

# Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und spectroscopische Messungen über den Zusammenhang der Absorption und photographischer Sensibilisirung.

Von Dr. **J. M. Eder**,

*Professor an der Staatsgewerbeschule in Wien.*

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. December 1885.)

**Inhalt:** Neue Sensibilisatoren: Ectroth, Xylidin-Ponceau, Anilinroth Neuroth, Croceïn, Tropaeolin, nitrirte Tropaeoline, Farbstoffe aus Säurefuchsin, Carmin, Brasilin, Aloepurpur, Violett aus Toluylendiamin, Farbstoffe aus Paraoxybenzaldehyd, aus Toluylaldehyd, Neutralviolett, Krystallviolett, Poirrier's Blau, Diazoamidobenzol, Chlorophyll, Naphtolblau, Chinolingelb; indifferente Farbstoffe; Chinin. — Über eine angebliche anormale Wirkung des Chrysanilin. — Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographischer sensibilisirender Wirkung. Bestimmung der Wellenlänge der Maximalwirkung. — Schlussfolgerungen.

In einer vorhergehenden Abhandlung<sup>1</sup> beschrieb ich meine Untersuchungen über die Wirkungen des Sonnenspectrums auf Bromsilber, Chlorsilber und Jodsilber und zwar sowohl bei Gegenwart von Farbstoffen, als in ungefärbtem Zustande.

Ich machte eine grosse Anzahl von neuen photographischen Sensibilisatoren für Bromsilber namhaft und bestimmte die Lage des Maximum der durch den Farbstoff bewirkten Empfindlichkeitssteigerung im weniger brechbaren Theile des Sonnenspectrums.

---

<sup>1</sup> Über das Verhalten der Haloidverbindungen des Silbers gegen das Sonnenspectrum und die Steigerung der Empfindlichkeit derselben gegen einzelne Theile des Spectrums durch Farbstoffe und andere Substanzen. XC. Bd. d. Sitzb. d. kais. Akademie d. Wissenschaften, II. Abth., December-Heft, 1884.

Diese Untersuchungen wurden von mir fortgesetzt und auch die Wirkung solcher Farbstoffe auf Bromsilbergelatine in das Auge gefasst, welche kein deutlich charakterisiertes Maximum der photographischen Sensibilisierung hervorbrachten.

Inzwischen war die Publication von Messerschmitt erschienen, welche die bis jetzt gewonnenen Anschauungen über die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber in Frage stellten. Bei der Wichtigkeit der gefärbten („orthochromatisch wirkenden“) Bromsilberplatten für die Theorie der photographischen Lichtwirkung, sowie für die praktische Anwendung zur Photographie von Spectralerscheinungen und von Gemälden, debatte ich meine Arbeiten auch auf diese strittigen Punkte aus.

---

Zu meinen Versuchen dienten Bromsilbergelatineplatten (mittelst des „ammoniakalischen Processes“ hergestellt),<sup>1</sup> welche in der Regel in der Farbstofflösung gebadet wurden. Die Concentration der letzteren betrug meistens  $\frac{1}{20000}$  bis  $\frac{1}{40000}$ ; in einzelnen Fällen musste jedoch die Concentration zehn- bis hundertmal stärker genommen werden. Die Spaltöffnung des Spectrographen<sup>2</sup> war gewöhnlich 0.04 Mm.; die Belichtungszeit im direct einfallenden Sonnenlichte schwankte von drei Secunden bis 20 Minuten. Hat man hinlänglich Geduld, die Concentration des Farbstoffes und die Belichtungszeit den einzelnen Farbstoffen anzupassen, so findet man, dass viele Farbstoffe auf Bromsilbergelatine photographische (sog. „optische“) Sensibilisatoren sind, welche man bei oberflächlichen Proben als unwirksam erklären würde.

Ich kann gegenwärtig auf Grund meiner sehr zahlreichen Versuche erklären, dass es eine sehr allgemeine Eigenschaft der Farbstoffe ist, auf Bromsilber (und Chlorsilber) sensibilisirend zu wirken, d. h. die Empfindlichkeit für gewisse Farben des Sonnenspectrums zu erhöhen, gegen welche ungefärbtes Bromsilber nicht oder nur wenig empfindlich ist.

---

<sup>1</sup> Aus Bromammonium, Gelatine und ammoniakalischer Silbernitratlösung (s. a. a. O.).

<sup>2</sup> Ich benützte den Steinheil'schen grossen Spectrographen, welchen ich in meiner oben erwähnten Abhandlung beschrieb.

### **Rothe und orangegelbe Farbstoffe, welche sich von Azo-Naphtol oder verwandten Verbindungen herleiten (Oxy-Azofarbstoffe).**

Hierher gehören viele Farbstoffe, welche als „Ponceau-Arten“ in den Handel kommen.<sup>1</sup> Die Farbstoffe dieser Gruppe lassen sowohl in der Lösung, als im trockenen Zustande jenes intensive Absorptionsband im Grün (beziehungsweise Gelb) vermissen, welche die „Eosinfarben“ so sehr charakterisirt. Das Absorptionsspectrum jener Farben ist zumeist ein einseitiges (vom Violett bis Grün) oder es zeigen sich sehr breite Absorptionsstreifen im Grün und Blau, welche gegen Violett allmählig schwächer werden.

Färbt man Bromsilber mit diesen Farben, so wird bei den meisten die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für Spectralgrün und Gelb gesteigert, ohne dass sich diese Wirkung zu einem deutlich begrenzten Maximum erheben würde, was dem breiten Absorptionsbande entspricht.

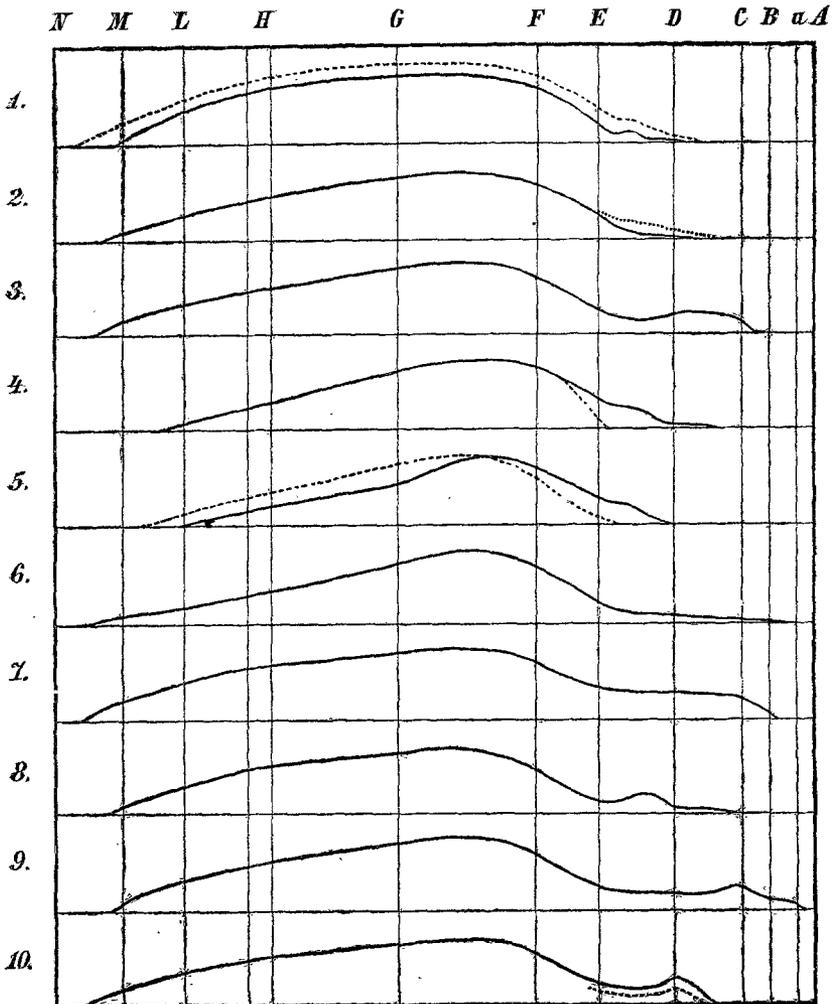
Echthroth (Sulfosäure des Naphtalin-Azo- $\beta$ -Naphtol). Wird eine Bromsilbergelatineplatte durch einige Minuten in einer wässerigen Lösung dieses Farbstoffes gebadet (Concentration 1:1000 bis 10.000), so steigt die Empfindlichkeit des Bromsilbers bis über die Fraunhofer'sche Linie *D* des Sonnenspectrums gegen Orange. Man bemerkt an einer mit solchen Platten erhaltenen Photographie des Sonnenspectrums: 1. das immer auf Bromsilbergelatine normal entstehende Spectrumbild von Ultraviolett bis gegen die Fraunhofer'sche Linie *E*<sup>2</sup> und 2. daran anschliessend, eine schwache Wirkung im Grün und Gelb, welche zwischen *E* und *D* ein undeutliches Maximum erreicht (s. Curve I in Fig. 1). Bei längerer Belichtung kommt die

