, scheint jedoch von Quarz übertroffen zu werden.

Herr Schumann theilt mir jedoch auf Grund seiner eingehenden Versuche mit, dass er einfache Quarzlinsen an Stelle von achromatischen Quarz-Kalkspath-Linsen zur Photographie des Spectrums dort vorzieht, wo es sich um klare Definition von Linien handelt. Die Linsen sollen für solche Zwecke nicht verkittet sein, weil Canadabalsam Ultraviolett verschluckt.

Wie schädlich auch ganz dünne Glasgefässe für das Studium des ultravioletten Spectrums sind, geht aus den Versuchen Herrn Schumann's hervor, bei welchem eine Deckglasplatte aus Glas von 0.125 Mm. Dicke schon ein Drittel der äusseren ultravioletten Strahlen des Magnesiumfunken (über  $\lambda = 277$ ) verschluckt; dieses Ergebniss ist für die Photographie der Glasspectra durch geeignete Geissler'sche Röhren von Belang.

Fig. 3.



Grosser Steinheil'scher Spectrograph.

Bei meinen spectrographischen Versuchen stand mir ein „grosser Spectrograph“ von Dr. Steinheil in München zu Gebote, sowie ein kleiner Spectrograph mit Prismen à vision

directe gleichfalls von Steinheil. Beide Instrumente waren durch die Wiener Photographische Gesellschaft aus einer ihr verliehenen Ministerialsubvention angekauft worden und bei der Anfertigung nach meinen Angaben vorgegangen worden. Die optische Construction war durch Herrn Dr. Steinheil auf Grund seiner neueren Erfahrungen ausgeführt worden.

In Fig. 3 ist der grosse Spectrograph im Durchschnitt abgebildet. Das Licht, welches zunächst den bei *O* verstellbaren Spaltschlitten *A* im Brennpunkte des Objectives *B* passirt, fällt auf die drei Prismen *C*, *D* und *E*, welche alle aus einem leichten Flintglase bestehen und einen brechenden Winkel von  $50^\circ$  besitzen. Das dadurch entstehende Spectrum wird von einem photographischen Objective *F* auf die Ebene *G* am Ende der Camera *H* geworfen, wo dasselbe photographirt werden kann.

Das Objectiv des Spaltschlitten-Fernrohres hat 34 Mm. Öffnung und 325 Mm. Brennweite, während das photographische aplanatische Objectiv *F* 54 Mm. Öffnung und 600 Mm. Brennweite besitzt. Die Linsen sind aus solchen Glassorten zusammengesetzt, die möglichst wenig blaue bis ultraviolette Strahlen absorbiren, wesshalb eine grosse Helligkeit im blauen und violetten Theil erlangt wird.

Das Brechungsvermögen der Prismen ist für die Linien:

$$D \dots\dots n = 1.57852$$

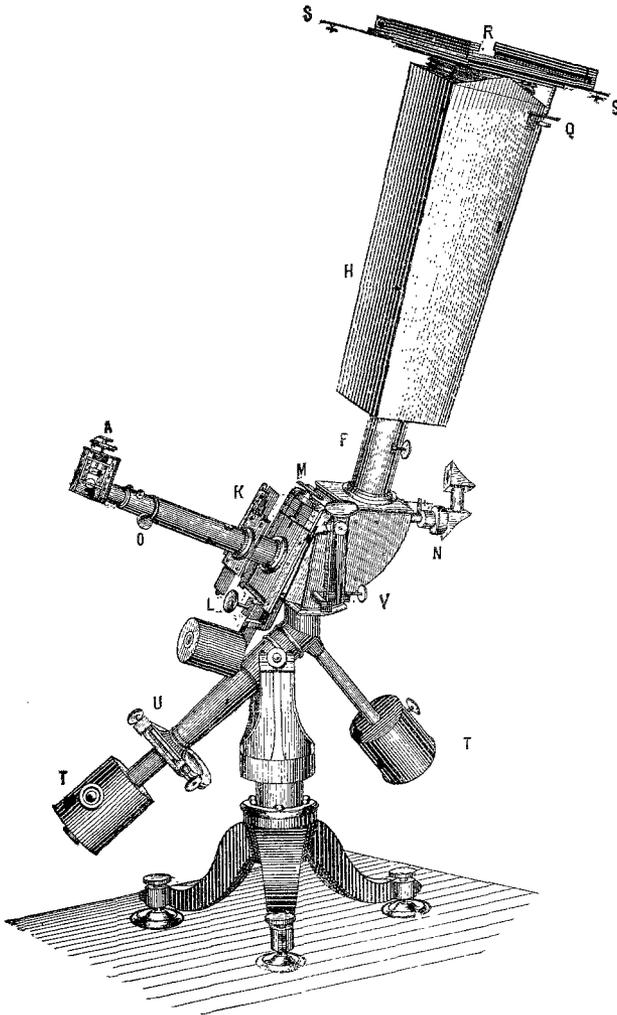
$$F \dots\dots n = 1.58829.$$

Ihre Öffnung beträgt 47 Mm.

Mit dem Spectrum kann zugleich eine Scala *J* photographirt werden, welche durch das photographische Objectiv *N* vergrößert und an der letzten Prismenfläche reflectirt, ebenfalls auf die Ebene der lichtempfindlichen Platte geworfen wird. *K* ist ein sogenannter Guillotine-Momentverschluss, um beim Arbeiten mit directem Sonnenlicht rasch genug exponiren zu können. Die beiden Schrauben *L* und *M* dienen zur Verstellung des Spaltschlitten-Fernrohres, um bei der Photographie specieller Theile im Spectrum dieselben in die Mitte der Platte und auf das Minimum der Prismenablenkung zu bringen. Bei *P* und *Q* kann die Ebene der lichtempfindlichen Platte geneigt werden. Zu bemerken ist noch, dass der Spaltschlitten meines Apparates eine genaue Einstellung der Spaltöffnung auf  $\frac{1}{1000}$  Mm. gestattet; die

Schneiden der Spaltränder sind von Platin und eine Mikrometerschraube vermittelt deren Bewegung.<sup>1</sup> Eine Spaltöffnung von 0.02 Mm. gab sehr gute Schärfe der Fraunhofer'schen Linien ;

Fig. 4.



Steinheil's grosser Spectrograph.

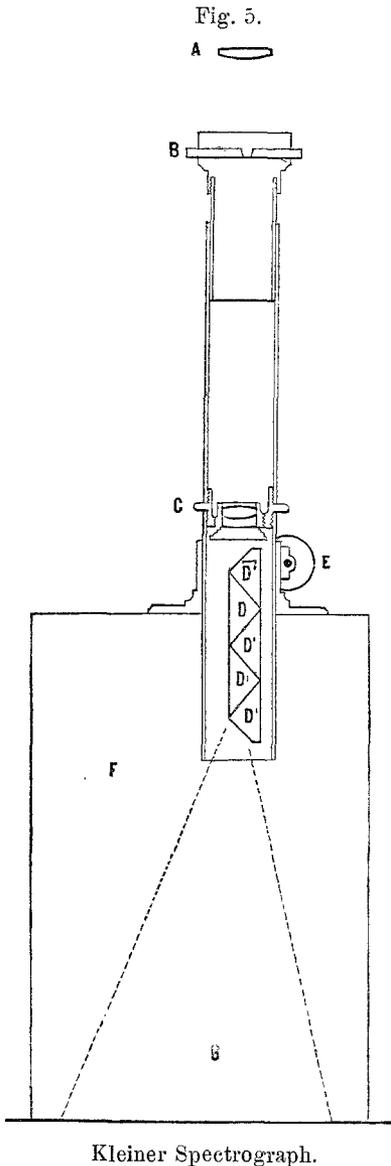
seltener arbeitete ich mit einer Spaltöffnung von 0.04 bis 0.1 Mm. womit die Linien schon viel Schärfe verlieren.

<sup>1</sup> Der beschriebene Spalt Schlitten ist in Deutschland patentirt (Deutsches Reichspatent Nr. 17092).

Fig. 4 zeigt die Aussenansicht des Spectrographen. Bei *A* ist der Spalt, welcher der Linse *B* mittelst des Triebes *O* genähert oder von ihr entfernt werden kann. Der Schieber *K* (Guillotine-Momentverschluss) hat im Innern eine runde Öffnung und kann durch eine Spiralfeder rasch vorbeigezogen werden, so dass momentane Belichtung stattfindet; jedoch kann der Schieber mittelst einer Sperrvorrichtung auch beliebig lange offen erhalten werden. *L* und *M* gestatten die Verschiebung des Spaltschlittenfernrohres und die Änderung der Neigung desselben zu den Prismen. Innerhalb des Messingkörpers befinden sich drei Prismen. *N* enthält die Vergleichscala; *F* ist das photographische Objectiv; *H* die Holzcamera. Bei *R* wird die Cassette mit der empfindlichen Platte eingeführt; auf der in einer solchen Cassette befindlichen Platte von 12 und 16 Ctm. Seitenlänge können durch Verschiebung drei Spectren hintereinander aufgenommen werden. *SS* sind Blenden (Schieber aus geschwärztem Messing), welche bestimmt sind, das blaue oder rothe Ende des Spectrums nach Bedarf abzuschneiden. Das ganze Instrument ist mittelst der Gewichte *TT* ausbalancirt und kann mittelst der Schrauben *U* und *V* ohne Erschütterung nach der Sonne gedreht werden. Die Anwendung eines Heliostaten, welcher immer Änderungen in der Qualität des Sonnenlichtes bewirkt,<sup>1</sup> ist dadurch umgangen.

Die Länge des Spectrums, welches dieser Apparat gibt, beträgt von der Fraunhofer'schen Linie *A* bis *N* 12 Ctm.; über *N* hinaus konnte das Ultraviolett nicht mehr gut photographirt werden, weil die Absorption der Strahlen, deren Wellenlänge unter 350 Mm. liegt, zu gross war. Die Linien des Spectrums sind sehr scharf und gut definirt. Die Dauer der Belichtung schwankt natürlich bedeutend mit der Empfindlichkeit der Präparate. Auf Bromsilbergelatineplatten wurde gegen das directe Sonnenlicht und eine Spaltöffnung von 0.04 Mm. „momentan“ (d. i. circa  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{20}$  Secunde) bis 1 Secunde belichtet; mit Eosin-farben gefärbte Platten brauchten eine 2- bis 4mal, mit Cyanin

<sup>2</sup> Silberspiegel reflectiren nur die weniger brechbaren Strahlen, löschen aber die ultravioletten aus; Platin gibt dagegen in Schichten, welche noch vollkommen durchsichtig sind, einen ausgezeichneten Spiegel für Ultraviolett (De Chardonnet, Cornu).



eine etwas längere, mit Jodgrün, Methylviolett etc. gefärbte Platten sogar eine 10 bis 160mal längere Belichtung, sobald die Lichtwirkung im rothen (resp. gelben) Theile hervortreten sollte.<sup>1</sup>

Richtet man den Spectralapparat auf den blauen Himmel oder Wolken, so erhält man niemals so scharfe Linien als im Sonnenlicht; sehr gute optische Sensibilisatoren äussern zwar dann auch noch ganz deutlich ihre Wirkung (z. B. Eosin), schwache (z. B. die meisten grünen Farbstoffe) aber zeigen häufig so geringe Wirkung, dass man dieselbe leicht übersehen kann.

Der kleine Spectrograph war mit einigen Änderungen nach H. W. Vogel's Angaben<sup>2</sup> construirt; es ist ein Spectroskop à vision directe vor eine Camera befestigt und das Spectrumbild wird (ohne Hilfe eines photographischen Objectives) auf der nassen Scheibe entworfen.

In Fig. 5 ist mein kleiner Spectrograph (von Dr. Steinheil) abgebildet. Vor dem

<sup>1</sup> Z. B. brauchen Eosinplatten 1 bis 5 Secunden Exposition, Jodgrünplatten 1 bis 3 Minuten.

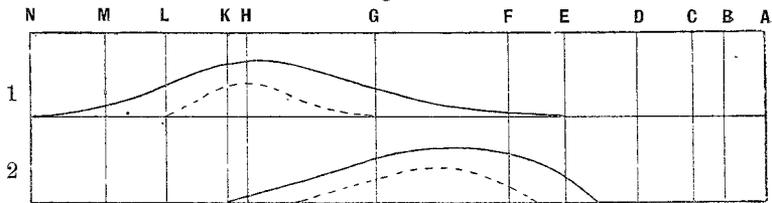
<sup>2</sup> Die genaue Beschreibung s. Eder's „Ausführliches Handbuch der Photographie“. Halle 1884, Bd. 1, S. 42; ferner Schellen, „Spectralanalyse“ 1883, S. 440.

Spalt *B* ist eine Cylinder-Sammellinse *A* angebracht, welche das Licht auf den Spalt concentrirt. Das Objectiv *C* des Spaltschlitten-Fernrohres hat 81 Mm. Brennweite. Der Prismensatz à vision directe besteht aus 3 Crownglasprismen *D'* von  $100^{\circ} 20' 0''$  brechendem Winkel<sup>1</sup> und 2 Flintglasprismen *D* von  $105^{\circ} 0' 0''$  brechendem Winkel<sup>2</sup>; die Zerstreuung von *D—F* ist gleich  $4^{\circ} 6' 40''$ , also für das ganze Spectrum *A—H* circa  $15^{\circ}$ . Das Spectrum wird in der Camera *F* photographirt: bei *G* befindet sich die empfindliche Platte, welche in einer Schiebercassette fünfmal verschoben werden kann. Die Schraube *E* ermöglicht das Verschieben des Spectroskopes zum Scharfeinstellen der Linien.

Ein solches Instrument gibt fast gar kein Spectrum von Ultraviolett, sondern wenig über *H* hinaus; es ist leichter zu handhaben als der grosse Spectrograph, gibt aber weniger klare Spectra.

