

Photometrische Versuche über die sensibilisirende Wirkung von Farbstoffen auf Chlorsilber und Bromsilber bei verschiedenen Lichtquellen

und

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Von **Dr. Joseph Maria Eder.**

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. December 1885.)

In einer vorbergehenden Abhandlung¹ habe ich durch eine Anzahl photometrischer Messungen gezeigt, dass das Verhältniss der Lichtempfindlichkeit verschiedener Substanzen sehr bedeutend schwankt, je nach der Qualität der Lichtquelle. Damals bestimmte ich insbesondere die Schwankungen der relativen Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatine, Chlorsilbergelatine und Jodbromcollodion gegenüber dem Tageslicht, Lampenlicht, Magnesiumlicht und Phosphoreszenzlicht.

Später versuchte ich festzustellen, in wie weit die relative Lichtempfindlichkeit von Bromsilber- und Chlorsilbergelatine gegenüber verschiedenen Lichtquellen beeinflusst wird, nach ihrer Sensibilisirung durch verschiedene Farbstoffe; da diese Resultate sowohl zur Charakteristik der Lichtquelle als der lichtempfindlichen Substanz dienen, so stellte ich diese Verhältnisse ziffermässig fest.

¹ Eder, Spectrographische Untersuchung von Normallichtquellen und die Brauchbarkeit der letzteren zu photochemischen Messungen der Lichtempfindlichkeit. (XCI. Bd. d. Sitzber. d. kais. Akademie der Wissenschaften in Wien, II. Abth., Mai-Heft, 1885.)

Ich benützte Chlorsilbergelatine¹ mit Eisenoxalat- oder Eisen-
citrat-Entwicklung,² ferner Bromsilbergelatine mit alkalischem
Pyrogallol-Entwickler; beide wurden mit verschiedenen Farbstoff-
lösungen (ungefähr 1:20000) gebadet und dadurch für die
weniger brechbaren Strahlen sensibilisirt. Als Lichtquelle diente
Tageslicht und Gaslicht (Argandbrenner). Zu den photometri-
schen Messungen wurde das Warnerke Sensitometer³ ver-
wendet.

Die relative Lichtempfindlichkeit der Präparate war die
folgende:

Bei Gaslicht (10 Minuten Belichtung.)

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilber- gelatine	= 1
„ von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin	= 1·3
„ „ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin	= 1·7—2·1
„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin	= 1·7
„ „ Bromsilbergelatine.....	= 50
„ „ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin	= 60—120
„ „ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin	= 45—55

¹ S. Eder und Pizzighelli, Photochemie des Chlorsilbers. Sitzber.
d. kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien, Jänner-Heft, 1881, worin der
von den Autoren erfundene photographische Process kurz beschrieben ist.
— Ausführlicheres siehe Eder's Handbuch der Photographie. 1885, III Theil.

² D. i. eine Mischung von Kaliumoxalat oder Ammoniumcitrat mit
Eisenvitriollösung (s. a. a. O.).

³ Die Beschreibung dieses Instrumentes, siehe Eder's Ausführliches
Handbuch der Photographie. 1885. III. Theil. — Die blau phosphorescirende
Tafel des Sensitometers wurde bei diesen Versuchen entfernt und das In-
strument gegen das Gaslicht gehalten.

Bei Tageslicht.

Lichtempfindlichkeit von gewöhnlicher Chlorsilber-

	gelatine.....	= 1 ¹
„	von Chlorsilbergelatine + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Eosin	= 0·3
„	„ „ + $\left(\frac{1}{80000}\right)$ Eosin	= 0·6— 1
„	„ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin	= 0·3—0·5
„	„ Bromsilbergelatine.....	= 5
„	„ „ + $\left(\frac{1}{30000}\right)$ Eosin	= 4—5
„	„ „ + $\left(\frac{1}{20000}\right)$ Cyanin	= 2—3

Naphтолblau drückte die Gesammtempfindlichkeit sehr herab.