<sup>1</sup> Vergl. Fehling's Neues Handwörterbuch d. Chemie, Bd. IV, pag. 625 und 641. Benedikt, Die künstlichen Farbstoffe. 1883. S. 204.

<sup>2</sup> Das normale photographische Bild des Sonnenspectrums auf gewöhnlicher (nicht gefärbter) Bromsilbergelatine habe ich in meiner früheren Abhandlung abgebildet. Es erscheint immer auch auf gefärbten Bromsilberplatten; nur kommt im letzteren Falle eine weitere für jeden Farbstoff eigenthümliche Steigerung der photographischen Empfindlichkeit hinzu, welche der Farbstoffwirkung zuzuschreiben ist.

Wirkung des grünen und gelben Lichtes deutlicher zur Geltung, wie die punktirte Curve I andeutet.

Fig. 1.



1. Spectrumbild auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Ponceau-Arten. —
2. Dasselbe. — 3. Gefärbt mit Violett aus Paraoxybenzaldehyd mit Dimethylanilin. — 4. Mit salzsaurem Diazoamidobenzol. — 5. Chrysanilin. —
6. Poirrier's Blau. — 7. Neutralviolett. — 8. Helianthin. — 9. Naphtolblau oder Neutralblau. — 10. Violett aus Säurefuchsin mit Benzylchlorid.

Xylidin-Ponceau,<sup>1</sup> zu dessen Darstellung ausser Naphtol noch Xylidinderivate verwendet werden, sensibilisirt Bromsilbergelatine für die weniger brechbaren Strahlen in ähnlicher Weise, wie das vorige. Ist die Farbstoffquantität beträchtlich so zeigt sich ein kleines Maximum wie in Curve I. Bei geringen Farbstoffmengen ist nur eine schwache, gleichmässige Sensibilisirung von *E* bis über *D* bemerklich, wie die ausgezogene Curve II darstellt.

Anisolroth (Anisol-Azo- $\beta$ -Naphtolsulfosäure) verhält sich ähnlich; die photographische Wirkung des Sonnenspectrums erstreckt sich bis über *D* ins Orange.

Dasselbe gilt von Ponceau 3R (Sulfosäure des Benzol-azobenzol-azo- $\beta$ -Naphtol),

ferner vom Neuroth (von Kalle in Bieberich) (Combination von Amido-azo-benzol-sulfosäure mit Schäffer'scher  $\beta$ -Naphtolsulfosäure),<sup>2</sup> von

Croceïn 3Bx (aus leicht löslicher Naphtolsulfosäure mit Naphthylamin).<sup>3</sup>

Säureorange (aus Diazobenzolsulfosäure und  $\beta$ -Naphtol)<sup>4</sup> und

Croceïnorange (aus schwerlöslicher  $\beta$ -Naphtolsulfosäure und Diazobenzol).<sup>5</sup>

Die Tropaeoline zeigen im Allgemeinen keine ausgesprochene sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber. Eine sehr stark tingirende Sorte, das Dimethylorange, steigert allerdings ein wenig die Empfindlichkeit für Gelb und Grün.

Dagegen wirken „nitrierte Tropaeoline“ auffallend günstig.

Solche nitrierte Tropaeoline sind Helianthin und Jasmin (Geigy), welche in Weingeist löslich sind. Kleine Mengen lösen sich in Wasser auf. Beide sind gelb und nehmen mit Ammoniak eine dunklere Nuance an. Die Wirkung von Helianthin zeigt

<sup>1</sup> Aus schwerlöslicher  $\beta$ -Naphtolsulfosäure mit Xylidin; Natriumsalz.

<sup>2</sup> Den Farbstoff, sowie die Mittheilung über dessen Darstellung verdanke ich Herrn Dr. Hoffmann (Fabrik von Kalle in Bieberich).

<sup>3</sup> Erhalten durch Herrn Dr. Walter.

<sup>4</sup> Wie Voriges.

<sup>5</sup> Wie Voriges.

Curve VIII (Fig. 1). Es steigert die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine bis über *D*. Die Farbstoffwirkung schliesst sich an das normale Spectrumbild auf Bromsilber eng an und wächst zwischen *D* und *E* zu einem ziemlich breiten (nicht immer deutlich auftretenden Maximum an). Bemerkenswerth ist es, dass das Absorptionsspectrum einer mit Helianthin gefärbten Gelatinefolie ein analoges Absorptionsband nicht aufweist, sondern einseitig das blaue Ende bis gegen Grün absorbiert. Ammoniakzusatz steigert die sensibilisirende Wirkung des Helianthin. Ähnlich verhält sich Jasmin, welches insbesondere für Grün sensibilisirt; jedoch erstreckt sich die sensibilisirende Wirkung bei längerer Belichtung bis über *D*, ohne dass ich ein Maximum beobachtete.

Ein anderer Orange-Farbstoff: „Toluidin, diazotirt mit  $\alpha$ -Naphthylamin“ (von Herrn Dr. Johann Walter), verhält sich ähnlich den Ponceau-Arten; Ammoniak wirkt günstig. Das kleine Maximum zwischen *E* und *D* liegt aber näher zu *D* als bei Curve I; eine schwache, gleichmässige Wirkung verläuft von da ins Roth bis über *C*.

Auch Croceïn-Scharlach (Combination von Amidoazobenzolsulfosäuren mit  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -Sulfosäure) und andere „Croceïne“ zeigen ein analoges Verhalten.

Alle die orangegelben bis rothen Azofarbstoffe steigern die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für grüne und gelbe Strahlen um das Stück von *E* bis *D* und darüber hinaus, wobei diese Wirkung sich an die dem Bromsilber an und für sich eigenthümliche Lichtempfindlichkeit von Ultraviolett bis *E* unmittelbar anschliesst, ohne dass zwischen beiden eine Stelle mit mangelnder Lichtempfindlichkeit auftreten würde.<sup>1</sup>

### Rothviolette Farbstoffe aus Anilinroth.

Aus Säurefuchsin (Fuchsin S.), d. i. Rosanilinsulfosäure, erhält man durch Einwirkung von Benzylchlorid einen violett-rothen Farbstoff, welcher das Absorptionsband im Spectrum

<sup>1</sup> Der letztgenannte Fall kann bei gewissen Eosinfarben und Naphtalinroth beobachtet werden, worauf ich schon früher aufmerksam machte.

weiter gegen Orange zeigt, als Anilinroth. <sup>1</sup> Dasselbe gilt von dem Farbstoff aus Säurefuchsin mit Bromäthyl.