Der Einfluss beider Instrumente auf die Vertheilung der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums ist ein sehr bedeutender. Die im Spectroskop à vision directe combinirten Crown-Flintglasprismen schwächen schon das sichtbare Violett sehr, wie aus Fig. 2 hervorgeht; dadurch sinkt die Wirkung des damit erhaltenen Sonnenspectrums auf Bromsilber- und Chlorsilber-

Fig. 6.



Curve 1. Spectrumbild auf Chlorsilbergelatine mit dem grossen Spectrographen. — Curve 2. Dasselbe mit dem kleinen Spectrographen à vision directe.

Gelatineemulsion an Violett auffallend. Am stärksten tritt dies bei Chlorsilbergelatine (mit Eisencitrat-Entwickler) hervor, welche

1 Das Brechungsvermögen des Flintglases der Prismen ist für

$$n_D = 1.6533$$

$$n_F = 1.6669.$$

2 Das Brechungsvermögen des Crownglases der Prismen ist für

$$n_D = 1.5107$$

$$n_F = 1.5168.$$

im grossen Spectrographen mit Flintglasprismen das Maximum der Wirkung bei *H* am Beginne des Ultraviolett zeigt (Fig. 6 Curve 1; die punktirte Linie deutet das Resultat bei kürzerer Belichtung an), während im kleinen Spectrographen (à vision directe) das Maximum zwischen *G* und *F* liegt (Fig. 6, Curve 2). Die Verschiedenheit der beiden Curven, wie sie Fig. 6 zeigt, sind so gross, dass man kaum glaubt dasselbe Silbersalz vor sich zu haben.

In meinem grossen Spectralappara verschiebt sich sogar das Maximum der Wirkung in bemerkbarer Weise, je nachdem das äussere Violett oder Blaugrün in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht wird. Es ist somit die Beurtheilung verschiedener Modificationen des Brom- und Chlorsilbers nach dem Maximum der Empfindlichkeit eine unsichere und nur von relativem Werth.<sup>1</sup>

Um so auffallender ist es, dass die Maxima der sensibilisirenden Wirkung von Farbstoffen im Roth, Gelb und Grün so energisch auftreten, dass sie (soweit meine Beobachtungen reichen) in jedem Apparat an derselben Stelle auftreten, allerdings je nach der Lichtvertheilung mehr oder weniger intensiv.

Meine nachstehenden Versuche wurden mit dem grossen Steinheil'schen Spectrographen ausgeführt und sind somit sämmtlich untereinander vergleichbar.

#### A. Bromsilber in Form von Gelatineemulsion.

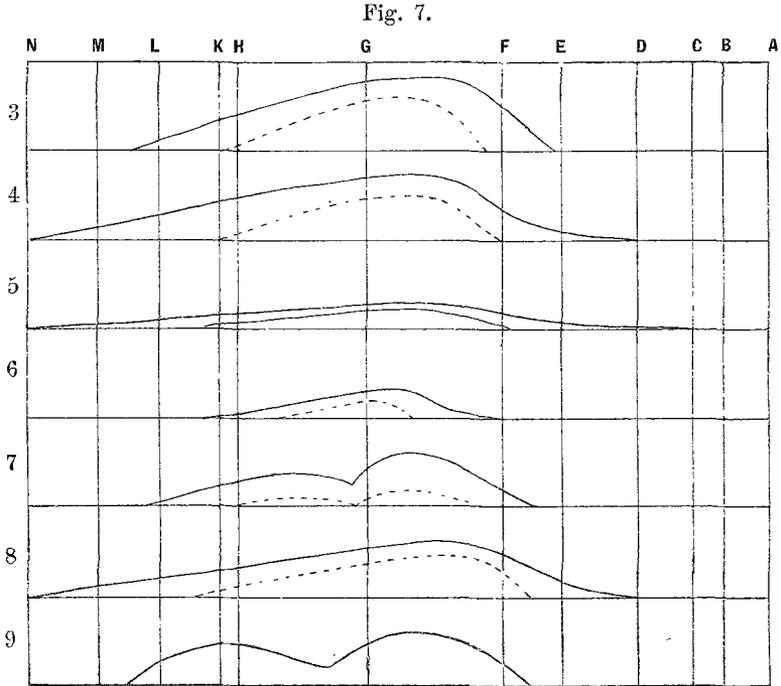
Mischt man Silbernitratlösung mit überschüssigem Bromammonium bei Gegenwart von Gelatine (in rothem Licht), so bildet sich „feinzertheiltes pulveriges Bromsilber“, welches in der Durchsicht roth erscheint. Mit dieser Emulsion<sup>3</sup> überzogene und

<sup>1</sup> Z. B. die Eintheilung des Bromsilbers nach Prof. H. W. Vogel in blauempfindliches und indigoempfindliches (Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1881, Bd. 14, S. 1024), welche übrigens aus den Arbeiten Abney's nicht hervorgeht (Proced. Royal. Soc. 1881, S. 217; Photographic News. 1882).

<sup>2</sup> S, meine Abhandlung „Photochemie des Bromsilbers“ (LXXXI. Bd. der Sitzb. der Wiener Akad. der Wissensch. II. Abth. Aprilheft 1880; auch Monatshefte für Chemie 1880).

<sup>3</sup> Folgender Vorgang zur Herstellung solcher Emulsion erweist sich als praktisch: 30 Grm. Silbernitrat wurden in 250 CC. Wasser gelöst und soviel Ammoniak zugesetzt, bis der Anfangs entstandene Niederschlag sich wieder klar auflöst. Andererseits werden 20 Grm. Bromammonium und 30

getrocknete Platten zeigen nach kurzer Exposition an das Sonnenspectrum und Entwicklung mit Eisenoxalat<sup>1</sup> oder alkalischem



3—5. Spectrumbild auf verschiedenen Modificationen des Bromsilbers. — 6 auf Jodsilbergelatine. — 7 auf gemischter Jodsilbergelatine+Bromsilbergelatine. — 8 auf zusammendigerirtem Jodbromsilber. — 9 auf gemischtem Jodsilber+Chlorsilbergelatine.

bis 45 Grm. Gelatine („harte Gelatine für Emulsionen“ von der Gelatinefabrik in Winterthur) in der Wärme gelöst und hierauf beide Lösungen bei 30 bis 35° C. gemischt, indem man die Silberlösung in kleinen Portionen in die Bromsalzlösung einträgt und heftig schüttelt. Die Emulsion wird dann in eine flache Schale (welche in kaltem Wasser steht) gegossen, nach dem Erstarren in kleine Stücke zerschnitten und mit Wasser gewaschen. — Weitere Handgriffe und Details s. Eder's „Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilbergelatine“. Wien 1881, sowie dessen Ausführliches Handbuch der Photographie (8. Heft: „Die Photographie mit Bromsilbergelatine“).

<sup>1</sup> 1 Vol. kalt gesättigte Eisenvitriollösung, 4 Vol. kalt gesättigte neutrale Kaliumoxalatlösung. (Nähere Angaben s. Eder's Photogr. mit Bromsilbergelatine a. a. O.)

Pyrogallol<sup>1</sup> eine Wirkung von Violett bis Blaugrün (*H* bis nahe zu *F*) mit dem Maximum der Wirkung von  $G \frac{1}{3} F^2$ . Bei längerer Belichtung schreitet die Wirkung beiderseits (bis *M* und *E*) vor. Die Curve 3, Fig. 7 gibt ein Bild von den Intensitätsverhältnissen der Wirkung des Spectrums, bezogen auf die Fraunhofer'schen Linien (die punktirte Linie die Schwärzung nach kurzer, die voll ausgezogene nach langer Belichtung).

Digerirt man die oben erwähnte ammoniakalische Emulsion bei 30 bis 40° C. durch eine halbe Stunde, oder kocht sie, falls man das Ammoniak wegliess und die Reaction sauer war, eine halbe Stunde, so geht das Bromsilber in die „feinzertheilte-körnige Modification“ über; das Korn des Bromsilbers vergrössert sich hiebei, lässt in dünner Schicht blaues Licht durch und die Gesamtempfindlichkeit gegen weisses Licht steigt, was in meiner früheren Abhandlung a. a. O. beschrieben wurde. Zugleich rückt die Empfindlichkeit gegen Violett und Grün im Spectrum vor; das Maximum der Empfindlichkeit geht etwas weiter gegen *F*. ( $G \frac{1}{2} F$ ). Die Wirkung erscheint aber zwischen *G* und *F* nicht mehr so intensiv; die Curve der Spectralwirkung verflacht sich und erstreckt sich bei längerer Exposition einerseits bis *N* anderseits bis *D* und darüber hinaus (Curve 4 mit kurzer und längerer Exposition.)

---

<sup>1</sup> Als guter Entwickler ist der Glycerin-Pyrogallol-Entwickler zu empfehlen: Man bereitet zwei Vorrathslösungen: *A*. 10 Grm. Pyrogallol, 10 Grm. Glycerin werden in 100 CC. starken Alkohol gelöst; die Mischung hält sich einige Monate. *B*. 20 CC. Ammoniak ( $d = 0.91$ ), 10 Grm. Glycerin 6 Grm. Bromammonium und 100 CC. Wasser werden gemischt. Unmittelbar vor dem Gebrauche mischt man 100 CC. Wasser, 3 bis 4 CC. der Lösung *A*, 3 bis 4 CC. der Lösung *B*. Wünscht man mehr Klarheit und Contraste, so kann man noch 1 CC. Bromammonium (1:10) zusetzen; die Intensität des Bildes steigt, wenn man in obiger Vorschrift nur die Hälfte Wasser nimmt.

Sehr gut entspricht auch der Potaschen-Entwickler: *A*. 90 Grm. reines Kaliumcarbonat und 25 Grm. neutrales Natriumsulfit werden in 200 CC. Wasser gelöst; *B*. 12 Grm. Pyrogallol, 1 Grm. Citronensäure, 25 Grm. Natriumsulfit werden in 100 CC. Wasser gelöst. Vor dem Gebrauche mischt man 100 CC. Wasser, 2 bis 3 CC. der Lösung *A* und 2 bis 3 CC. der Lösung *B*. — Vor dem Fixiren ist es zweckmässig, die Platten in concentrirter Alaunlösung einige Minuten zu baden, wodurch die gelbliche Färbung der Matrizen verschwindet.

<sup>2</sup> Das heisst ein Drittel der Distanz von *G* nach *F*.

Bei einer 3 bis 10mal längeren Digestion als zur Erzielung des erwähnten Resultates nothwendig ist, nähert sich das Bromsilber der Zersetzung; zugleich ändert sich die Curve der Spectralwirkung. Sie verflacht sich immer mehr, liefert kein scharf erkennbares Maximum<sup>1</sup>; dem photographischen Bilde mangelt die Intensität. Es steigt die Empfindlichkeit gegen weisses Licht, sowie gegen die weniger brechbaren Strahlen (Curve 5).

Curve 5 entsteht bei längerer Digestion der soeben erwähnten Emulsion, aber noch sicherer, wenn man den Gelatinegehalt der Flüssigkeit während der Digestion sehr vermindert, z. B. auf  $\frac{1}{2}$  Proc. von der Flüssigkeit. Dazu kann die in der vorigen Note gegebene Emulsionsvorschrift benützt werden, indem man während der  $\frac{1}{2}$  oder  $\frac{3}{4}$  stündigen Digestion nur 2 Grm. Gelatine nimmt und den Rest erst nachher (unmittelbar vor dem Erstarren) zusetzt. Ähnliche Resultate liefert auch die unter dem Namen „Henderson's kalte Emulsion“ bekannte Darstellungsmethode.<sup>2</sup> Die Gesammtempfindlichkeit solcher Emulsionen ist sehr gross, die Wiedergabe der Details in den schwach erleuchteten Stellen gut, dagegen verschwimmen die hellen Lichter; bei der Photographie von Metallspectren wird sie indessen gute Dienste leisten.

---

<sup>1</sup> Photometrische Versuche in einem Scalenphotometer (s. Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie. 1883. Bd. I, S. 183) zeigen, dass solche Bromsilbergelatineschichten schon nach sehr kurzer Belichtung ein photographisches entwicklungsfähiges Bild geben, jedoch steigt die Intensität des Bildes nicht proportional mit der Lichtwirkung, sondern erreicht bald ein Maximum, welches bei stärkerer Lichtwirkung nicht überschritten werden kann. Es mangelt deshalb solchen Bildern die Plastik in den hell erleuchteten Partien.

<sup>2</sup> Man löst 1 Grm. Gelatine, 2 Grm. kohlensaures Ammoniak, 15 Grm. Bromammonium, 0.2 Grm. Jodkalium in 50 CC. Wasser in der Wärme auf und setzt dann 5 CC. Ammoniak ( $d = 0.91$ ) und 140 Ctm. Alkohol zu. Hierauf wird eine Lösung von 20 Grm. Silbernitrat in 100 CC. Wasser unter Schütteln allmähig eingetragen und 10 bis 12 Stunden (unter öfteren Schütteln bei gewöhnlicher Zimmertemperatur in einem finstern Raum stehen gelassen. Dann werden 30 Grm. harte Gelatine durch eine halbe Stunde im Wasserquellen gelassen, geschmolzen, zur Emulsion gegeben und das Gemisch in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Liter Alkohol gegossen, worin sich die Bromsilbergelatine unlöslich ausscheidet. Man zerkleinert sie, wäscht 24 bis 48 Stunden in fließendem Wasser, oder noch länger in stehendem Wasser, und verwendet sie zum Überziehen von Platten.

Nach längeren Versuchen gelang es mir, mit Sicherheit diese Wirkungscurven durch geänderte Darstellungsweisen der Emulsion zu erzielen.