Bemerkenswerth ist noch, dass Eosin und Cyanin auf Chlorsilbergelatine ohne Ammoniakzusatz weniger sensibilisirend wirken, als mit demselben; kohlenaures Ammoniak und Soda wirkt gleichfalls günstig, aber nicht so stark wie Ammoniak.

Die mit Farbstoffen vermischte Chlorsilbergelatine gibt bei genügender Lichtwirkung viel intensivere photographische Bilder, als die ungefärbte; ferner sind die Lichtbilder auf ersterer frei von Lichthöfen oder Irradiationserscheinungen. ² Bei Chlorsilberplatten tritt diese günstige Wirkung der Farbstoffe noch deutlicher als bei Bromsilber hervor. ³

¹ Um allen Missverständnissen vorzubeugen, erwähne ich ausdrücklich, dass Chlorsilber bei Lampenlicht und Tageslicht durchaus nicht gleich stark lichtempfindlich sind; in obiger Tabelle ist die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers nur in beiden Fällen willkürlich = 1 gesetzt worden, um die Relationen der Empfindlichkeitsreihe leichter überblicken zu können.

² Eine Monographie über photographische Irradiation und seitliche Extension des Lichtbildes ist in dem „Ausführlichen Handbuche der Photographie“ des Verfassers 1884., II. Theil, S. 55 enthalten.

³ Solche Färbungen dürften bei der Photographie sehr heller Gegenstände, z. B. auch der Sonne, von nennenswerthem Nutzen sein.

Diese Eigenschaft haben nicht nur Eosin und Cyanin, sondern auch sehr viele andere Farbstoffe; es scheint hiebei nicht nothwendig zu sein, dass der Farbstoff ein Sensibilisator für das Chlorsilber für die weniger brechbaren Strahlen ist, obschon allerdings bei meinen Versuchen in letzterem Falle die Wirkung am auffallendsten hervortrat.

Bekanntlich weist das im photographischen Bilde reducirte Chlorsilber eine sehr verschiedene Farbe auf, je nach der Art Färbung und Zeitdauer des einwirkenden Lichtes (Lampenlicht, Tageslicht) und der Zusammensetzung des Entwicklers (Reductionsmittel, wie z. B. Eisensalze, Hydrochinon, Phenylhydrazin).

Als neuen Factor haben wir auch den Zusatz von Farbstoffen zum Chlorsilber vor der Herstellung des Bildes zu erwähnen. Diese färben das reducirte Silber des Lichtbildes bleibend anders, als dies bei reinem Chlorsilber der Fall ist; die neue Färbung bleibt beständig, selbst wenn jede Spur des Farbstoffes durch die Entwicklungs-, Fixirungs- und Waschbäder ausgewaschen ist. Während z. B. meine Chlorsilbergelatine im Eisencitratentwickler ein olivenbraunes Bild gab, nimmt das Eosin-Chlorsilber eine schwarze bis röthlichbraune Färbung an und auch Cyanin-Chlorsilber gibt dunklere Nuancen.¹

Aus diesen Versuchen folgt also, dass Eosin- und Cyaninzusatz die Chlorsilbergelatine (mit Eisenentwickler) und Bromsilbergelatine entweder unempfindlicher gegen weisses Tageslicht macht oder unter Umständen die Lichtempfindlichkeit nicht ändert, dagegen die Lichtempfindlichkeit gegen Gas- und Lampenlicht oft namhaft steigert.

Diese Erscheinung erklärt sich durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit der Präparate und andererseits durch die ungleiche Vertheilung der farbigen Lichtstrahlen in den verschiedenen Lichtquellen (s. u.).

Dass die photographischen Copirverfahren mit Gelatine-Emulsion, insbesondere mit Chlorsilbergelatine bei Anwendung von Lampenlicht, aus diesen Beobachtungen Nutzen ziehen, bedarf keiner weiteren Ausführungen.

Notizen zur orthochromatischen Photographie.