Beide Farbstoffe, welche ich von Herrn Dr. Walter erhielt, tingiren nicht sehr stark und wurden daher in Lösungen von ungefähr  $\frac{1}{4000}$  bis  $\frac{1}{10000}$  angewendet.

Die photographische Wirkung des Violett aus Säurefuchsin mit Benzylchlorid auf Bromsilbergelatineplatten ist in Curve X abgebildet. Diese Farbe steigert namhaft (besonders mit etwas Ammoniak) die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Grün, Gelb bis ins Orange; bei *D* (etwas weiter gegen Orange) liegt ein mässiges Maximum der Sensibilisirung und eine schwächere continuirliche Wirkung verbindet dieses mit dem normalen Spectrumbild auf Bromsilber. Die punktirte Curve stellt die Wirkung bei kürzerer Belichtung dar.

Ebenso wie dieser Farbstoff sensibilisirt der violette Farbstoff aus Säurefuchsin mit Bromäthyl, welcher gleichfalls violettroth ist und der Bromsilbergelatine eine gute Lichtempfindlichkeit für Gelb und Orange gibt. Beide Farbstoffe bewirken nach längerer Belichtung eine Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers bis über *C*.

### Carmin.

Carmin in ammoniakalischer Lösung wirkt auf Bromsilbergelatine nicht so auffallend sensibilisirend, als auf Bromsilbercollodion. Bei Anwendung concentrirter Farbstofflösungen beobachtete ich aber nach einigen vergeblichen Versuchen eine Steigerung der Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Grün. Es liegt also auch hier kein wesentlich unterscheidendes Verhalten von Bromsilbergelatine und -Collodion gegen diesen Farbstoff vor.

### Brasilin.

Das Brasilin <sup>2</sup> gibt in schwach ammoniakalischer, wässriger Lösung eine tiefrothe Lösung, welche stark das Grün des Spec-

<sup>1</sup> Vergl. meine oben citirte Abhandlung. — Es ist zu bemerken, dass auch eine wässrige mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von Rosanilin für Gelbgrün bis Orange sensibilisirt.

<sup>2</sup> Ich bezog krystallisirtes Brasilin von Dr. Schuchardt in Görlitz; es ist dies der Farbstoff des Brasilien- oder Sapanholzes.

trums absorbiert. Bei Anwendung stark gefärbter Bäder steigt die Empfindlichkeit der damit gefärbten Bromsilbergelatineplatten für Grün und Gelb. Die Sensibilisierung erstreckt sich schwach und ziemlich gleichmässig von *E* (anschliessend an das Spectrumbild auf Bromsilber) bis  $D\frac{1}{2}C$  (ähnlich wie Curve II). Bei starker Färbung erscheint ein schwaches Maximum der Sensibilisierung in der Nähe von *D*.

### Aloëpurpur,

dargestellt durch Erhitzen von Aloë mit Salpetersäure, löst sich in ammoniakalischem Wasser mit Purpurfarbe auf. Es sensibilisiert Bromsilbergelatine gleichmässig aber schwach für Grün und Grüngelb bis gegen *D* (ungefähr in der Weise, wie Curve II andeutet. Dieser Farbstoff wirkt nur in grösserer Concentration. Das Auftreten von einem deutlichen Sensibilisierungsmaximum konnte ich nicht bemerken.

### Verschiedene violette und blaue Farbstoffe.

Violett aus Toluyldiamin, von Herrn Dr. Walter nach der „Lauth'schen Reaction“ dargestellt,<sup>1</sup> ist ein bemerkenswerther Sensibilisator für Orange, während das gewöhnliche Violett Lauth<sup>2</sup> in meinen Händen keine günstigen Resultate gab. Die sensibilisierende Wirkung des ersteren reicht bis *C* und ist ziemlich ähnlich jener des Methylviolett, von welchem ich die Curve der Wirkung in meiner früheren Abhandlung (siehe oben) angab.

Victoriablau,<sup>3</sup> welches ein starkes Absorptionsspectrum zeigt und am Lichte rasch ausbleicht, gab mir keine günstigen Resultate. Auch Äthylenblau und Phenylblau, von welchem ich gleichfalls wegen der starken Absorption gute Erfolge erwartete, zeigte keine gute Wirkung als photographischer Sensibilisator für Bromsilber.

<sup>1</sup> Über die Lauth'sche Reaction, s. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1876, S. 1185 und für 1883, S. 1799.

<sup>2</sup> Aus *p*-Phenylendiamin dargestellt.

<sup>3</sup> Aus Tetramethyldiamidobenzophenon und  $\alpha$ -Phenylnaphtylamin (Dr. Walter).

### Farbstoff aus Paraoxybenzaldehyd.

Ein Farbstoff (von Herrn Dr. Walter hergestellt) aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin löst sich in Alkohol mit grüner Farbe und fluorescirt stark roth. Die schwach essigsaure Lösung macht das Bromsilber in geringem Grade rothempfindlich.

Die geringste Spur Alkali färbt die Lösung tief violett und sie gibt dann ein starkes Absorptionsband im Gelb. Fügt man die alkoholische Lösung des Farbstoffes in schwach ammoniakalisches Wasser ( $\frac{1}{2}$  bis  $2\%$  Salmiakgeist) und badet darin Bromsilberplatten, so steigt die Empfindlichkeit namhaft für Grün, Gelb und Orange. Die sensibilisirende Wirkung schliesst sich bei *E* eng an die gewöhnliche photographische Wirkung auf Bromsilber an und verläuft gleichmässig bis *C* und unter günstigen Umständen prägt sich ein breites Sensibilisirungsmaximum zwischen *C* und *D* im Sonnenspectrum erkennbar aus (s. Curve III).

Der Farbstoff wirkt recht günstig und darf aber in nicht zu geringen Concentrationen angewendet werden.

### Grüner Farbstoff aus Toluylaldehyd.

Ein von Herrn Dr. J. Walter hergestellter Farbstoff aus Toluylaldehyd in Dimethylanilin steigert die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine gegen die weniger brechbaren Strahlen des Spectrums. Bei reichlicher Belichtung erstreckt sich die Wirkung schwach und gleichmässig von *E* angefangen bis über *B* und zeigt uns im Orange ein geringes Maximum ( $C\frac{1}{4}D$ ) nicht unähnlich wie Methylgrün (s. meine frühere Abhandlung).

Ammoniakzusatz verändert die grüne Farbe der Lösung nicht; die sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber tritt dann aber deutlicher hervor.

### Neutralviolett.

Das in der Farbenfabrik von Gans in Frankfurt dargestellte Neutralviolett zeigt in gefärbten Gelatinefolien eine einseitige Absorption des Spectrums von Violett angefangen durch das ganze Blau, Grün und Gelb und den Anfang des Orange. Die Absorption reicht (bei starker Färbung) bis 582 oder 590 Milliontel Millimeter Wellenlänge.

Eine damit gefärbte Bromsilbergelatineplatte erfährt eine Steigerung der Empfindlichkeit für Grün, Gelb, Orange und Roth. Das photographische Bild des Sonnenspectrums erstreckt sich bei sehr reichlicher Belichtung von Ultraviolett bis über *B* im Roth; von der Fraunhofer'schen Linie *E* wird die Wirkung wohl auffallend geringer, aber von da ab verläuft sie noch immer kräftig und gleichmässig bis *B* (s. Curve VII).

Dieser Farbstoff kann deshalb bei der Photographie des Spectrums nützlich sein, gibt aber nur bei reichlicher Belichtung eine genügend kräftige Zeichnung der Linien in Gelb und Orange. Ich empfehle ihn als wässeriges Bad für Bromsilbergelatine zu verwenden.