Curve 3 tritt am sichersten auf, wenn das Bromsilber in dicker Flüssigkeit (bei Gegenwart von viel Gelatine z. B. 5 Pere. von der Flüssigkeit) und etwas Ammoniak nur kurz digerirt wird (Vorschrift s. o.).

Curve 4 ergibt sich aus 3 bei längerer Digestion. Die meisten Gelatineemulsion-Trockenplatten des Handels, welche in der praktischen Photographie verwendet werden, geben ähnliche Spectrumbilder. Emulsionen, welche solche Curven geben, eignen sich im Allgemeinen am besten zu Spectraluntersuchungen, wie die vorliegenden. Deshalb sei hier meine erprobte Methode mitgetheilt.<sup>1</sup>

Diese Fälle zeigen deutlich, dass sich das spectrale Verhalten des Bromsilbers mit seiner molecularen Structur ändert, je nachdem es aus dick- oder dünnflüssigen Lösungen gefällt ist.

#### B. Jodsilber in Form von Gelatineemulsion

mit überschüssigem Jodkalium gefällt, ist viele hundert Mal weniger lichtempfindlich als Bromsilber. Bei sehr langer Belichtung erhält man nach dem Hervorrufen mit alkalischen Pyrogallol ein schwaches Bild bei *G*, welches sich noch bei längerer Belichtung bis gegen *H* und gegen *F* ausdehnt und ein Maximum bei  $G \frac{1}{3} F$  oder  $G \frac{1}{2} F$  hat (Curve 6).

<sup>1</sup> 30 Grm. Silbernitrat werden in 250 CC. Wasser gelöst und soviel Ammoniak zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. Andererseits löst man 20 bis 22 Grm. Bromammonium, 0.2 bis 0.3 Grm. Jodkalium und 40 Grm. harte Winterthur-Gelatine in 250 CC. warmem Wasser. Man giesst unter Schütteln allmählig die Silberlösung in die Gelatinelösung, wobei die Temperatur beider Lösungen 30° C. nicht übersteigen soll, digerirt eine halbe Stunde, giesst in eine flache Schale und lässt völlig erstarren. Nach 6 bis 12 Stunden wird zerkleinert, 10 Stunden in fließendem Wasser gewaschen und dann werden die Glasplatten mit der geschmolzenen Emulsion überzogen. Legt man die gewaschene Emulsion in viel Alkohol, so wird sie entwässert und hält sich im Finstern monatelang. — Der geringe Jodgehalt macht die Bilder klarer und verhindert das Zusammenwachsen der Spectrallinien, ohne sonst schädlich zu wirken. Bei ersten Versuchen über die Wirkung von Farbstoffen ist indessen das Arbeiten mit reiner Bromemulsion gerathen, um das Resultat nicht zu verwirren.

Wird fertige gewaschene Bromsilbergelatine mit 10 bis 50 Proc. gewaschener Jodsilbergelatine gemischt, so sinkt die Empfindlichkeit des Gemisches um etwas gegen weisses Licht und die Intensität des Bildes vermindert sich meistens stark, dagegen wächst die Klarheit und die Platten neigen weniger zur Bildung von Lichthöfen. Im Spectrum erscheinen dann zwei Maxima: Eines zwischen *G* und *H*, worauf ein Minimum folgt,<sup>1</sup> und ein anderes Maximum (meistens stärkeres) zwischen *G* und *F*, welch' letzteres durch das Jodsilber bewirkt wird. Dadurch wird eine aus Jodsilber- und Bromsilbergelatine gemischte Emulsion quantitativ empfindlicher im Blau als reine gereifte Bromsilbergelatine, deren Spectrumbild in Curve 4 und 5 repräsentirt wird. Curve 7 (Fig. 7) kommt dem fertigen gemischten Jodsilber + Bromsilber in Form von Gelatineemulsion zu; die Ausdehnung der Curve nach Ultraviolett und Grün liegt gewöhnlich zwischen Curve 3 und 4.

Während dieses von Abney gefundene Verhalten von gemischtem Jodsilber und Bromsilber übereinstimmend anerkannt wurde und auch bei meinen Versuchen, wie erwähnt, deutlich zum Vorschein kam, blieb die Frage zu entscheiden, ob bei langer Digestion solcher Emulsion diese beiden Maxima aufrecht erhalten bleiben oder in einander übergehen, wie Schumann angegeben hatte, was von anderer Seite angezweifelt wurde.

Bei meinen Versuchen gingen thatsächlich die getrennten Maxima von Brom + Jodsilber bei  $\frac{1}{2}$  bis 1stündigem Erwärmen in ein einziges über, desgleichen, wenn Silbernitrat zu einem Gemische von Jodkalium und Bromkalium gegeben wurde, so dass die Fällung und nachfolgende Digestion von Jod- und Bromsilber gleichzeitig erfolgte. Die Empfindlichkeit einer solchen Emulsion gegen die weniger brechbaren Strahlen war grösser als die von reiner Bromsilberemulsion und das Maximum der Wirkung war etwas gegen *F* vorgeschoben. Die Curve 8 zeigt das Verhalten von Jodbromsilber. Am günstigsten wirkte ein Gemisch von 1 Mol. Jodsilber auf 8 bis 20 Mol. Bromsilber. Wenn auch die jodsilberreicheren Emulsionen empfindlicher gegen Grün sind, so geben doch die jodsilberärmeren kräftigere

<sup>1</sup> Dieses Minimum tritt auch auf, wenn man zu reiner Bromsilbergelatine etwas Jodkalium hinzufügt und damit Platten übergiesst, ohne lange zu digeriren, wie auch Schumann fand.

hübschere Bilder, z. B. sobald das Bromsilber 5 Proc. Jodsilber enthält.

Das photographische Verhalten von Jodbromsilberemulsionen drängt die Vermuthung auf, dass sich eine Art Doppelverbindung von Jod- und Bromsilber bildet, was nicht unmöglich erscheint, da ja auch ein Gemisch von Chlor und Jodsilber zu gleichen Mol. eine auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt (nach Kohlrausch<sup>1</sup> ist der Schmelzpunkt von Chlorjodsilber 260°), im Vergleich zu Jodsilber (Schmelzpunkt 540°) und Chlorsilber (Schmelzpunkt 485°). Es deutet also nicht nur das Verhalten gegen Licht, sondern auch gegen Wärme auf eine Wechselwirkung der Haloürdsalze des Silbers hin. Auch das krystallisirte Bromchlorsilber, welches mineralogisch als Embolit vorkommt, wäre hier in Betracht zu ziehen.

### C. Chlorsilber in Form von Gelatineemulsion

(mit Ferrocitratentwickler oder Ferrooxalat und Bromkalium entwickelt) ist weniger empfindlich gegen weisses Licht als Bromsilber. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt weiter gegen Violett, resp. Ultraviolett, als bei Jod- und Bromsilber. Fig. 6, Curve 1 zeigt das Spectrumbild auf Chlorsilbergelatine im grossen Steinheil'schen Spectrographen. Das Maximum liegt an der Grenze des sichtbaren Violett und des Ultraviolett bei *KH*; die Wirkung reicht bis *N* und *F* (bei kurzer Belichtung nur bis *L* und *G*). Chlorsilber- und 10 bis 30 Proc. Jodsilber-Gelatineemulsion geben zwei getrennt erkennbare Maxima: Eines bei *H* (dem Chlorsilber angehörig), das andere bei  $G \frac{1}{3} F$  (dem Jodsilber angehörig), wie Curve 9 (Fig. 7) zeigt. Beim Digeriren oder Kochen solcher Emulsion gleichen sich die beiden Maxima ähnlich wie beim Jodbromsilber aus, allerdings schwieriger und nicht in allen Fällen. Chlorjodemulsion verträgt stärkere Entwickler ohne verschleierte Bilder zu geben, als Chlorsilberemulsion und die Lichtempfindlichkeit nähert sich mehr jener des Bromsilbers, ohne das letztere zu erreichen.

<sup>1</sup> Annal. Physik. Chemie 1882, Bd. 253, pag. 642.

### Einwirkung von Farbstoffen als optische Sensibilisatoren auf Bromsilbergelatine bezüglich der Steigerung der Lichtempfindlichkeit gegenüber grünen, gelben und rothen Strahlen.

Obwohl Bromsilber bei langer Belichtung eine Wirkung in Spectralgelb und darüber hinaus zeigt, ist sie doch so gering, dass die damit erhaltenen Bilder dünn und verschwommen sind. Prof. H. W. Vogel entdeckte im Jahre 1873 die Thatsache, dass beigemengte Farbstoffe das Bromsilbercollodion für grüne, gelbe und rothe Lichtstrahlen empfindlich machen (sensibilisiren), wenn sie selbe absorbiren.<sup>1</sup> Das Verhalten von Brom-, Chlor- und Jodsilber in Collodion gegen solche „optische Sensibilisatoren“, wurde von ihm, sowie Waterhouse, Becquerel u. A. weiter verfolgt<sup>2</sup> und von Ducos du Hauron<sup>3</sup> und Cros<sup>4</sup> praktisch verwerthet.

Mittlerweile erlitt die Photographie durch Einführung des Bromsilbergelatineverfahrens eine völlige Umwälzung. Es mussten neue Darstellungs- und Entwicklungsmethoden gefunden werden und die „optischen Sensibilisatoren“, mit denen man Bromsilbergelatine färbte, erwiesen sich anfangs von so zweifelhafter Wirkung, dass Prof. Vogel die Trägheit der Bromsilbergelatine gegen optische Sensibilisatoren als Merkmal dieser „Modification“ des Bromsilbers ansah<sup>5</sup>, obschon ihm die schwache sensibilisirende Wirkung z. B. von Anilinroth bekannt war. Da traten die Firma Attout (genannt Tailfer) und Clayton mit einem französischen Patente hervor (Brevet 152645 vom 13. December 1882, resp. 29. März 1883), nach welchem Bromsilbergelatine durch Eosin stark gelbempfindlich gemacht wird; sie nannten

<sup>1</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1873, pag. 1305 u. ff. Jahrgänge Photographische Mittheilungen, Bd. 9, S. 236 u. ff.

<sup>2</sup> Eine vollständige Übersicht, s. Eder's Ausführliches Handbuch der Photographie 1884, Bd. I, pag. 50 und Bd. II, pag. 14.

<sup>3</sup> Photogr. Correspond., Bd. 16, pag. 193 u. 229. Auch Eder's Handb. d. Photogr. 7. Heft.

<sup>4</sup> Photogr. Correspond., Bd. 16; pag. 107. Auch Eder's Handb. d. Photogr. 7. Heft.

<sup>5</sup> Photographic. News. 1883. pag. 426.

diese Platten „isochromatisch“<sup>1</sup> und verwendeten sie zum Photographiren von farbigen Geweben etc.

Die günstige Wirkung von Eosin bestätigte später Schumann, und Prof. Vogel brachte Platten, welche mit einem nicht näher bekannten und nicht am Markte vorkommenden Farbstoff „Azalin“ gefärbt sind, in den Handel.

Ich griff diese Sache auf und unterzog über 140 Farbstoffe der Untersuchung auf ihre sensibilisirende Wirkung, und zwar in theoretischer und praktischer Hinsicht.

Über die Art, Bromsilbergelatine zu färben.

Dies kann in zweifacher Weise geschehen: entweder durch Zusetzen von Farbstoff zur flüssigen Emulsion oder Baden der fertigen trockenen Platte in der wässerigen oder auch alkoholischen Lösung.

Quantität des zugesetzten Farbstoffes.

Die richtige Concentration des Farbstoffes ist das erste Erforderniss des Gelingens, was ich als bekannt voraussetze. Zuviel drückt die Gesamtempfindlichkeit herab, indem allzu dicke Farbstoffschichten über dem Bromsilber den Zutritt des Lichtes zu sehr hemmen; oft verwischen sich dann die Maximalwirkungen. Zu wenig Farbstoff lässt die Wirkung des optischen Sensibilisators zu sehr hinter die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers zurücktreten.

Die beste Concentration ist bei verschiedenen Farbstoffen verschieden. Man versuche am besten zuerst einen Zusatz von 2 bis 4 Mg. pro 100 CC. Emulsion oder dieselbe Menge gelöst in Wasser, welche Lösung man dann als Bad für die getrockneten Platten (durch 2 bis 5 Minuten) anwendet. Farbstoffe von starkem Tingirungsvermögen muss man verdünnter, andere zehnmal concentrirter anwenden. Von Eosin genügt z. B. schon  $\frac{1}{10000}$  Procent, um die Emulsion bemerklich im Gelbgrün mit dem charakteristischen Streifen zu sensibilisiren, obschon das Auge keine röthliche Färbung wahrnimmt. Der Farbstoff kann aus solchen Gelatine-Emulsionen durch viele Stunden hindurch scheinbar ganz ausgewaschen werden und trotzdem ist seine sensibilisirende Wirkung im Spectrographen deutlich nachweisbar.

<sup>1</sup> Photogr. Correspond. 1884. pag. 63.

**Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilbergelatine.**

Von der grossen Anzahl der untersuchten Farbstoffe erwies sich nur ein Theil als optische Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine. Bei der Wirkung derselben muss man unterscheiden:

1. Den Einfluss auf die Gesamtempfindlichkeit der gefärbten Bromsilbergelatineplatte. Oft wird nämlich die Lichtempfindlichkeit für den blauen und violetten Theil des Spectrums herabgedrückt, so dass sie nur z. B. ein Zehntel der ursprünglichen besitzt (die meisten der von mir untersuchten violetten und grünen und viele andere Farbstoffe zeigen diese Eigenschaft).