#### Krystallviolett <sup>1</sup>

wirkt ähnlich wie Methylviolett 6*B*. Es steigert die Empfindlichkeit von Bromsilbergelatine für Orange, mit einem Maximum bei  $C\frac{1}{3}D$  (vergl. meine frühere Abhandlung).

#### Poirrier's Blau.

Dieser Farbstoff, welcher auch als Indicator zum Titriren mit Säuren empfohlen wurde,<sup>2</sup> löst sich in Alkohol mit schön blauer Farbe auf; eine Spur Salzsäure macht die Farbe intensiver. Diese Lösung mit viel Wasser vermischt, dient als Bad für Bromsilberplatten. Diese werden dadurch in nicht bedeutendem Grade empfindlicher für sämtliche weniger brechbaren Strahlen. Bei meinen Versuchen trat jedoch nirgends ein Sensibilisierungsmaximum auf, sondern die Wirkung erstreckte sich ziemlich schwach und gleichmässig bis ins Roth (gegen *B*). Diese Wirkung stellt Curve VI in Figur 1 dar.

#### Salzsaurer Diazoamidobenzol.

Von diesem Farbstoff erwähnt Herr Messerschmitt, dass er eine gleichmässige Absorption besitze, welche sich über grössere Theile des Spectrums vom violetten Ende an erstrecke. Trotzdem er kein Absorptionsmaximum zeige, erscheine dennoch ein Sensibilisierungsmaximum im Gelb (zwischen *D* und *b*).

<sup>1</sup> Aus Chlorkohlenoxyd (Geigy).

<sup>2</sup> Chemisches Centralblatt. 1885, S. 758.

Ich versuchte gleichfalls diesen Körper (bezogen von Dr. Schuchardt) und färbte mit einer schwach ammoniakalischen Lösung meine Bromsilbergelatineplatten. Die photographische Aufnahme des Sonnenspectrums zeigte, dass die Lichtempfindlichkeit namhaft für Grün und Gelb gestiegen war. Die Wirkung war bis ins Grün ( $E^2/3D$ ) sehr intensiv und erstreckte sich bei längerer Belichtung intensiv bis über  $D$  gegen  $C$  ins Orange (s. Curve IV, Fig. 1; die punktirte Linie stellt das Spectrumbild auf nicht gefärbter Bromsilbergelatine dar). Das Auftreten eines Sensibilisirungsmaximums konnte ich nicht bemerken.

Ich will jedoch Herrn Messerschmitt's Angaben nicht anzweifeln, da ja die chemischen Präparate verschieden sein können und weil ich selbst einen ähnlichen Fall am Helianthin beobachtete, wo der Farbstoff eine gleichmässige Absorption (ohne Absorptionsmaximum) zeigt, aber dennoch ein schwaches Sensibilisirungsmaximum zeigt.

### Chlorophyll,

welches bei Bromsilbercollodion ein guter Sensibilisator für Roth ist (nach Becquerel, Cros, Vogel, Ives), wirkt bei Bromsilbergelatine sehr unsicher; die alkoholische Lösung dringt nämlich in die Gelatine ein und wirkt fast nicht. Trotzdem fand ich es auch in letzterem Falle wirksam. Durch fortgesetzte Versuche bin ich zu einer Färbungsmethode gelangt, welche Chlorophyll mit ziemlicher Sicherheit auf Bromsilbergelatine anzuwenden erlaubt.

Man extrahire nämlich Epheublätter mit warmem Alkohol. Eine auf diese oder eine andere Weise hergestellte möglichst concentrirte alkoholische Chlorophyll-Lösung giesst man in schwach ammoniakalisches Wasser. Schon nach Zusatz von 10 bis 20 Procent der alkoholischen Lösung soll das Wasser stark grün gefärbt sein. Das Alkali erhält das Chlorophyll in Wasser gelöst. Diese Lösung absorbirt zwar das rothe Licht weniger stark als die ursprüngliche alkoholische Chlorophyll-Lösung, eignet sich aber besser zum Baden von Gelatineplatten.

War die Chlorophyll-Lösung genügend concentrirt, so bemerkt man eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit für Grün,

Gelb, Orange und Roth. In manchen Fällen erschien die sensibilisirende Wirkung des Chlorophylls im engen Anschluss an das gewöhnliche Spectrumbild auf Bromsilber und verlief schwach und gleichmässig bis gegen *B* im Roth.

In anderen Fällen trat ein schwaches Maximum der Sensibilisierung zwischen *B* und *C* und ein zweites zwischen *C* und *D* auf; ähnlich wie es von Becquerel und Cros<sup>1</sup> bei Bromsilbercollodion beobachtet wurde.

### Naphtolblau und Neutralblau.

Naphtolblau (bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz) sowie das damit vielleicht identische Neutralblau von der Frankfurter Anilinfarbenfabrik (Gans & Co.) löst sich in Wasser leicht mit dunkler violettblauer Farbe und verändert sich nicht nach Zusatz von Ammoniak. Es ist nicht identisch mit Indophenol.<sup>2</sup> Naphtolblau ist ein guter Sensibilisator für die weniger brechbaren Strahlen des Sonnenspectrums. Ich verwende ihn in wässriger Lösung 1 : 3000 bis 1 : 10.000 unter Zusatz von  $\frac{1}{2}$  bis 2 Procent Salmiakgeist als Bad für Bromsilbergelatineplatten.

Ohne Ammoniak ist die sensibilisirende Wirkung dieses Farbstoffes viel geringer.

Die sensibilisirende Wirkung macht sich über das ganze Grün, Gelb, Orange und das sichtbare Roth des Sonnenspectrums geltend. Bei genügender Belichtung verläuft die photographische Wirkung von Ultraviolett bis gegen die Fraunhofer'sche Linie *E* kräftig, von da ab schwächer, aber sehr deutlich und gleichmässig bis über die Linie *a* im Roth. Bei *C* erhebt sich die Wirkung zu einem breiten, nicht sehr hervorragendem Maximum (Curve IX).

Hält man die blauen und violetten Lichtstrahlen durch Verschieben eines rothen Glases<sup>3</sup> oder einer wässrigen Lösung von

<sup>1</sup> Siehe Eder's „Ausführliches Handbuch der Photographie“, 1885 II. Theil, S. 17.

<sup>2</sup> Im „Neuen Handwörterbuch der Chemie“ von Fehling (Bd. IV, S. 627 und 661) sind beide Farbstoffe als identisch erklärt.

<sup>3</sup> Kupferoxydulglas lässt nur das Roth und Orange und einen Theil der gelben Strahlen durch.

Chrysoïdin<sup>1</sup> vor den Spalt des Spectrographen ab, so erhält man eine noch viel klarere Photographie des rothen Theiles des Sonnenspectrums und das Bild erstreckt sich bis über die Linie *A* im äussersten sichtbaren Roth, ja wie es scheint, bis Infraroth.

Von allen künstlichen Farbstoffen, welche bis jetzt untersucht wurden, sensibilisirt das Naphtolblau die Bromsilbergelatine am weitesten gegen Roth. Die Photographie des Spectrums auf derartig gefärbten Platten ist (bei sehr reichlicher Belichtung) viel deutlicher und die Linien sind viel schärfer, als dies bei ungefärbten Platten trotz aller Kunstgriffe möglich ist.

Naphtolblau übertrifft das Chlorophyll, welches Bromsilbergelatine gleichfalls gegen Roth sensibilisirt, bedeutend an Kraft und Intensität der photographischen Wirkung im Roth. Das mit Cyanin gefärbte Bromsilber ist wohl empfindlicher im Orange, aber weniger empfindlich im äusseren Roth.