2. Den Einfluss auf die relative Empfindlichkeit für Gelb, Orange etc. Unabhängig davon, ob die Empfindlichkeit der gefärbten Bromsilbergelatine für den blauen Theil des Spectrums sinkt oder nicht, steigt dieselbe oft in Folge der Wirkung des Farbstoffes für Gelb, Orange etc. Z. B. sinkt bei Bromsilbergelatineplatten durch den Zusatz von Rose bengal die Empfindlichkeit für Blau auf  $\frac{1}{3}$  oder  $\frac{1}{6}$ , während die Empfindlichkeit für Gelbgrün (in der Nähe der Linie *D*) viel grösser wird als bei ungefärbten Platten (Vergl. auch beim Cyanin.). Hier sinkt die Gesamtempfindlichkeit und steigt die relative Gelbgrün-Empfindlichkeit; so dass solche gefärbte Platten z. B. drei- bis sechsmal länger belichtet werden müssen, um ein photographisches Bild im Tageslicht zu geben, wobei dann allerdings gelbgrüne Pigmente kräftiger, blaue dagegen gleich kräftig wie bei ungefärbten erschienen sind.

Soll eine photographische Platte die Farben mit demselben Helligkeitseffect reproduciren, wie sie dem menschlichen Auge erscheint, so soll das Orange (bei *C*) und Hellblau (bei *F*) im Spectrum ungefähr gleich wirken, Gelb (bei *D*) achtmal und Gelbgrün (bei *D*) ungefähr zehnmal, Grün (bei *E*) etwa dreimal stärker als Hellblau wirken, Violett aber nur den zehnten Theil der Wirkung des letzteren haben. Bis jetzt ist kein Verfahren beschrieben worden, welches diesen Anforderungen entspricht; wohl aber gelingt es durch Einschalten von gelben Gläsern das Blau soweit abzuschwächen, dass dann auf

gefärbten Bromsilberplatten<sup>1</sup> das Gelbgrün viel kräftiger als Blau und Violett auf der Platte erscheint, wie dies z. B. Curve 17 (Eosinplatten belichtet durch gelbes Glas) zeigt. Hier fehlt jedoch noch die Wirkung im Roth oder Orange. Für solche Platten, welche durch optische oder chemische Hilfsmittel alle Farben mit demselben Helligkeitseffect (Helligkeitwerth), welchen diese für das Auge haben, photographisch wiedergeben, schlage ich den Namen „orthochromatische Platten“ vor. Bekanntlich geben die jetzt gebräuchlichen photographischen Platten das Orange und Gelb viel dunkler (fast schwarz) als das Dunkelblau und Violett, welche fast wie Weiss wirken.

Hofmann's Violett, sowie verschiedene Handelssorten dieser Farbe, wie Dahlia, Primula, Jodviolett<sup>2</sup>, bewirken eine gesteigerte Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Orange, Gelb und Grün, sowohl bei den in Wasser als in Alkohol löslichen Sorten. Die Gesamttempfindlichkeit sinkt, die gesteigerte Orangeempfindlichkeit hat das Maximum zwischen *D* und *C* (etwas näher zu *D*). Bei kurzer Belichtung tritt dieses Maximum in der Lage von Curve 10 auf; bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung bis über *C* gegen Roth und ist durch das Grün — mit einem Minimum zwischen *D* und *E* — zu verfolgen. Sehr ähnlich wirkt auch das Methylviolett, Violett de Paris und namentlich das Benzylrosanilinviolett (Methylviolett 6 *B*), Gentianaviolett *B*, Gentianaviolett *BR*, sowie das Säureviolett. Die Steigerung der Empfindlichkeit im Orange erfolgt bei allen diesen Farbstoffen an ziemlich derselben Stelle; nur tritt mitunter das Maximum steil und kräftig hervor (Curve 10), in anderen Fällen (bei geänderter Concentration und längerer Belichtung) verläuft aber die Curve der Wirkung allmählig zu einem schwachen Maximum zwischen *D* und *C* anwachsend, sehr flach im Orange bis gegen Roth bei *B*. Die Intensität der Wirkung im

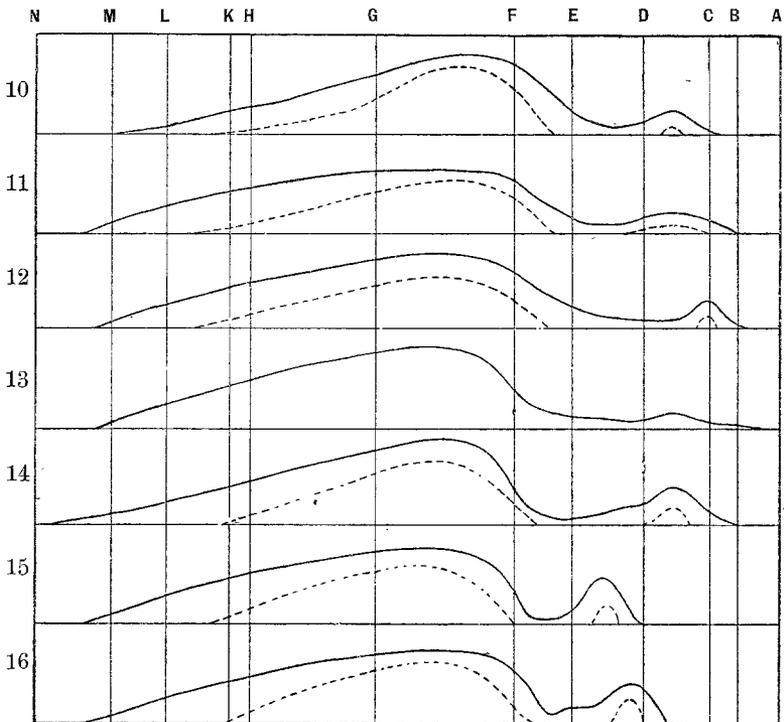
<sup>1</sup> Die Gelb- und Rothempfindlichkeit gewöhnlicher ungefärbter Bromsilbergelatine ist so gering, dass man trotz vorgeschobener gelber Gläser ein Gemälde nicht correct im richtigen Helligkeitwerth der Pigmente photographiren kann.

<sup>2</sup> Als Bad in 30—40procentigen Alkohol angewendet; ebenso die anderen „alkohollöslichen“ Violette.

Blau auf derartig gefärbte Bromsilbergelatine ist grösser als im Orange.

Von den grünen Farbstoffen: Säuregrün, Bittermandelölgrün (in den Handelssorten Solidgrün, Malachitgrün, Neugrün, Benzalgrün), ferner Äthylgrün (Solidgrün *J*,

Fig. 8.



10. und 11. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Methylviolett, Violett de Paris, Benzylrosanilinviolett, Jodviolett, Dahlia, Gentianaviolett, Säureviolett. — 12. Dasselbe mit Säuregrün, Solidgrün, Methylgrün, Brillantgrün. — 13. Mit Jodgrün. — 14. Mit Cyanin. — 15. Mit Brom-Eosin. — 16. Mit Rose bengal + Ammoniak.

Brillautgrün) und Methylgrün zeigen ziemlich übereinstimmend das Maximum der Rothempfindlichkeit bei *C*. Bei kurzer Belichtung beschränkt sich die Wirkung der wenig brechbaren Strahlen auf dieses mehr oder weniger deutlich ausgedrückte Maximum (Curve 12); bei längerer Belichtung aber ist

eine Wirkung bis gegen *B* im Roth bemerkbar, sowie im schwachen Grade über Gelb und Grün; dagegen entsteht ein viel kräftigeres Bild im Blau bis Ultraviolett. Diese Sensibilisierung der genannten grünen Farbstoffe für Roth ist nur bei starkem directen Sonnenlichte und richtig gewählter Concentration nachweisbar; sie ist also nicht immer mit Sicherheit zu erkennen. Dasselbe gilt von Aldehydgrün und Chlorophyll<sup>1</sup>, welches bei meinen Versuchen aber sehr selten eine bedeutende Rothempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bewirkte.

Jodgrün zeigte bei einer Sorte des Maximum der Wirkung zwischen *D* und *C* im Orange (Curve 13) und war gegen Roth bis nahe zu *A* empfindlich; bei anderen Sorten (welche weniger blaugrün erschienen) lag das Maximum weiter gegen *C* im Roth. Abgesehen von der verminderten Gesamtempfindlichkeit der mit Jodgrün gefärbten Platten zeigten dieselben von allen die beste Empfindlichkeit gegen das äussere Roth. Die Versuche gelangen bei bedeutender Verdünnung sowie auch bei grösserer Concentration.

Cyanin ist ein bei Bromsilbergelatine sehr guter Sensibilisator für Orange und Roth, wie ich gleichzeitig mit Schumann fand. Diess gilt in erster Linie vom Jodecyanin, das ist das gewöhnliche Cyanin (Chinolinjodecyanin<sup>2</sup>). Bei kurzer Exposition erhält man neben der kräftigen Blauwirkung auch eine weniger starke Wirkung zwischen *D* und *C* ( $D^{1/3} C$  bis  $D^{1/2} C$ ), während im Grün und Gelb nur wenig von einer Schwärzung bemerkbar ist (Curve 14). Bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung vom blauen Theil continuirlich bis nach *B* im Roth. Dabei tritt ein Minimum der Wirkung vor *E* auf ( $F^{2/3} E$ ); dann folgt ein schwaches nicht immer leicht erkennbares Maximum vor *D* ( $E^{3/4} D$ ) und das erwähnte stärkere bei  $D^{1/2} C$ . Die überwiegende Hauptwirkung erfolgt aber, falls man kein gelbes Glas vorschreibt, im Blau (Curve 14). Ganz ähnlich verhält sich Chlor-Cyanin, Sulfat-Cyanin und Nitrat-Cyanin, jedoch wirkt das Jod-Cyanin betreffs der Empfindlichkeit der damit gefärbten

---

<sup>1</sup> Chlorophyll sensibilisirt Bromsilbercollodion gut für Roth und Orange (Beequerel, Ives u. A. s. Eder's Handb. d. Photogr. 7. Heft).

<sup>2</sup> Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. 2, pag. 553.

Platten am günstigsten; bei allen vier Cyaninarten liegt das Maximum der Orangeempfindlichkeit an derselben Stelle. Die Gesamtempfindlichkeit der Cyaninplatten gegen weisses Licht ist geringer als die von ungefärbten Platten (vielleicht  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{5}$ ), die relative Orangeempfindlichkeit jedoch mehr als hundertmal grösser. Man muss beim Arbeiten damit stets gedämpftes dunkelrothes Licht anwenden und möglichst im Schatten arbeiten. Schumann empfiehlt, das rothe Licht durch braunes Papier zu dämpfen, was auch ich praktisch fand.

Mischt man den Cyanin, mit welchem man die Emulsion färbt, etwas Ammoniak bei, <sup>1</sup> so treten die Maxima der Wirkung kräftiger hervor.

Eosin und die von ihm abstammenden Eosinfarben sind sämmtlich sehr gute Sensibilisatoren für Grün, Gelbgrün und eventuell für Gelb. Mit diesen Farbstoffen ist die Wirkung der optischen Sensibilisatoren nicht schwer zu studiren und selbst bei zerstreutem Tageslichte nachzuweisen.

Brom-Eosin versuchte ich in den Handelssorten: Eosin gelbstichig oder Eosin J, Pyrosin J, Erythrosin gelblich. Alle gaben bei kurzer Belichtung neben dem gewöhnlichen Bromsilberspectrum ein Maximum der Farbstoffwirkung zwischen *E* und *D* ( $E\frac{1}{2}D$ ), während zwischen *E* und *F* keine Wirkung bemerkbar ist (Curve 15). Bei längerer Belichtung wächst das Maximum im Gelbgrün an, die Wirkung erstreckt sich steil abfallend bis *D*; anderseits fällt die Curve auch gegen *E* und erreicht zwischen *F* und *E* ( $E\frac{1}{2}F$ ) ein Minimum (Curve 15). Zusatz von Ammoniak in den oben angegebenen Mengen steigert die Wirkung im Gelbgrün; das Maximum tritt intensiver auf und die Wirkung ist auch rechts und links vom Maximum etwas stärker sichtbar. Zugleich tritt ein zweites schwaches Maximum der Farbstoffwirkung bei *E* — welches sonst kaum erkennbar ist — ein wenig deutlicher auf; es ist in Curve 15 angedeutet.

Die bläulichen Nuancen von Eosinfarben haben ein Absorptionsband weiter im Gelb. Dem entsprechend liegt auch das Band der optischen Sensibilisirung näher der Linie *D*. Dies gilt

---

<sup>1</sup> Gut ist auch ein Bad von 100 CC. Wasser, 2 CC. alkoholische Cyaninlösung (1 : 400) und ein wenig Ammoniak.

vom blaustichigem Eosin (Eosin *B*) und dem bläulichsten aller Eosine: Bengalrosa<sup>1</sup>, deren Wirkung ich zuerst im April 1884 in einer vorläufigen Mittheilung<sup>2</sup> bekannt machte. Das Spectrum mit bengal-rosahältiger Bromsilbergelatine zeigt Curve 16 mit kurzer und langer Belichtung.

Bei Gegenwart von Ammoniak tritt das Maximum bei *D* bedeutend kräftiger hervor; die Wirkung erstreckt sich dann — reichliche Belichtung vorausgesetzt — weiter gegen die weniger brechbaren Strahlen. Zwischen der Hauptwirkung im Blau und dem schwächeren Maximum bei *D* tritt noch ein weniger deutliches bei *E* auf, welches den Übergang der Wirkung im Gelb und Blau vermittelt.

Auch die anderen Eosinfarben erwiesen sich als optische Sensibilisatoren für Gelbgrün und Gelb, nämlich: Methyleosin (Methylerythrin), Äthyleosin, Phloxin (Kalisalzes des Tetrabrom-Dichlorfluorescein), Cyanosin (Methyläther des Phloxin), Aureosin (Chlorfluorescein) und Safrosin (Bromnitrofluorescein). Das Band der Sensibilisirung liegt zwischen jenem von Eosin und Rose bengal, je nach der Lage des Absorptionsstreifens. Die erzielbare Lichtempfindlichkeit ist jedoch nicht bei allen gleich, sondern z. B. bei Cyanosin und Phloxin kleiner als bei Eosin.