Das Arbeiten mit solchen Platten erfordert viele Vorsicht. Ich benütze eine dunkelrothe Lampe, welche so aufgestellt ist, dass kein directes Lampenlicht die Platte trifft. Besser ist es aber, über das rothe Glas noch braunes Seidenpapier zu legen und die ganze Arbeit des Badens soviel als möglich im Finstern zu beendigen. Man kann durch blosses Tasten diese einfachen Operationen ganz sicher beendigen. Getrocknet müssen die Platten in absoluter Finsterniss werden. Beim Einlegen in die Cassetten genügt ganz schwaches rothes Licht. Den Verlauf der Entwicklung verfolgt man zeitweilig bei rothem Licht; inzwischen deckt man die Tasse völlig zu.

Als Entwickler dient der Pyrogallol-Pottaschen-Entwickler<sup>2</sup> mit Zusatz von einigen Tropfen Bromkaliumlösung (1 : 10) pro 100 CC. Entwickler.

---

<sup>1</sup> Die Chrysoïdinlösung wird in Glaswannen vor den Spalt gebracht. Dieselbe absorbiert kräftig Ultraviolett, Violett und Blau; die gelbgrünen, gelben und rothen Strahlen aber lässt dieser Farbstoff mit geringer Schwächung durch und desshalb eignet er sich insbesondere als Schirm bei der Spectralphotographie der weniger brechbaren Strahlen von der Linie *E* angefangen.

<sup>2</sup> Siehe meine frühere, mehrmals citirte Abhandlung, sowie mein „Handbuch der Photographie“. 3. Bd. 1886.

Zur orthochromatischen Photographie von Ölgemälden habe ich mit Naphтолblau noch keine befriedigenden Resultate erhalten.

### Chinolingelb.

Ich erhielt das Chinolingelb,<sup>1</sup> welches die Berliner Farbenwerke darstellen, durch die Schering'sche Chemische Fabrik. Dasselbe zeigt ein starkes Absorptionsspectrum im Blau und deshalb erwartete ich eine Empfindlichkeitssteigerung im Blau.

Die Wirkung war jedoch nicht sehr günstig. Allerdings trat das Blau zwischen *G* und *F* kräftiger hervor (entsprechend dem Absorptionsband), allein es sank die Empfindlichkeit für violette und ultraviolette Strahlen.

Es fiel mir auf, dass dieser Farbstoff eine sehr schöne Schärfe und Klarheit der Fraunhofer'schen Linien im Spectrumbild bewirkte und die Entstehung von sogenannten Lichthöfen verhinderte.

### Indifferente Farbstoffe.

Es gibt viele Farbstoffe, welche nur eine schwache und einige welche gar keine photographische Sensibilisirung des Bromsilbers bewirken und dennoch deutlich auf die Entstehung des photographischen Bildes auf Bromsilbergelatine Einfluss nehmen, und zwar dort, wo die normale dem Bromsilber im Allgemeinen eigenenthümliche Lichtempfindlichkeit vorhanden ist; d. i. insbesondere Indigoblau, Violett und Ultraviolett.

Solche Farbstoffe bewirken, dass die Fraunhofer'schen Linien schärfer und klarer hervortreten (ähnlich wie mit Anisolgelb) und überhaupt, dass sich die Platte im Entwickler klar hält. Solche Farbstoffe sind z. B.: das „Extra-Para-Blau“ und das „Pt-Blau“ aus der Farbenfabrik von Meister-Lucius; beide drücken wohl die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers herab, aber die günstige photographische Wirkung, betreffend die Reinheit der Linien, tritt vom Ultraviolett bis gegen Grün hervor.

Ähnlich wirken viele orangefarbige und gelbe Farbstoffe, sowohl sensibilisirende als nicht sensibilisirende. Sie hindern die

---

<sup>1</sup> Das spirituslösliche Chinolingelb wird aus Phtalsäure und Chinaldin dargestellt; das wasserlösliche ist die Sulfosäure der vorigen Verbindung.

Entstehung von Lichthöfen; z. B. bewirken sie auch, dass sich die Wolken besser am Himmel abheben, wenn man Aufnahmen im Freien macht. Diese secundäre Wirkung erscheint z. B. auch bei Eosin und Chrysanilin etc., welche nebenbei auch Sensibilisatoren für Gelb oder Grün sind, jedoch glaube ich nicht, dass die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe mit dieser Erscheinung etwas gemein hat. Wahrscheinlich wird die seitliche Zerstreuung des Lichtes<sup>1</sup> innerhalb der Schicht oder das zu tiefe Eindringen von intensiven Lichtmengen vermindert.

Chinin sulfuricum soll nach J. M. Messerschmitt<sup>2</sup> die Empfindlichkeit gegen weisses Licht und gegen Ultraviolett erhöhen und Messerschmitt knüpft die Vermuthung daran, dass dies mit der Fluorescenz des Chinin zusammenhänge. Nach meinen wiederholten Versuchen wirkt Chinin weder als Bad der Bromsilbergelatineplatte (vor der Belichtung) noch als Zusatz zur geschmolzenen Emulsion (was J. Plener gleichfalls ohne Erfolg versucht hatte) günstig. In verdünnten Lösungen ändert es die Lichtempfindlichkeit nicht; in concentrirten vermindert es dieselbe sogar. Auch das von Messerschmitt als günstig erklärte Baden nach der Belichtung und vor dem Entwickeln war nutzlos. (Siehe weiter unten.)

### Über eine angebliche anormale Wirkung des photographischen Sensibilisators: Chrysanilin.

In seiner Abhandlung: „Spectralphotometrische Untersuchungen einiger photographischer Sensibilisatoren“ schreibt Herr J. R. Messerschmitt<sup>3</sup> über eine angebliche anormale Wirkung des Chrysanilin auf Bromsilbergelatine: Photographirt man das Spectrum auf einer mit Chrysanilin gefärbten Bromsilbergelatineplatte, so erscheint eine stark sensibilisirende Wirkung im Grün (bis *D*), welche sich an das gewöhnliche Spectrumbild auf

---

<sup>1</sup> Sogenannte „Molecular-Dispersion“ oder „Molecular-Irradiation“ (vergl. Eder's „Handbuch der Photographie“. Bd. II, S. 54, worin die Irradiation und seitliche Extension des photographischen Bildes eingehend behandelt sind).

<sup>2</sup> Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge, Bd. XXV. 1885, S. 671.

<sup>3</sup> Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge. Bd. XXV. 1885. S. 655.

Bromsilber anschliesst.<sup>1</sup> Nimmt man aber ein Spectrumbild auf einer ungefärbten Bromsilberplatte auf, badet sie dann in einer Chrysanilinlösung (1:20000) und entwickelt sie, so soll (nach Messerschmitt) derselbe Effect erzielt werden. „Es ist dies sehr bemerkenswerth, schliesst Messerschmitt, da von einer sensibilisirenden Wirkung bei einer ungefärbten Platte hier doch nicht die Rede sein kann.“

Diese Angabe ist von einschneidender Wichtigkeit für die Theorie der sensibilisirenden Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber. Sie erschüttert das Fundament der bisher gegebenen Theorien dieser Erscheinung, welche sich auf die veränderte Lichtabsorption im gefärbten Bromsilber stützen und nach welchen der Farbstoff schon während der Lichtwirkung vorhanden sein muss.

Ich wiederholte desshalb Messerschmitt's Experiment; allein immer mit negativem Erfolg.“

In Figur 1 (ausgezogene Curve 5) ist dargestellt wie das Sonnenspectrum auf das vor der Belichtung mit Chrysanilin gefärbte Bromsilber wirkt, wenn das photographische Bild wie gewöhnlich hervorgerufen wird. Es tritt eine kräftige Sensibilisierung in Grün (bei *E*) auf, welche sich als ein intensives Band an das gewöhnliche Bromsilberbild anschliesst. Zugleich sinkt die Empfindlichkeit gegen Violett und Ultraviolett.