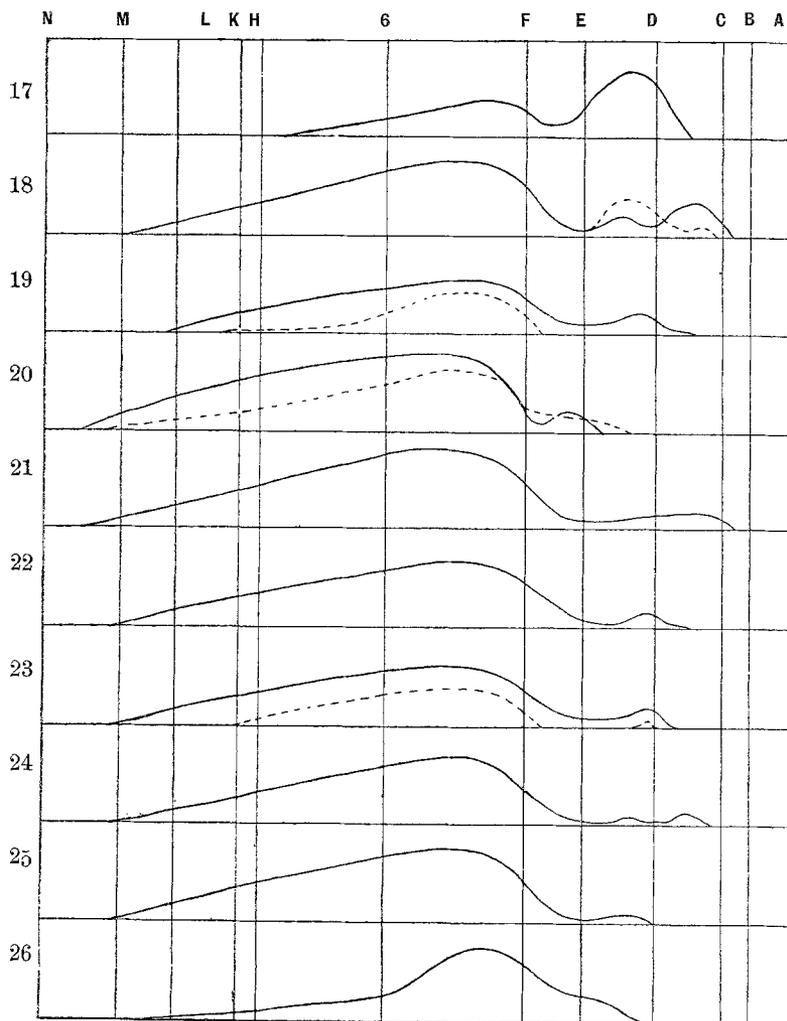
Lässt man das Sonnenlicht durch gelbes Glas oder eine Lösung von Kaliumbichromat (1 : 1000) fallen, bevor es in den Spalt des Spectralapparates eintritt, so wird das Ultraviolett, der grösste Theil des Violett und das Blau bedeutend geschwächt. Dadurch steigt die relative Helligkeit des Spectrums im Gelbgrün, Gelb und Orange. Durch Eosin in richtiger Weise gefärbte Bromsilbergelatine gibt dann ein Spectrumbild, in welchem die Schwärzung im Gelbgrün, diejenige im Blau etc. weitaus überwiegt. Curve 17 stellt diese Wirkung dar. Platten, welche in dieser Weise die Farben wiedergeben, sind gut zur Photographie von gelben und blauen Farben zu verwenden, weil ja auch dem menschlichen Auge das Gelb ungefähr in derselben Masse heller als Blau und Violett erscheint.

<sup>1</sup> Natronsalz des Tetrajod-Dichlorfluorescein.

<sup>2</sup> Photogr. Correspondenz. 1884. pag. 95.

Die Rothempfindlichkeit der Eosinfarben ist aber ungenügend und die Grünempfindlichkeit verhältnissmässig zu gross.

Fig. 9.



17. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Eosin (durch gelbes Glas. — 18. Dasselbe mit Cyanin+Eosin. — 19. Anilinroth. — 20. Fluoresceïn+Ammoniak (ausgezogene Curve: nass; punktirte Curve: trocken). — 21). Resorcinblau. — 22. Rothcs Corallin. — 23. Naphtalinroth. — 24. Bleu Coupier. — 25. Safranin. — 26. Chrysanilin.

Curve 18 zeigt das Spectrumbild auf einer Bromsilbergelatineplatte, welche mit einem Gemische von Eosin und Cyanin gefärbt ist. Die punktirte Curve 18 entspricht einem Überschuss von Eosin, die ausgezogene einem Überschuss von Cyanin.

Diese Farbstoffgemische zeigen jedoch im Spectrographen nicht die reine Wirkung eines jeden einzelnen. Der eine beeinträchtigt die Wirkung des anderen. Mit Cyanin + Eosin gefärbte Emulsion besitzt eine geringere Rothempfindlichkeit als die mit Cyanin allein gefärbte; in dem Gemisch der beiden ist die Empfindlichkeit für Gelbgrün gleichfalls geringer geworden. Trotzdem kann durch Mischung von Farben die relative Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen auf eine grössere Anzahl verschiedener Farben des Spectrums ausgedehnt werden, indem man das Minimum der Wirkung des einen Farbstoffes durch Zusatz eines anderen Farbstoffes zum Verschwinden bringt, der daselbst sein Maximum hat. Meine Versuche berechtigen zu der Hoffnung, dass man auf diese Weise eine gleichmässige Empfindlichkeit des Bromsilbers für das ganze Spectrum erreichen könne, ohne dass einzelne Maxima und Minima hervortreten.

Anilinroth sensibilisirt für Gelb und Grüngelb. Ich versuchte salzsaures und essigsames Rosanilin, sowie Coupier's Toluolroth<sup>1</sup> mit gleichem Erfolge. Das Maximum der optischen Sensibilisirung liegt bei  $E^2/3D$ ; die Wirkung erstreckt sich schwach bis über  $D$  und verläuft andererseits mit einem Minimum bei  $E$  bis Blau, Violett und Ultraviolett. (Curve 19, Fig. 9). Bei kurzer Belichtung — noch bevor die Wirkung im Gelb auftritt — zeigt sich auf den mit Anilinroth gefärbten Platten die Wirkung im Violett, und Ultraviolett geschwächt und eine starke Blauempfindlichkeit tritt zwischen  $G$  und  $F$  hervor (punktirte Curve 19). Auffallend erscheint mir, dass Säurefuchsin (Rosanilinsulfosaures Natrium) bei meinen Präparaten nicht dieselbe Sensibilisirung im Gelb wie Anilinroth, aber gleichfalls eine Schwächung im Violett verursachte.

Mit Fluoresceïn und Ammoniak erhielt ich auf trockenen Bromsilbergelatineplatten eine Sensibilisirung für Grün bis in

<sup>1</sup> D. i. Anilinroth aus Anilin und Nitrotoluol, s. Neues Handwörterbuch d. Chemie. Bd. 1. pag. 620, auch M. Vogel: Die Entwicklung der Anilin-Industrie 1870, pag. 177.

die Nähe von *D* ohne ein daselbst hervortretendes Maximum zu beobachten (punktirte Curve 20), dagegen nass (nach langer Belichtung) tritt ein Maximum der Wirkung im Grün auf, nämlich ein Band mit erkennbarem Maximum in der Nähe von *E* (ausgezogene Curve 20); in Folge der langen Belichtung erscheint das Bild sehr intensiv. Eine ähnliche Wirkung, wie trockenes Fluoresceïn zeigt Chrysolin (Bensylfluoresceïn) auf Bromsilbergelatine, nur ist die Wirkung im Grün intensiver und erstreckt sich auch weiter ins Gelb (bis über *D*). Beide Farbstoffe schädigen die Gesammtempfindlichkeit wenig.

Auch mit Resorcinblau (Bleu fluorescent <sup>1</sup>) erhielt ich nur auf nassen mit der Farbstofflösung getränkten Platten eine (wenn auch geringe) Sensibilisirung, welche sich bis zu *C* erstreckte (Curve 21). Bei kurzer Belichtung tritt ähnlich wie beim Anilinroth die Wirkung im Blau dadurch besonders stark hervor, weil die Wirkung des Ultraviolett und Violett vermindert wird.

Corallin gab mir nicht immer sichere Resultate, ausgenommen in der Sorte „Roths Corallin“. Dieselbe bewirkte sowohl für sich als bei Gegenwart von Ammoniak eine mässige Steigerung der Empfindlichkeit im Gelb bei *D*. Die Wirkung erstreckte sich ins Orange gegen *C* und ging, indem ein Minimum bei  $E^{1/2}D$  auftrat, allmählig zur intensiven Wirkung im Blau über (Curve 22, Fig. 9). Säuren vermindern die Wirkung.

Naphtalinroth (Magdalaroth) gibt ein kräftiges Maximum der Gelbwirkung bei *D*. Bei kurzer Exposition steht dieses Maximum getrennt, dann beginnt erst wieder die Wirkung im Blaugrün, die sich bis ins Ultraviolett erstreckt (punktirte Curve 23). Bei längerer Belichtung reicht die Wirkung bis ins Orange und verläuft mit schwacher Grünempfindlichkeit gegen das brechbare Ende des Spectrums zu (Curve 23).

Bleu-Coupler (Sulfosäure des nach dem Nitrobenzolverfahren gewonnenen Violanilin) bewirkt eine Sensibilisirung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswerth ist, dass sich (neben dem gewöhnlichen Maximum für Bromsilbergelatine im Blau) zwei Maxima geltend machen:

---

<sup>1</sup> Benedikt: „Die künstlichen Farbstoffe 1883, pag. 171.

Eines im Grün ( $E^2/3D$ ), das andere im Orange ( $D^1/2C$ ), wie Curve 24 darstellt. Es erscheint möglich, dass das mir vorliegende Bleu Coupier kein reiner Farbstoff, sondern ein Gemisch zweier verschiedener Farbstoffe ist.

Safranin ist ein guter Sensibilisator für Grün. Seine Wirkung erstreckt sich bei genügend langer Belichtung bis etwas über  $D$ . Die Wirkung im Grün stieg bei meinen Versuchen zu keinem starken Maximum an, sondern verläuft bis  $E$ , wonach die Curve der Wirkung gegen Blau rasch aufsteigt (Curve 25). Auch gewisse Arten von Ponceau bewirken einen ähnlichen Effect, z. B. Ponceau 3  $R$ , Phenolponceau Bibericher Scharlach<sup>1</sup> (die letzteren wohl nur in geringem Grade), sowie Grenadin (ein Abfallsproduct bei der Anilin-roth-Erzeugung), welches bei kurzer Belichtung das Spectrumbild an beiden Enden verkürzt und kräftiger macht, bei längerer aber bis  $D$  sensibilisirt.

Chrysanilin ist ein guter Sensibilisator für Grün. Seine Wirkung in ammoniakalischer Lösung in diesem Sinne erwähnte Dr. Lohse<sup>2</sup>. Ich fand diesen Farbstoff auch in neutraler wässeriger Lösung wirksam. Er veränderte die Wirkung des Sonnenspectrums auf damit gefärbte Bromsilbergelatine in merkwürdiger Weise:

Die Wirkung des Violett und Ultraviolett sinkt, im Blau (bei  $G^2/3F$ ) zeigt sich eine intensive Schwärzung, welche gegen  $E$  allmählig abnimmt, durch das Grün fortläuft und vor  $D$  verschwindet (Curve 26, Fig. 9). Dadurch erscheint die Curve, verglichen

---

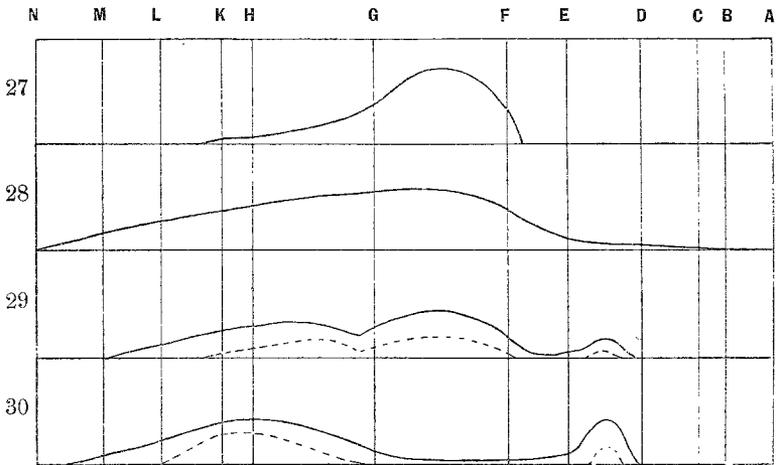
<sup>1</sup> Vergl. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. 4, unter „Naphtalin“- und „Naphtalfarbstoffe“.

<sup>2</sup> Dr. Lohse fand in einer Concentration von 0.004 Grm. Farbstoff, 2 CC. Ammoniak und 100 CC. Wasser als Sensibilisatoren für Gelbgrün und Grün: Chrysanilin, salpetersaures Chrysanilin, salzsaures Diamidoazobenzol. Dagegen nicht oder wenig wirksam folgende gelbe Farbstoffe: Orthonitrophenol, Orthonitroanilin, Paranitroanilin, Metanitroanilin, Thymochinon, Phenanthrochinon, Chrysophansäure, Tropaeolin OO, Quercitrin, Gelbholzextract, Aloe, Diamidobenzol, Amidoazobenzol, Nitrosodimethylanilin, Nitrosodimethylanilin, Picraminsäure, Martiusgelb, Diamantgelb, Tropaeolin J (Photograph. Archiv 1884, pag. 221; auch Photograph. Mittheilungen, Bd. 21, pag. 130).

mit jener der ungefärbten Bromsilbergelatine weiter nach Grün verschoben. Die Schwärzung zufolge der Sensibilisirung des Chrysanilins im Grün schliesst sich so eng an das normale Spectrum auf Bromsilber an, dass keinerlei Unterbrechung zu gewahren ist, was übrigens auch bei Chrysolin der Fall ist.