Photographirt man aber das Sonnenspectrum auf ungefärbten Bromsilberplatten, badet sie in Chrysanilinlösung und ruft sie dann mit Eisenoxalat-Entwicklung hervor, so entwickelt sich ein Spectrumbild von ganz normalem Typus; es unterscheidet sich kaum von einer Photographie des Sonnenspectrums auf ganz gewöhnlichen Bromsilberplatten mit der üblichen Hervorrufung. Man bemerkt nur, dass das Bild im Hervorrufen (Entwickler) rascher sichtbar wird und dass es sich ein wenig weiter nach Grün zu, sowie etwas weiter ins Ultraviolett erstreckt. (Siehe punktirte Curve 5 in Figur 1.) Von einem kräftigen, gut charakterisirten Band der Sensibilisierung ist nichts zu bemerken.

---

<sup>1</sup> Herr Messerschmitt erwähnt dabei auch die von mir früher (a. a. O.) gemachte identische Angabe, über das spectrale Verhalten des mit Chrysanilin gefärbten Bromsilbers.

Diese Erscheinung ist ganz dieselbe (nur schwächer), wie beim Baden der belichteten Platten vor der Hervorrufung in verdünnten unterschwefligsaurem Natron (1 : 10000) oder Silbernitrat. Durch diese Mittel wird nur die Gesamttempfindlichkeit des Bromsilbers gesteigert<sup>1</sup> oder die Schnelligkeit, mit welcher das Bild im Entwickler erscheint, befördert. Eine eigentliche, scharf charakterisirte Steigerung der Farbeempfindlichkeit ist damit nicht verbunden.

Somit entscheidet auch dieses Experiment zu Gunsten des „Absorptionsprincipes“, weil der Farbstoff ganz anders wirkt, wenn er während der Lichtwirkung im Bromsilber anwesend ist und lichtabsorbirend wirkt, als wenn er erst nach der Belichtung einwirkt.<sup>2</sup>

### **Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographischer sensibilisirender Wirkung. Bestimmung der Wellenlänge für die Maximalwirkung.**

Bekanntlich bewirken die „sensibilisirenden“ Farbstoffe, welche einen Absorptionsstreifen im Spectrum zeigen, eine demselben örtlich entsprechende Steigerung der Lichtempfindlichkeit des damit gefärbten Bromsilbers. Ferner ist es Thatsache, dass niemals ein genaues Zusammenfallen des Absorptionsstreifens der gefärbten Gelatinefolie mit dem Orte, wo im Spectrum die Farbeempfindlichkeit erhöht wird, stattfindet. Diese Angabe machte schon Prof. Vogel. Ich selbst verglich die Absorption von gefärbten Gelatinefolien und die Sensibilisirungsmaxima auf der entsprechend gefärbten photographischen Platte und hatte in meiner früheren Abhandlung (a. a. O.) als Differenz des Absorptionsmaximum in Gelatine und des Sensibilisirungsmaximum auf Bromsilber = 16 bis 20 Milliontel Millimeter Wellenlänge gesetzt.

---

<sup>1</sup> Allerdings nicht immer stark und bei manchen Sorten von Bromsilbergelatine tritt diese Wirkung gar nicht ein.

<sup>2</sup> Ich versuchte noch einige andere Farbstoffe in derselben Richtung. Aber sie alle brachten, wenn sie nach der Belichtung auf die Platte gebracht wurden, keine Wirkung als Sensibilisatoren hervor und ich setzte deshalb diese Versuche nicht weiter fort.

**T a b e l l e I.**

	Mitte des Maximums des Absorptionsspectrums des Farbstoffes. (Ausgedrückt in Milliontel Millimeter Wellenlänge.)			Mitte des Maximums der photographischen Sensibilisirung auf der gefärbten Bromsilbergelatine. (Ausgedrückt in Milliontel Millimeter Wellenlänge.)		Differenz des Absorptionmaximums des Farbstoffes in Gelatine und des Sensibilisirungsmaximums des gefärbten Bromsilbers. (Ausgedrückt in Milliontel Millimeter Wellenlänge.)
	Alkoholische Lösung. (Dichte des Alkohols = 0.849).	Wässrige Lösung ( $d = 1$ ).	Gefärbte trockene Gelatinefolie. (Dichte der Gelatine = 1.326).	(Dichte des Bromsilbers = 0.353.)		
Eosin, gelblich (Tetrabromfluoresceïnatrium) . . . . .	529	522	530	560	$d = 30$	
Eosin, bläulich (Tetraiodfluoresceïnatrium) . . . . .	529	522	540	563	$d = 23$	
Fluoresceïn und Ammoniak . . . . .	499	488	499	527	$d = 28$	
Cyanosin . . . . .	552	543	555	575	$d = 20$	
Naphtalimroth . . . . .	569	518	532	580	$d = 48$	
Cyanin . . . . .	590	595	590	613	$d = 23$	
Methylerythrin . . . . .			546	570	$d = 24$	

Krystallviolett .....	599	626	$d = 27$
Gentianaviolett <i>R R</i> mit Am- oniak .....	599	630	$d = 31$
Anilinroth .....	560	574	$d = 14$
Toluidinroth .....	561	580	$d = 19$
Methylviolett .....	595	626	$d = 31$
Anisoloth .....	522	550—560	$d = 28-38$
Echtroth .....	490 (?)	555	$d = 65$
Fluorescïn, alkalisch (noch nass)	499	527	$d = 28$
Bleu fluorescent .....	{ äusserstes Maxim. in Roth 613 }	660	$d = 47$
Violett aus Säurefuchsin und Benzylchlorid .....	574	597	$d = 23$
Violett aus Paraoxybenzaldehyd und Dimethylanilin .....	{ äusserstes Maxim. in Roth 613(?) }	660 (?)	$d = 47$
Safranin .....	643 (?)	560	$d = 17$
Corallin .....	562	585	$d = 13$
Solidgrün .....	635	650	$d = 15$

In den „Spectralphotometrischen Untersuchungen einiger photographischer Sensibilisatoren“ von J. B. Messerschmitt<sup>1</sup> finden sich mannigfaltige Berührungspunkte mit meinen früher publicirten Untersuchungen über denselben Gegenstand.

Auf die zahlreichen genauen durch Messerschmitt vorgenommenen Bestimmungen der Lichtabsorption von Eosin, Cyanosin, Methyleosin, Fluoresceïn, Cyanin, Chrysanilin, Diamidoazobenzol, welche für die Kenntniss der Absorptionsverhältnisse dieser Substanzen von hohem Werthe sind, gehe ich hier nicht näher ein.

Dagegen ist es für die vorliegenden Untersuchungen von Interesse, dass Herr Messerschmitt als Differenz die Mitte der Absorption der gefärbten Gelatinefolie und jener der Sensibilisirung auf Bromsilber fand:

Bei Eosin	29	Milliontel	Millimeter	Wellenlänge
„ Cyanosin	15	„	„	„

Diese Übereinstimmung mit meinen Angaben ist somit eine befriedigende.

Ich unterzog aber trotzdem die Absorptionsverhältnisse einiger Farbstoffe im gelösten und trockenem Zustande (gefärbte Gelatinefolien) einer genaueren Untersuchung und verglich sie mit der durch dieselben bewirkten photographischen Sensibilisirung von Bromsilbergelatine. Dabei wurde die Mitte der intensivsten Absorptionsbänder und die Mitte der photographischen Maximalwirkung in Gelb, Orange oder dergl. gemessen und deren Lage im Spectrum auf Milliontel Millimeter Wellenlänge reducirt. Am genauesten gelingt diese Messung, wenn der Farbstoff ein schmales intensives Absorptionsband zeigt, woran dann in der Regel ein schmales Band der Sensibilisirung am photographischen Bilde einer gefärbten Bromsilberplatte die Folge ist.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Zeigen die Farbstoffe kein schmales Absorptionsband, sondern ist das Absorptionsspectrum einseitig, d. h. absorbiren sie die eine Hälfte des Spectrums völlig, so ist die vergleichende Ortsbestimmung der Lichtabsorption der Farbe und der sensibili-

<sup>1</sup> Annalen der Physik und Chemie. 1885. Neue Folge. Bd. XXV., S. 655.

sirenden Wirkung auf die Bromsilberplatte eine viel schwierigere. Mit zunehmender Intensität (Concentration) der Farbstofflösung rückt das Absorptionsband immer weiter und auch die Grenze einer einseitigen gleichmässigen Sensibilisirung ist auf der photographischen Platte schwer zu bestimmen. Ich bestimmte annähernd die Grenze des intensiven Absorptionsspectrums und die Grenze der kräftigen Sensibilisirung der gefärbten photographischen Platte und fand die in der Tabelle II mitgetheilten Zahlen:

Tabelle II.

	Absorption der gefärbten Gelatinefolie. (Ausgedrückt in Milliontel Millimeter Wellenlänge.)	Photographische Sensibilisirung der gefärbten Bromsilbergelatine von Ultraviolett bis (Ausgedrückt in Milliontel Millimeter Wellenlänge.)	Differenz der Grenzen der Absorption des Farbstoffes und der Sensibilisirung des gefärbten Bromsilbers. (Ausgedrückt in Milliontel Millimeter Wellenlänge.)
Neutralblau . . . . .	{ Absorbirt Roth, Orange, Gelb, allmählig gegen Grün schwächer werdend ; besonders bis 656—500 }	764—770 (?)	
Chrysanilin nitric. .	Von Violett bis 510	540	$d=30$
Helianthin . . . . .	{ Von Violett bis 510 oder 520 }	590—630	
Salzsaures Diamido-azobenzol + NH <sub>3</sub> }	Von Violett bis 555	574	$d=19$
Neutralviolett . . . . .	{ Von Blau bis 582 oder 590 }	670	$d=80$

Es liegt also das Sensibilisirungsmaximum bei gefärbter Bromsilbergelatine-Emulsion stets um ein gewisses Stück weiter gegen Roth zu, als das Absorptionsmaximum bei gefärbten Gelatineblättern. Man muss als Grund der Verschiedenheit annehmen, dass diese Wirkung auf die grössere Dichte und das grössere Lichtbrechungsvermögen des Bromsilbers, welches den Farbstoff einschliesst, zurückzuführen ist. (Vergl. die Dichte der

von mir untersuchten Medien in der Tabelle I.) Da ich ferner bewiesen hatte (a. a. O.), dass das Bromsilber selbst den Farbstoff aufnimmt, so wäre wohl die beschriebene Erscheinung genügend erklärt.

Herr Messerschmitt bemängelt jedoch in seiner mehrmals erwähnten Abhandlung, dass es noch nicht experimentell festgestellt sei, ob das Bromsilber, als gefärbtes Medium gedacht, thatsächlich diese Verschiebung des Absorptionsstreifens bewirke.

Um nun diese Zweifel hierüber zu beseitigen, untersuchte ich das Absorptionsspectrum vom gefärbten Bromsilber.

### Absorptionsspectrum des gefärbten Bromsilbers.

Die Untersuchung desselben ist nicht einfach auszuführen, weil das Bromsilber unter denselben Umständen erzeugt werden muss, wie es in der photographischen Platte vorkommt.<sup>1</sup> Man muss somit das Bromsilber bei Gegenwart von Gelatine in Form einer Emulsion darstellen und mittelst der P l e n e r'schen Centrifugalmaschine (siehe meine frühere Abhandlung) von der Gelatinelösung trennen. Die ganze Arbeit muss in völliger Finsterniss oder bei rubinrothem Lichte geschehen.

Zur Färbung des Bromsilbers wählte ich Eosin, weil dieses ein intensives Absorptionsband und ein eben solches Sensibilisirungsmaximum gibt, deren Lage relativ leicht bestimmbar ist.

Das mit Eosin gefärbte und dann durch Centrifugiren bestens gewaschene Bromsilber ist rosenroth. Es ist ausserordentlich lichtempfindlich. Die rothe Färbung verschwindet im Sonnenlichte in wenigen Secunden; es muss daher in absoluter Finsterniss aufbewahrt werden.

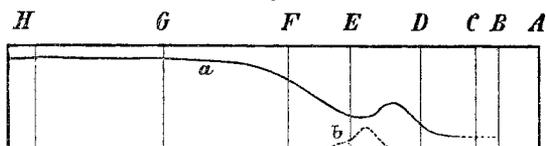
Die Untersuchung des Absorptionsspectrums desselben im Tagelichte, muss daher mit der grössten Schnelligkeit und an oft gewechselten Proben durchgeführt werden. Das Bromsilber wurde in dünner Schicht auf eine Glasplatte aufgestrichen und nass oder trocken vor den Spectralapparat gebracht.

---

<sup>1</sup> Das aus wässerigen Lösungen gefällte, sowie das aus Collodionemulsion enthaltene Bromsilber zeigt ein anderes Absorptionsspectrum im Blau; desshalb wendete ich es zu meinen Versuchen nicht an, da ich ja doch Bromsilbergelatine-Emulsion benützte.

Im Absorptionsspectrum des mit Eosin gefärbten und dann durch Centrifugiren gewaschenen Bromsilber ist deutlich das Absorptionsband des Eosin erkennbar, nur ist dasselbe weiter gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, als dies beim reinen Farbstoff oder auch bei einer damit gefärbten Gelatinefolie der Fall ist: Curve in Figur 2 zeigt diese Verschiebung.

Fig. 2.



- a) Absorption des Spectrums durch mit Eosin gefärbtes Bromsilber.  
 b) Absorption durch mit Eosin gefärbte Gelatine.

Die Mitte des Absorptionsbandes liegt bei 562 bis 564 Milliontel Millimeter Wellenlänge, d. i. an der Stelle, wo auch die Mitte der gesteigerten Empfindlichkeit der photographischen Eosinbromsilberplatte (= 563 Milliontel Millimeter) liegt. Es fällt also die optische Absorption der gelbgrünen Strahlen des Spectrums durch Eosinbromsilber mit der Lage des Sensibilisirungsmaximums örtlich zusammen.

Damit ist erstens der Nachweis geliefert, dass das Bromsilber (als gefärbtes Medium gedacht), den Absorptionsstreifen des Farbstoffes sehr stark gegen Roth zu verschiebt und zweitens wird gezeigt, dass hiebei das Absorptionsmaximum genau an jene Stelle fällt, wo das Sensibilisirungsmaximum liegt.

Die Untersuchung des Absorptionsspectrums des Eosinbromsilbers zeigt noch ein interessantes Ergebniss: Das Bromsilber (wie es in der hochempfindlichen Gelatineemulsion enthalten ist) zeigt eine Lichtabsorption, welche das ganze Sonnenspectrum umfasst und am stärksten im blauen Theil desselben auftritt. Bei Gegenwart von Eosinbromsilber zeigt sich der dem Eosin zukommende Absorptionsstreifen sowohl nach Roth als Grün zu verbreitert, indem sich an denselben beiderseits allmählig verlaufende Absorptionsschatten anschliessen.

Die letzteren mögen wohl der Schlüssel zu der Erscheinung sein, dass oft beiderseits vom Sensibilisirungsmaximum sich eine

photographische schwache Wirkung überraschend weit verfolgen lässt.