Viele Farbstoffe geben auf Bromsilbergelatine kein deutliches Sensibilisirungsmaximum im Grün, Gelb oder Roth, aber beeinflussen das Spectrumbild auf Bromsilber im blauen und violetten Theil. Z. B. Wird durch Säurefuchsin, trockenes Resorcinblau, Anilinroth (bei kurzer Belichtung), Corallin (bei kurzer Belichtung) und viele andere, sowohl gelbe, rothe, als violette und blaue Farbstoffe das Ultraviolett und Violett geschwächt, wodurch das Blau dadurch relativ stärker erscheint und die allgemeine Empfindlichkeit sinkt (Curve 27, Fig. 10). Auf diese Weise erscheint es möglich, gewisse Theile des Spectrums zu unterdrücken.

Fig. 10.



27. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine, gefärbt mit Säurefuchsin, Resorcinblau etc. bei kurzer Belichtung. — 28. Dasselbe mit Hämatoxylin, löslichen Berliner Blau etc. — 29. Jodsilber + Bromsilber gefärbt mit Eosin. — 30. Chlorsilbergelatine mit Eosin.

Andere Farbstoffe sensibilisiren Bromsilbergelatine ohne deutliches Maximum, für die weniger brechbaren Strahlen. Bei Bromsilbergelatineplatten, welche mit schwach ammoniakalischem

Hämatoxylin, ammoniakalischer Curcumatinetur, löslichem Berliner Blau, salzsaurem Monophenylrosanilin u. A. gefärbt sind, lässt sich die Wirkung des Sonnenspectrums ins Gelb und weiter bis ins Roth verfolgen (Curve 28). Jedoch erhielt ich nie jene Deutlichkeit in der Photographie der Fraunhofer'schen Linien, wie bei Anwendung von Farbstoffen mit starkem Maximum der Sensibilisirung, sondern zumeist ist das Bild verschwommen und schleierig, als ob es zu lange belichtet worden wäre.

### Jodbromsilbergelatine und Farbstoffe.

Gemische von fertiger Jodsilbergelatine und Bromsilbergelatine geben, wie oben erwähnt wurde, ein Spectrumbild, welches zwei (durch ein Minimum getrennte) Maxima zeigt; nämlich das eine im Violett, das andere im Blau. Färbt man solche Schichten mit Eosin oder einem anderen Farbstoff, so kommt noch ein drittes Maximum im Gelbgrün oder an der für die optische Sensibilisirung charakteristischen Stelle dazu. Curve 29 (Fig. 10) zeigt das Spectrumbild auf Jodsilber + Bromsilber gefärbt mit Eosin. Das Maximum der Eosinwirkung liegt zwischen *E* und *D*, genau an jener Stelle, wo es bei reiner Bromsilbergelatine sich befindet, und zwar ist nur ein einziges Band, welches nirgends durch ein Minimum unterbrochen ist, an der Stelle der optischen Sensibilisirung vorhanden; daneben tritt das charakteristische Spectrumbild auf Jodsilber + Bromsilber im blauen Theil auf, so dass im Ganzen 3 Maxima vorhanden sind. Ähnlich verhalten sich die anderen Farbstoffe.

Jodbromsilbergelatine, bei welcher durch Digestion die beiden Maxima ineinander übergegangen sind (s. o. Curve 7 und 8, Fig. 7), haben das Maximum der durch Farbstoffe bewirkten optischen Sensibilisirung gleichfalls an derselben Stelle als Bromsilbergelatine. Bei einem Gehalt des Bromsilbers von 1—3 Procent Jodsilber wird die Wirkung der Farbstoffe nicht merklich modificirt. Steigt aber der Jodsilbergehalt auf 10 bis 30 Procent, so sensibilisiren die Farbstoffe, so weit ich sie untersuchte, nicht mehr so kräftig für die weniger brechbaren Strahlen.

Schumann beobachtete, dass reine Jodsilbergelatine<sup>1</sup> durch Eosin überhaupt nicht für Gelbgrün sensibilisirt werden kann, was bei Bromsilber so leicht gelingt; dieses Verhalten des Jodsilbers erklärt die oben erwähnte Erscheinung.

Chlorsilbergelatine wird durch Eosin, Cyanin und andere beim Bromsilber wirkende Farbstoffe kräftig sensibilisirt. Auch in diesem Falle liegt das Maximum der Farbstoffwirkung an derselben Stelle wie bei Bromsilbergelatine. Daneben kommt das Spectrum im violetten Theil in der für Chlorsilber charakteristischen Weise zur Wirkung. Curve 30 (Fig. 10) zeigt Chlorsilbergelatine mit Eosin gefärbt. Bei kurzer Belichtung (punktirte Curve 30) erscheint ein Maximum bei  $H$  am Beginne des Ultraviolett; im Blau und Grün ist keine Wirkung bemerklich, dagegen tritt bei  $E^{1/2}D$  die Eosinwirkung kräftig auf. Bei längerer Belichtung läuft eine schwache Wirkung durch Blau und Grün bis zum Gelb, wo mitunter ein Maximum erscheint, welches jenes im Violett übertrifft.

Gemische von Jodsilber- mit Chlorsilbergelatine, sowie Bromsilber- mit Chlorsilbergelatine verhalten sich gegen Farbstoffe in analoger Weise wie Jodsilber mit Bromsilber gemischt. Chlorsilber mit 10—20 Procent Jodsilber gibt nach Eosinzusatz klare und kräftige Bilder mit sehr starker relativer Empfindlichkeit im Gelbgrün, welche meistens das gefärbte Bromsilber übertrifft.

### **Einfluss ungefärbter Substanzen auf die Farbenempfindlichkeit der Bromsilbergelatine.**

Badet man gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten in ganz schwacher, am besten etwas angesäuerter alkoholischer Silbernitratlösung<sup>2</sup> und trocknet sie, so steigt ihre Empfindlichkeit gegen weisses Licht um das Zwei- bis Dreifache<sup>3</sup>. Im Sonnenspectrum tritt zuerst diese Wirkung als Vermehrung der

<sup>1</sup> Das Jodsilber wurde mit überschüssigem Jodkalium gefällt und die fertige Emulsion mit alkalischem Pyrogallol hervorgerufen.

<sup>2</sup> 100 CC. Alkohol und 0.1—0.5 CC. einer 10%igen wässerigen Silbernitratlösung.

<sup>3</sup> Unter Anwendung der gebräuchlichen Entwickler.

Gesamtempfindlichkeit hervor, bei genauerer Betrachtung aber, dass auch die relative Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen etwas gestiegen ist. Ebenso wirken ammoniakalische Silberlösungen, welche das Bild aber kräftiger machen. Solche Platten sind jedoch nur einen Tag lang haltbar und kommen den gefärbten Platten an Farbenempfindlichkeit nicht entfernt gleich.

Wird eine mit Eosin gefärbte Bromsilbergelatineplatte in einer schwachen (am besten alkoholischen) Silbernitrat-Lösung gebadet, so bildet sich Eosinsilber<sup>1</sup> neben überschüssigem Silbernitrat, solche Platten sind dann im Allgemeinen empfindlicher gegen weisses Licht, als auch relativ mehr empfindlich für Gelbgrün<sup>2</sup>. Ähnlich verhalten sich auch andere Farbstoffe.

Badet man Bromsilbergelatineplatten durch einige Minuten in verdünntem Ammoniak<sup>3</sup> und trocknet sie, so erscheinen sie ungefähr zweimal empfindlicher gegen weisses Licht und geben viel intensivere Bilder.

Gegen das Sonnenspectrum erweisen sich solche Platten im selben Verhältniss allgemein empfindlicher, ohne dass eine Vermehrung der Empfindlichkeit gegen weniger brechbare Strahlen besonders hervortreten würde. Die Schwärzung aber wird viel intensiver im ganzen Spectrumbild. Setzt man dem verdünnten Ammoniak sensibilisirende Farbstoffe zu, so erscheint auch das Sensibilisierungsband kräftiger.

Die Wirkung des Ammoniaks, welches sich während des Trocknens wieder gänzlich verflüchtigt, kann nur auf eine molekulare Änderung des Bromsilbers zurückzuführen sein, welche im hohen Grade die Lichtempfindlichkeit desselben beeinflusst, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe. (A. a. O.)

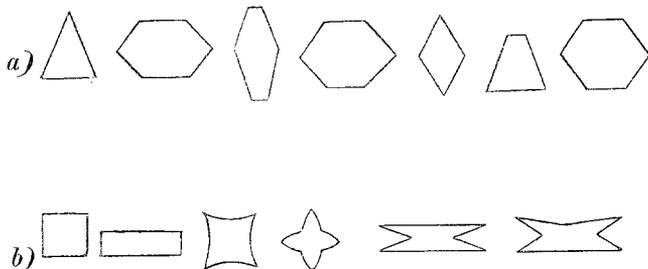
<sup>1</sup> Eosinsilber für sich allein ist nach H. W. Vogel gelbempfindlich (bei *D* gegen Grün zu); dieses Verhalten machte zuerst Robert Amory im Jänner 1878 in der amerikanischen Akademie bekannt (Journal Photogr. Society Great Britain. Juni 1884).

<sup>2</sup> Die Bilder lassen sich im Pyragallol als Eisenoxalat klar entwickeln und copiren gut.

<sup>3</sup> 1–10 CC. Salmiakgeist und 100 CC. Wasser.

Die Lösung des Bromsilbers in Ammoniak hinterlässt in der That beim Verdunsten mikroskopische Kryställchen, wie Eidsen<sup>1</sup> gezeigt hat; auch bei der Fällung von Bromsilber in Anwesenheit von viel Ammoniak bilden sie sich. Sie haben je nach der Concentration der Lösung die Form von Fig. 11 a<sup>2</sup> oder Fig. 11 b<sup>3</sup>

Fig. 11.



Krystallisation von Bromsilber mit Ammoniak im Mikroskop.

eine Grösse von 0.02 bis 0.2 Mm. und eine Dicke von ungefähr 0.001 Mm. So grosse Krystalle bilden sich beim Baden von Bromsilbergelatine in verdünntem Ammoniak nicht; allein beim Verdunsten des Ammoniaks aus der feuchten Platte wird das Bromsilber ohne Zweifel krystallinisch und dies mag die gesteigerte quantitative Lichtempfindlichkeit verursachen.

Auch Ätzkali und Alkalicarbonate erhöhen die Empfindlichkeit, wobei sie als bromabsorbirende Mittel wirken dürften.

### Versuche über die chemische Beschaffenheit des Bromsilbers, welches mit Farbstoffen und Gelatine gemischt ist.

Für die Beurtheilung der Phänomene, welche Bromsilber im gefärbten oder nicht gefärbten Zustande im Sonnenspectrum zeigt, sowie über die Rolle, welche Gelatine hiebei spielt, ist die Entscheidung der Frage von Wichtigkeit: Vereinigt sich Bromsilber mit den genannten Substanzen oder nicht? Dabei sind die-

<sup>1</sup> Photographic News. 1881. p. 174.

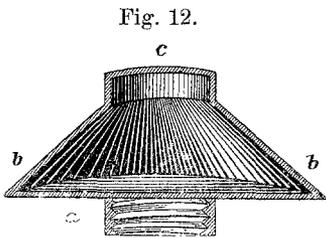
<sup>2</sup> Beim Verdunsten der concentrirten ammoniakalischen Bromsilberlösung nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser.

<sup>3</sup> Wie die vorige, nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Wasser

selben Versuchsbedingungen einzuhalten, wie bei der Darstellung einer lichtempfindlichen Bromsilberemulsion.

Wird Bromsilbergelatine-Emulsion nach dem gewöhnlichen Prozesse dargestellt, gewaschen und dann im flüssigen Zustande in einer Centrifugalmaschine ausgeschleudert, so kann man das Bromsilber von der Gelatine trennen.

Herr J. P l e n e r hat eine Maschine zur Reinigung des photographisch zu verwendenden Bromsilbers construiert, welche er mir freundlichst zu diesen Versuchen zur Verfügung stellte. Fig. 12



Centrifugalapparat zum Ausschleudern von Bromsilber aus Emulsionen.

zeigt das verwendete Gefäss aus Kanonenbronce, welches innen gut vergoldet ist. Bei *a* wird da er mit der flüssigen Emulsion beschickte und dann bei *c* verschlossene Behälter auf eine verticale Axe befestigt, welche dann mit einer Geschwindigkeit von 4000 bis 6000 Umdrehungen pro Minute gedreht wird. Durch die Centrifugalkraft wird alles Bromsilber an die Wände des Gefässes bei *bb* geschleudert und bildet daselbst eine zusammenhängende Masse, so dass die Gelatinelösung klar abgegossen und das Bromsilber mit Wasser gewaschen werden kann. Auf diese Weise kann man das Bromsilber vollständig reinigen und waschen.<sup>1</sup>

Bromsilber, welches mittelst der Centrifugalmaschine durch wiederholtes Aufschleudern und Waschen mit heissem Wasser von allen löslichen Substanzen befreit wurde, enthielt nach meiner Analyse nach dem Trocknen bei 140° C. — wobei viel hygroskopisches Wasser entwich — noch organische Substanzen, welche durch Glühen und Überführen des entstandenen Silbers in Bromsilber (mit Brom) quantitativ bestimmt wurde.