### Schlussfolgerungen.

Diese Resultate und die Zahlen der oben mitgetheilten sind für weitere Schlussfolgerungen von Belang. Sie zeigen nämlich:

1. Dass weder das Absorptionsspectrum der alkoholischen, noch der wässerigen Lösung des Farbstoffes oder der trockenen gefärbten Gelatinefolie mit der Lage des photographischen Sensibilisierungsmaximums auf gefärbter Bromsilbergelatine zusammenfällt. Dies ist ein neuer Beweis dieser schon früher als gültig angenommenen Thatsache.

2. Das Sensibilisierungsmaximum des gefärbten Bromsilbers liegt weiter gegen Roth zu, als das Absorptionsmaximum irgend einer der untersuchten Lösungen.

3. Die Dichte des Bromsilbers ( $d=6.353$ ) ist gegenüber jener der Gelatine ( $d=1.326$ ) so gross, dass man wohl die grössere Dichte des brechenden Mittels als Grund dieser Verschiebung ansehen kann. Obschon das „Kundt'sche Gesetz“ sehr viele Ausnahmen zeigt,<sup>1</sup> so ist doch in diesen speciellen Fällen eine grosse Regelmässigkeit vorhanden.

4. Die Lage des Absorptionsmaximums des Farbstoffes (in Gelatine) und des Sensibilisierungsmaximums auf gefärbtem Bromsilber im Spectrum differirt im Mittel ziemlich regelmässig um 30 Milliontel Millimeter Wellenlänge. Das heisst: Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber an der durch den Farbstoff sensibilisirten Stelle photographisch am meisten zersetzen, besitzen im Mittel eine um 30 Milliontel Millimeter kürzere Wellenlänge als jene, welche von der gefärbten Gelatine (ohne Bromsilber) absorbirt werden.

5. Das Absorptionsspectrum von mit Eosin gefärbtem Bromsilber und das Maximum der photographischen sensibilisirenden Wirkung von Eosin auf Bromsilber decken sich völlig; das heisst: Jene Lichtstrahlen, welche vom eosinhältigen Bromsilber absorbirt

---

<sup>1</sup> Z. B.: Bei wässerigen und alkoholischen Lösungen und in vielen anderen Fällen, wie H. W. Vogel zeigte.

werden, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das gefärbte Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt.

6. Abweichungen von dem Absorptionsspectrum gefärbter Gelatinefolien von dem photographischen Spectrumbild auf dem ebenso gefärbten Bromsilber dürfen als keine Ausnahmen von dem „Absorptionsprincip“ betrachtet werden, denn das Absorptionsspectrum eines gefärbten Mediums gestattet niemals einen sicheren Schluss auf das Absorptionsspectrum eines anderen ebenso gefärbten Mediums.

Theilt man Farbstoffe, welche sensibilisiren, in mehrere Gruppen (wie Messerschmitt empfahl), so ergibt sich folgende Übersicht:

1. Farbstoffe, welche das Spectrum vom Violett her allmählig fortschreitend absorbiren und deren sensibilisirende Wirkung sich ohne Maximum eng an die gewöhnliche photographische Wirkung anschliesst.<sup>1</sup> Hieher gehören: Lösliches Berlinerblau, Poirrierblau, Anilinblau, Chrysanilin, verschiedene Ponceauarten, Curcuma, Neutralviolett, Chrysolin, Diazoamidobenzol, Jasmin, Säureorange, mitunter Neutralblau u. a.

Ferner erscheinen bei manchen der sub 2 erwähnten Farbstoffe bei gewissen Concentrationsgraden und Belichtungszeiten die Maxima der Sensibilisirung so schwach, dass sie kaum oder gar nicht mehr kenntlich sind.

2. Farbstoffe, welche einen Absorptionsstreifen im Spectrum und ein entsprechend nach Roth zu verschobenes Sensibilisirungsmaximum zeigen. Hieher gehören insbesondere die Eosinfarben, Cyanosin, Methylethrin, Phloxin, Rose bengal, Anilinroth, Naphtalinroth, Cyanin, Resorcinblau, Corallin, Bleu Coupier, Safranin, Methylviolett, Säureviolett, Methylgrün, Säuregrün, manche Ponceauarten u. a.

Bei vielen dieser Farbstoffe wird das Sensibilisirungsmaximum und das gewöhnliche photographische Spectrumbild auf Bromsilber durch eine zusammenhängende gleichmässige

---

<sup>1</sup> Scheinbare Ausnahmen machen nur ein oder zwei Farbstoffe, welche innerhalb der eng anschliessenden Wirkung zuweilen ein Maximum aufweisen, ohne sonst eine abweichende Erscheinung zu zeigen. (Vergl. Punkt 6.)

photographische Wirkung verbunden. Am auffallendsten ist dies bei Methylviolett, Anilinroth, einigen violetten Farbstoffen aus Säurefuchsin, insbesondere aber beim Neutralviolett, Naphtolblau und Neutralblau der Fall.

Das mit Naphtolblau oder Neutralblau gefärbte Bromsilber (in Form von Bromsilber-Gelatineplatten) besitzt von allen bis jetzt bekannten photographischen Präparaten die grösste qualitative Empfindlichkeit für Licht von verschiedener Wellenlänge; die Lichtempfindlichkeit erstreckt sich von 360 bis 760 Millimeter Wellenlänge ohne Unterbrechung. Diese von mir entdeckte Art der Sensibilisirung des Bromsilbers ist am geeignetsten zur Photographie der weniger brechbaren Lichtstrahlen (vom äussersten Roth angefangen); eignet sich jedoch auch sehr gut zur Photographie am blauen Ende des Spectrums, sowie von Ultraviolett.

Diesem Körper kommt also eine qualitative Lichtempfindlichkeit zu, welche nicht nur die Farbenempfindlichkeit der Netzhaut des menschlichen Auges in sich schliesst, sondern auch noch das Ultraviolett umfasst.

Ein Theil der von mir entdeckten Sensibilisatoren dürften entweder für sich allein oder mit Eosin etc. gemischt für die „orthochromatische Photographie“ verwendbar sein, wofür in der vorliegenden Abhandlung die nöthigen Anhaltspunkte gegeben sind.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, jenen Herren, welche mich in meinen Arbeiten durch gütiges Zusenden von Versuchsmaterialie unterstützten, meinen Dank auszusprechen. Es sind dies insbesondere die Fabriken von Geigy, Monnet, Gans & Co., Kalle, sowie Herr Dr. Joh. Walter, welche meine Untersuchungen in hohem Grade förderten.

Im Allgemeinen wird also durch die vorliegenden Untersuchungen, die zuerst von Prof. Vogel aufgestellte Absorptionstheorie unter Berücksichtigung meiner Ergänzungen als vollständig richtig erwiesen. Fasst man Alles zusammen, so ergibt sich folgendes Gesetz für die sensibilisirende Wirkung der Farbstoffe auf Bromsilber:

Viele Farbstoffe wirken auf Bromsilber (oder AgCl) sensibilisirend, wobei die Empfindlichkeitssteigerung gegen farbiges

Licht durch das Absorptionsvermögen der Farbstoffe gegen das Licht bestimmt wird. Jene Lichtstrahlen, welche das gefärbte Bromsilber absorbirt, besitzen dieselbe Wellenlänge, wie jene, für welche das sensibilisirte (gefärbte) Bromsilber die gesteigerte photographische Empfindlichkeit zeigt. Ein schmales oder breites Band der Absorption gibt ein ebensolches bei der Sensibilisirung. Durch gewisse Farbstoffe (z. B. Naphtolblau) kann die Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für die Lichtstrahlen von längerer Wellenlänge so gesteigert werden, dass sie vom äussersten Roth sich ohne Unterbrechung durch das ganze Spectrum bis weit ins Ultraviolett erstreckt.

---