100 Gewichtstheile Bromsilber enthielten in einem Falle 0.45 Theile, in einem anderen Falle 0.52 Theile Gelatine.

<sup>1</sup> Es vertheilt sich in einer frischen Gelatinelösung augenblicklich zu einer feinen Emulsion von vortrefflichen photographischen Eigenschaften.

Daraus geht hervor, dass das Bromsilber während seiner Präcipitation bei Gegenwart von Gelatine diese letztere aufnimmt und so hartnäckig festhält, dass man sie durch Waschen mit heissem Wasser und Auscentrifugiren nicht entfernen kann.

Wird einer Gelatineemulsion Eosin oder Cyanin zugesetzt, dieselbe dann gewaschen, so kann man den Farbstoff nicht mehr so vollständig entfernen, dass die Gelbempfindlichkeit im Spectrographen nicht hervortreten würde. Als aber das Bromsilber aus eosinhaltiger Bromsilbergelatine auscentrifugirt und gewaschen wurde, ferner das Centrifugiren und Waschen dreimal wiederholt worden war, ging anfangs rothgefärbte Gelatine ab, später aber waren die Waschwässer farblos. Trotzdem blieb das Bromsilber bei Anwendung von grösseren Farbstoffmengen schwach röthlich oder erschien bei Benützung von weniger Eosin kaum kenntlich gefärbt, in allen Fällen aber trat das für Eosin charakteristische Sensibilirungs-Maximum in der Nähe von *D* auf.

Dies beweist, dass der Farbstoff dem Bromsilberkorn selbst fest anhaftet, sei es dem Bromsilber als solchem oder der vom Bromsilberkorn eingeschlossenen Gelatine.<sup>1</sup>

Diese Thatsache erscheint für die Erklärungsversuche der „optischen Sensibilisirung“ von Belang.

### **Beziehungen zwischen der Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisirender Wirkung für Bromsilber.**

Für die Beurtheilung des Zusammenhanges der Absorption der Farbstoffe und deren sensibilisirende Wirkung, auf welche schon H. W. Vogel in allgemeinen Umrissen hingewiesen hat, wählte sich gefärbte trockene Gelatinefolien<sup>2</sup> und verglich die Absorption mit den Spectrum-Photographien auf den ebenso gefärbten Bromsilbergelatineplatten. In allen von mir beobachteten

<sup>1</sup> Es würde dann die Gelatine das Anhaften des Farbstoffes am Bromsilber in ähnlicher Weise vermitteln, wie dies alle Proteïnkörper beim Färben der Baumwolle thun.

<sup>2</sup> Farbstofflösungen geben ganz andere Absorptionsspectra als trockene Farbstoffe. Am besten hätten wohl gefärbte Bromsilberblättchen entsprochen; da jedoch solche schwierig herzustellen sind, begnüge ich mich mit gefärbten Gelatinefolien.

Fällen entsprach die Lage des Absorptionsspectrums der trockenen gefärbten Folie dem Sensibilisierungsmaximum auf gefärbtem Bromsilber, wobei jedoch eine Verschiebung des letzteren nach Roth zu im Vergleich mit dem ersterem auftrat. Diese Verschiebung ist jedoch nicht immer sehr bedeutend; bei Eosinfarben differirt das Maximum der Absorption der Gelatinefolie und jenes der Sensibilisierung auf Bromsilber im Gelbgrün um 16 bis 20  $\mu\mu$ .<sup>1</sup>

In Fig. 12 sind die Resultate einiger meiner Versuche abgebildet. Spectrum 1 ist das Facsimile des Spectrumbildes auf Bromsilbergelatine, welche mit bläulichem Eosin gefärbt war, erhalten im directen Sonnenlichte (ähnliche Spectrumbilder auf gelblichem Eosin, sowie Rose bengal sind schon oben als Curven dargestellt worden). In 2 ist das Absorptionsspectrum einer mit demselben Eosin gefärbten trockenen Gelatinefolie (mit Benützung einer photographischen Aufnahme desselben auf Cyanin-Bromsilberplatten) abgebildet: Das Maximum der sensibilisirenden Wirkung des Eosins auf Bromsilbergelatine liegt weiter gegen Roth zu als das Maximum der Absorption in der gefärbten Gelatine.

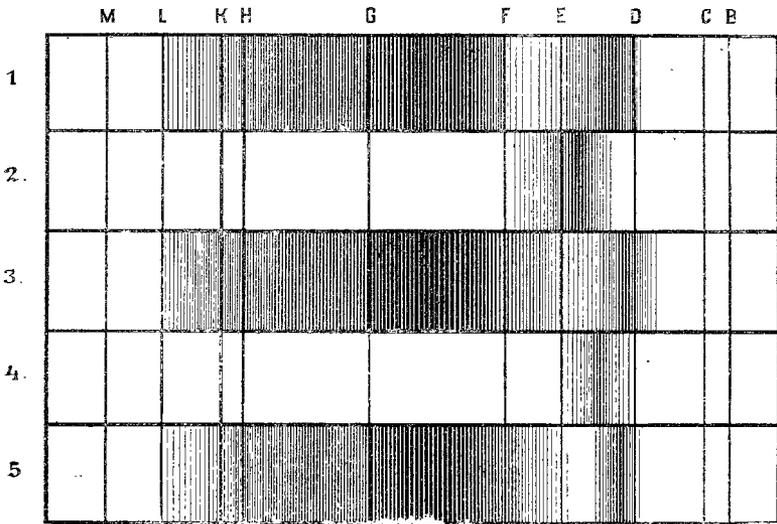
Dasselbe gilt von Anilinroth, wie die Bilder 3 und 4 in Fig. 13 zeigen, sowie von den anderen Farbstoffen.

Durch die gefärbte Gelatine gehen somit noch viele Strahlen an dem weniger brechbaren Ende des Spectrums durch, welche noch äusserst kräftig auf ebenso gefärbtes Bromsilber wirken. Lässt man das Sonnenspectrum durch eine mit Eosin gefärbte trockene Gelatinefolie fallen, so sollte auf Eosin-Bromsilbergelatine kein photographisches Bild im Gelbgrün entstehen, wenn die in ersterer absorbirten Strahlen die Lichtempfindlichkeit der letzteren erregen würden, wie man von anderer Seite annahm. Ich erhielt aber unter diesen Umständen neben dem gewöhnlichen Spectrumbild im Blau auch ein intensives Bild im Gelb bei *D*, welches dem Maximum der optischen Sensibilisierung auf Eosin-Bromsilber entspricht und daneben ein Minimum (eine völlig leere Stelle), welche dem Maximum der Absorption der Eosin-gelatine entspricht (Curve 5 in Fig. 13).

<sup>1</sup> Nach dem Vorschlage K a y s e r's (Lehrbuch der Spectralanalyse. 1883. p. 11) bezeichne ich die Wellenlängen in Milliontel Mm. =  $\mu\mu$ .

Dadurch ist bewiesen, dass das Maximum der Sensibilisirung bei gefärbten Bromsilbergelatineplatten mit dem Maximum der Absorption in gefärbter Gelatine nicht identisch ist, sondern dass man die Färbung des Bromsilbers selbst in Betracht ziehen muss.

Fig. 13.



1. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine + Eosin. — 2. Absorptionsspectrum einer mit Eosin gefärbten Gelatinefolie. — 3. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine + Anilinroth. — 4. Absorptionsspectrum einer mit Anilinroth gefärbten Gelatinefolie. — 5. Absorptionsspectrum einer mit Eosin gefärbten Gelatinefolie, photographirt auf einer mit Eosin gefärbten Bromsilbergelatine.

Dass das Bromsilbermolekel thatsächlich gefärbt wird, habe ich experimentell gezeigt (f. o.); zur Erklärung der grösseren Verschiebung des Maximums der mit Lichtabsorption verbundenen photographischen Sensibilisirung von Bromsilber kann das Kundt'sche Gesetz angeführt werden, nach welchem in den meisten Fällen mit der Zunahme des Brechungsvermögens des Mediums der Absorptionsstreifen des von ihm eingeschlossenen Farbstoffes gegen das rothe Ende hin verschoben wird. Auf einen analogen Fall hat Dr. E. Albert<sup>1</sup> bei gefärbten Collodionemulsionen aufmerksam gemacht.

<sup>1</sup> Photogr. Correspondenz. 1884. p. 137.

Durch diese Beobachtung glaube ich auch das Verhalten von Bromsilbergelatine, welche unter einer Farbstofflösung noch nass exponirt wird, erklären zu können. Die Farbstofflösung wirkt dann wie ein farbiger Schirm. Z. B. Ähnelt das Spectrumbild auf einer mit wässriger Eosinlösung bedeckten Bromsilbergelatineplatte mehr dem Bilde 5 in Fig. 13 als dem Bilde 1 in derselben Figur: Der bei *E* liegende Absorptionsstreifen der wässrigen Eosinlösung hält das Licht von dem darunter befindlichen Bromsilber ab und beschränkt die Wirkung auf das weiter gegen *D* zu liegende Maximum der Sensibilisirung, welches letztere für trockenes oder nasses gefärbtes Bromsilber nahezu an derselben Stelle liegt.

Färbt man Bromsilbergelatine mit Farbstoffgemischen, so schädigen sich oft dieselben in ihren Wirkungen und nicht selten wird der eine scheinbar unterdrückt. Dieser Fall scheint besonders dann einzutreten, wenn der Absorptionsstreifen der mit einem Componenten gefärbten Gelatine über das Sensibilisierungsmaximum des andern Componenten fällt.

### **Beziehungen zwischen der anormalen Dispersion der Farbstoffe und deren sensibilisirender Wirkung für Bromsilber.**

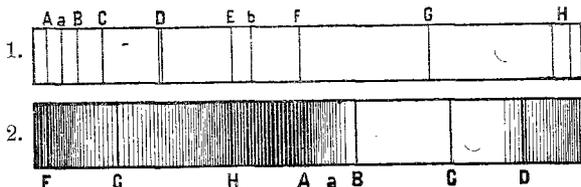
Von den auf Bromsilber eine sensibilisirende Wirkung äussernden Farbstoffen ist der Mehrzahl nach anormale Dispersion nachgewiesen und Dr. E. Albert stellte die Annahme auf (a. a. O.), dass die normale Dispersion im Zusammenhang mit der Sensibilisirung steht: „Bromsilber wird hauptsächlich durch kleinwellige (blaue und violette) Farbstoffe afficirt. Durch die anormale Dispersion werden nun Strahlen von kleiner Wellenlänge an das rothe Ende des Spectrums (neben dem Absorptionsstreifen) gebracht, welche auf Bromsilber stark wirken.“ So würde sich, sagt Albert, die Verschiebung des Maximums der chemischen Wirkung nach dem rothen Ende des Spectrums in ungezwungener Weise erklären; er sprach jedoch nur die Vermuthung ohne experimentelle weitere Untersuchung aus.

Zu meinen Auseinandersetzungen benutze ich Fig. 14 aus Schellen's Spectralanalyse (1883).

Im normalen Spectrum (1) folgen von links nach rechts der Reihe nach Strahlen von immer kleinerer Wellenlänge. Im

anormalen Spectrum einer als Prisma wirkenden concentrirten Anilinrothlösung liegt der Absorptionsstreifen bei *E* und beiderseits erscheinen die Hälften des normalen Spectrums gegen einander verschoben. Rechts liegen die Strahlen von grösserer Wellenlänge (Roth, Orange, Gelb und Gelbgrün); links vom Absorptionsstreifen aber die Strahlen von kleinerer Wellenlänge (Violett bis Blaugrün). Es haben also im anormalen Spectrum des Fuchsins in der That die Lichtstrahlen *C* bis  $D\frac{1}{2}$  *E* gerade die Wellenlänge, wie im normalen Spectrum die Strahlen *G—H*, welche auf Silbersalze am kräftigsten wirken.

Fig. 14.



1. Normales Sonnenspectrum. — 2. Anormales Spectrum durch Anilinroth.

Es ist nun schwer einzusehen, wie in einem normal erzeugten reinen Sonnenspectrum ein Farbstoff anormale Dispersion hervorrufen sollte; und man stösst bei näherer Betrachtung noch auf andere Widersprüche.

Zunächst erscheint es auffallend, dass Farbstoffe ein schmales intensives Band der Sensibilisirung im Gelb etc. geben, während sie oft im normalen blauen und violetten Theil des Sonnenspectrums einen langgestreckten Streifen ohne deutlich begrenztes Maximum zeigen. Mit kurzen Worten, es müsste die Sensibilisationswirkung im Gelb oder Roth ein ähnliches Bild hervorbringen, wie im blauen Theil. Es müsste namentlich an Jod-Bromsilbergelatine, oder Jod-Chlorsilbergelatine, welche im blauen Ende des normalen Spectrums zwei Maxima in Wirkung zeigen, auch im gelben Ende durch das anormale Spectrum zwei Maxima im Sensibilisirungsband bemerkbar sein; was ich niemals beobachtete, wenn der Farbstoff nur Ein Absorptionsband aufwies.

Ferner müsste, wenn der Farbstoff ein Band von kleinsten Strahlen an einer gewissen Stelle des Spectrums erzeugen würde, das Maximum der Sensibilisirung durch einen

Farbstoff bei Bromsilber- und Chlorsilbergelatine verschieden sein, weil Chlorsilber die grösste Zersetzung bei *H*, Bromsilber bei *G* bis *F* erleidet. Demzufolge müsste das Maximum der Sensibilisirung bei Chlorsilber wesentlich weniger weit gegen Roth liegen als bei Bromsilber. Versuche mit Eosin und Cyanin ergaben mir aber negative Resultate: Das Maximum der normalen Spectralwirkung gefärbter Chlor-, Brom-, Jodbrom- und Jodechlorsilbergelatine im blauen Theil des Spectrums schwankt je nach der Natur des Silbersalzes (s. o.), die Lage des Maximums der Sensibilisirung durch Farbstoffe im rothen Ende aber ist constant.<sup>1</sup>

Die anormale Dispersion reicht also nicht zur Erklärung der sensibilisirenden Wirkung von Farbstoffen auf Bromsilber etc. hin.

Mit der Fluorescenz der Farbstoffe hängt deren sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber nach den Angaben anderer Forscher nicht zusammen und ich kann dies auf Grund meiner Versuche bestätigen. Es sind nämlich Farbstoffe, welche roth fluoresciren (Naphthalinroth), ebenso Sensibilisatoren, wie solche, welche gelb (gewisse Eosinfarben) oder grün fluoresciren (Feuorescein); agegen wirken manche nicht fluorescirende Farbstoffe (Cyanin, Anilinroth) sensibilisirend; kurz es findet keine Regelmässigkeit in dieser Richtung statt.

### **Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Substanzen zu ihrer Lichtempfindlichkeit.**

Nicht alle Farbstoffe bewirken eine relative Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze gegen die weniger brechbaren Strahlen im gleichen Grade, viele sogar überhaupt nicht.

Ich habe über 140 Farbstoffe auf Bromsilbergelatine in zwei bis drei verschiedenen Concentrationen sowie mindestens drei verschieden langen (um das 100- bis 300fache variablen) Belichtungszeiten versucht und konnte nur bei einem Bruchtheil sensibilisirende Eigenschaften auffinden. Wenn auch die Zahl der von mir entdeckten Sensibilisatoren eine namhafte ist, so wirken sie doch nur zum kleinerem Theile intensiv.

<sup>1</sup> Ich sehe hiebei von kleinen unregelmässigen Schwankungen ab, welche ich dem Einfluss der Atmosphäre auf die Qualität des Lichtes zuschreibe.

In sehr engen Grenzen treten wohl mit ähnlicher chemischer Constitution auch homologe Absorptionsspectra und sensibilisirende Wirkungen auf, z. B. beim Jod-, Chlor-, Sulfat- und Nitrat-Cyanin, bei verschiedenen Salzen des Rosanilins etc. Doch will dies nicht viel sagen. Den Derivaten des Fluoresceïns scheint die besagte Eigenschaft allgemeiner zuzukommen, z. B. ist Fluoresceïn und Benzylfluoresceïn (Chrysolin) ein Sensibilisator für Grün, die bromirten, chlorirten und jodirten Fluoresceïne (Eosine) für Gelbgrün bis Gelb, dagegen ist diese Regelmässigkeit durch die verschwindend kleine Wirkung des Nitroderivates gestört.

Da das Fluoresceïn ein Phtalsäurederivat ist, nämlich Resorcinphtaleïn, so versuchte ich Phenolphtaleïn (mit Alkalien roth) und Orcinphtaleïn (roth) sowie die Bromirungs- und Nitrirungsproducte des letzteren; jedoch ohne bemerkenswerthen Erfolg.

Rosanilinsalze sensibilisiren für Gelb und Orange; Rosanilinsulfosäure (roth) nicht, wogegen die Sulfosäuren des Bittermandelölgrün (d. i. Säuregrün) und das Bittermandelölgrün selbst sensibilisiren. Trimethylrosanilin, sowie Triäthylrosanilinsalze (Hofmann's Violett etc.) sensibilisiren für Orange bis Roth, Phenylrosanilin- und deren sulfosaure Salze (Anilinblau) aber nicht bemerkenswerth.

Regelmässige Beziehungen zwischen chemischer Constitution und sensibilisirender Wirkung der Farbstoffe konnte ich nicht auffinden.

Besser gelang dies mit der Lage des Maximums der Absorption des farbigen Lichtes des Farbstoffes und jenes seiner sensibilisirenden Wirkung auf Bromsilbergelatine. Aus dem ersteren kann man auf die letztere schliessen und man wird im Vorhinein bestimmen können, ob der Farbstoff das Bromsilber im Grün, Gelb oder Roth sensibilisirt. Man wird das Absorptionsspectrum gefärbter Gelatinefolien betrachten und die oben erwähnte Verschiebung des Sensibilisirungsstreifen nach Roth berücksichtigen. Dies gilt für alle Farbstoffe, welche Sensibilisatoren für Bromsilbergelatine sind.

So drängt sich nun weiter die Frage auf: Welche Farbstoffe sind Sensibilisatoren? Ich weiss kein anderes sicheres Mittel, als sich durch das photographische Experiment darüber Aufschluss zu verschaffen. Nach den mir bis jetzt vorliegenden Beobachtungen

müssen die auf Silberhaloidsalze sensibilisierend wirkenden Farbstoffe folgenden Anforderungen entsprechen:

1. Sie müssen das Bromsilberkorn färben. Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisiren, sind auch alle sogenannte „substantive Farbstoffe“.

2. Sie müssen im trockenen Zustande — auf gefärbter Gelatine oder wohl richtiger auf gefärbtem Bromsilber — auch in bedeutender Verdünnung ein intensives Band im Absorptionsspectrum zeigen, wenn sie eine intensive Schwärzung des Bromsilbers bewirken sollen. Ein schmales Band der Absorption gibt auch ein eben solches bei der Sensibilisirung.

Ich habe oben erwähnt, dass weder Fluorescenzerscheinungen noch anormale Dispersion der Farbstoffe ihre sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber für die weniger brechbaren Strahlen genügend erklären.

Die Annahme, dass an Stelle des Absorptionsstreifens die Moleküle des Farbstoffes in energische Schwingung versetzt werden und damit auch das benachbarte Bromsilber, ist unhaltbar, wie Dr. E. Albert zeigte. Abgesehen von der anormalen Dispersion schwingen die Farbstoffmoleküle an der Stelle der Absorption nicht, sondern es werden Schwingungen vernichtet und dafür Wärme oder chemische Zersetzung des Farbstoffes erzeugt.

Man könnte nun eine chemische Zersetzung des Farbstoffes annehmen, dessen Zersetzungsproducte erst secundär auf das Bromsilber reducierend wirken.<sup>1</sup> Diese Ansicht wurde aber schon von Prof. H. W. Vogel als nicht allgemein giltig erkannt.<sup>2</sup>

Es steigert sich nach meiner Ansicht vielmehr die Wirkung des Bromsilbers und des Farbstoffes gegenseitig, und zwar unabhängig von der Lichtempfindlichkeit des Farbstoffes für sich.

<sup>1</sup> Diese Ansicht sprach Abney, gestützt auf seine Experimente mit Cyanin, aus. Cyanin zersetzt sich für sich allein im Gelb. Überzieht man eine Glasplatte mit Rohcollodion, welches mit Cyanin gefärbt ist und exponirt dem Spectrum, überzieht mit Bromsilbercollodion und entwickelt ohne nochmals zu belichten, so kommt ein Bild an den von dem gelben Licht getroffenen Stellen zum Vorschein, dort wo das Cyanblau den Absorptionsstreifen zeigt. Directer Farbenzusatz und nachheriges Exponiren gab dasselbe Resultat (Vergl. mein „Ausführliches Handbuch der Photographie“. 1883. VI. Heft. Bd. 2. p. 17.).

<sup>2</sup> Photogr. Mittheilungen. Bd. 15. p. 91.

Das Bromsilber verbindet sich mit dem Farbstoff durch Molekular-Attraction<sup>1</sup> und wird gefärbt. Der beigemengte Farbstoff würde für sich allein an der Stelle des Absorptionsstreifens Licht stark absorbiren und zum grössten Theil in Wärme, aber nur zum kleineren Theil (weil die meisten sensibilisirenden Farben ziemlich lichteicht sind) in chemische Arbeit (Oxydation) umgewandelt werden. Den Lichtverlust im ersterem Falle schlage ich vor „photothermische Extinction“, jenen im letzteren Fall „photochemische Extinction“ zu nennen.<sup>2</sup> Bromsilber etc. innig gemischt oder verbunden mit einem geeigneten Farbstoff, bewirkt, dass ein grosser Theil des nunmehr vom Farbstoff absorbirten Lichtes in chemische Arbeit umgesetzt wird, wobei das Bromsilber mit in den Process gezogen wird. Die Neigung des Farbstoffes sich im Lichte zu oxydiren,<sup>3</sup> wird durch die Eigenschaft des Bromsilbers, im Lichte das desoxydirende Brom abzugeben, unterstützt.

Kommt bei färbigen Substanzen mit starker electiver Absorption zu der Umsetzung des Lichtes in Wärme noch ein photochemischer Process, so treten auch bei letzterem die Lichtstrahlen von jener Wellenlänge in Action, welche erstere verursachen. Die Lage des Absorptionsstreifens des Farbstoffes bleibt unverändert, da gleichartige Lichtstrahlen bald mehr in Wärme bald mehr in chemische Arbeit umgewandelt werden; in quantitativer Beziehung muss sich dann die Absorption ändern, indem zur „photothermischen Extinction“ die „photochemische“ hinzukommt, wie dies Bunsen bei dem Gemische von Chlor und Wasserstoff (chemische und optische Extinction) und Marchand bei Eisenchlorid und Oxalsäure zeigten. In allen diesen Fällen richtet sich das Maximum der photochemischen Zersetzung im Spectrum hauptsächlich nach der Lage des Absorptionsstreifens des farbigen Bestandtheiles.

<sup>1</sup> Nimmt man an, das Färben von Fasern (Wolle etc.) geschieht durch chemische Verbindung mit dem Farbstoff, so kann auch hier dasselbe vorausgesetzt werden; im entgegengesetzten Falle: Molekular-Attraction.

<sup>2</sup> Hiezu kommt noch in consequenter Weise die „photoelektrische Extinction“ bei gewissen durch das Licht bewirkten elektrischen Processen. Obige Bezeichnung erscheint mir allgemeiner anwendbar und präciser als die Bunsen'sche Theilung in „optische“ und „chemische Extinction“.

<sup>3</sup> Beziehungsweise sich zu bromiren.

Nach den angeführten Thatsachen glaube ich berechtigt zu sein, Nachstehendes als ein Gesetz für photochemische Zersetzungen zu formuliren:

Die photochemische Extinction eines Gemisches wird in vielen Fällen durch die photothermische Extinction eines Bestandtheiles bestimmt.

Wird das Gemisch (oder die Verbindung) eines farbigen Körpers von starkem electiven Absorptionsvermögen mit einem anderen im Lichte zersetzt, so treten bei der photochemischen Zersetzung hauptsächlich Lichtstrahlen von jener Wellenlänge in Wirkung, welche von ersterem mit photothermischer Extinction absorbirt werden; dadurch wird ein Maximum der photochemischen Zersetzung im Spectrum durch den farbigen Körper bestimmt. Besitzt der Körper von geringerem electiven Absorptionsvermögen für sich selbst eine namhafte Lichtempfindlichkeit, so kommt diese Zersetzung im Lichte mehr oder weniger charakteristisch neben der durch den stark absorbirenden Farbstoff bedingten zum Vorschein.

Durch Zusatz von Farbstoffen zu gewissen Silbersalzen (besonders Brom- und Chlorsilber) kann deren Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen, entsprechend der Vogel'schen Beobachtung, gesteigert werden, so dass das Gemisch für diese Strahlen lichtempfindlicher ist, als jede der einzelnen Componenten, wobei sich das Maximum der Farbstoffwirkung nach dem oben erwähnten Gesetz richtet.

### **Anwendung der gefärbten Bromsilbergelatineplatten und orthochromatischen Platten.**

Bromsilbergelatineplatten, welche durch den Zusatz der oben erwähnten Farbstoffe für irgend einen Theil des Spectrums sensibilisirt sind, können mannigfache Anwendung finden. Nämlich zum Studium der Spectralerscheinungen selbst, welche bis jetzt nur vom ultravioletten bis zum grünen Theil auf Bromsilbergelatine photographirt werden konnten, nunmehr aber mit Leichtigkeit bis über *C* im Roth (z. B. mit Cyanin oder Jodgrün), wobei mit unvergleichlich grösserer Sicherheit gearbeitet werden kann, als mit sogenannten „rothempfindlichen Collodionemulsionen“.

Ferner sind Gemälde, Teppiche, Stickereien mit dem richtigen Helligkeitswerth von Blau und Violett einerseits, Gelb und Roth andererseits zu reproduciren, ohne dass die ersteren hell, die letzteren dunkel erscheinen, was der grösste Fehler der gewöhnlichen photographischen Präparate ist. Solches erzielte ich mit Bromsilbergelatineplatten, welche mit Eosin, Cyanin, Rose bengal, Anilinviolettsorten (s. o.), Naphtalinroth gefärbt waren, wobei allerdings ein gelbes Glas vor das Objectiv zum Abschwächen der blauen Strahlen angebracht wurde.

Solche orthochromatische Photographien habe ich schon Ende August 1884 dargestellt, ohne von der noch jetzt unbekanntem Darstellungsweise von Prof. Vogel's Azalinplatten Kenntniss zu haben; eine ganze Collection von sehr schwierig zu reproducirenden Aquarellen, Stickereien, namentlich aber von alten vergilbten Ölgemälden, welche bis jetzt dem Photographen fast unüberwindliche Schwierigkeiten boten, legte ich beim Stiftungsfeste des Vereines zur Pflege der Photographie in Frankfurt a. M. am 11. September 1884 vor. Die erste Anwendung zum Studium der Absorptionsspectra ist in der vorliegenden Abhandlung beschrieben worden.

---

Schliesslich spreche ich noch meinen Dank jenen Herren aus, welche durch Übermittlung von Farbstoffproben meine Arbeiten förderten, insbesondere dem Herrn Prof. Pohl, Dr. Benedikt und Herrn Hecht in Wien, Herrn Dr. König in Höchst a. M., Herrn Dr. Schuchardt in Goerlitz, sowie dem Herrn Regierungsrath Dr. E. Hornig in Wien, welcher meinen Untersuchungen in mehrfacher Weise Vorschub leistete.

---