Das Spectrum der Petroleumflamme und des Gaslichtes zeigt im Vergleich mit dem Spectrum des diffusen Tageslichtes und Sonnenlichtes eine bedeutend grössere relative Helligkeit der minder brechbaren Strahlen. Bei gleicher Gesamthelligkeit der

¹ Z. B. besonders, wenn in dem Bade neben dem Farbstoff viel Ammoniak oder Ammoniumcarbonat zugegen ist, sobald man die Gelatine-Emulsion darin sensibilisirt oder den Farbstoff der ammoniakalischen Emulsion während der Darstellung zusetzt.

Spectren ist die Helligkeit im Gelb in beiden Fällen ziemlich gleich; im Orange ist das Petroleumspectrum 7mal heller als das Sonnenspectrum, dagegen im Grün 2mal geringer, im Blau 40mal geringer als letzteres (Vierordt).

Es müssen desshalb naturgemäss roth- und gelbempfindliche photographische Präparate sich im Petroleum- oder Gaslicht relativ rascher zersetzen, als solche, welche besonders empfindlich im Blau und Violett sind, dies bewies ich zuerst in meiner Eingangs citirten Abhandlung (Mai 1885) bei Eosin-Bromsilber, welches sich bei Lampenlicht dreimal empfindlicher als ungefärbtes Bromsilber erwies, während bei Tageslicht die Empfindlichkeit beider ungefähr gleich war. Daraus erklärt sich auch die geringe Lichtempfindlichkeit der Chlorsilbergelatine, welche das Maximum der Empfindlichkeit an der Grenze des Violett und Ultraviolett besitzt, gegen Petroleumlicht. Ferner erklärt sich dadurch die wesentlich gesteigerte Gesamtempfindlichkeit desselben Präparates gegen Petroleumlicht, nach Zusatz von Eosin, welcher die Empfindlichkeit gegen Gelbgrün steigert und von Cyanin, welches rothempfindlich macht.

Obige Betrachtungen erklären auch einige Beobachtungen bei der „orthochromatischen Photographie“. Es wird nämlich bei derselben die Aufnahme farbiger Gegenstände (Gemälde etc.) in der Weise vorgenommen, dass man vor das photographische Objectiv eine gelbe Scheibe anbringt, um das Blau und Violett zu dämpfen, während in der photographischen Camera eine „orthochromatische Platte“ exponirt ist. Darunter versteht man Platten, deren Empfindlichkeit für Gelb und Orange nach dem Vogel'schen Principe der Sensibilisatoren durch Zusatz von Farbstoffen gesteigert wurde. ¹

¹ Ich bringe hier die von mir vor längerer Zeit publicirten Vorschriften in Erinnerung; man setzt der Emulsion $\frac{1}{20000}$ bis $\frac{1}{50000}$ Eosin zu oder das kräftiger für gelb sensibilisirende Eosin bläulich, Erythrosin, oder Rose bengal oder Gemische dieser mit Cyanin oder (für Roth) Cyanin allein. Man kann auch die Bromsilberplatten in wässerigen Farb-Lösungen von obiger Concentration baden (s. Phot. Correspondenz 1884. S. 95; Sitzber. d. Akad. Wissensch. Dec.-Heft 1884; Dingler's Polytechn. Journ. 1885. Bd. 258. S. 183.)

Trotzdem die Wirkung der Sensibilisatoren sehr auffällig ist und weder bei spectrographischen noch praktischen photographischen Arbeiten der Beobachtung bei einiger Aufmerksamkeit entgeht, wurde dennoch behauptet, das gelbe Glas sei die Hauptsache und der Sensibilisator überflüssig.

Dies ist nicht richtig, denn das gelbe Glas dämpft bloss das Blau und Violett des Gemäldes; ist aber die photographische Platte nicht genügend empfindlich für Gelb etc., so ist wohl selbstverständlich, dass die gelben Pigmente keine photographische Wirkung auf die Platte äussern können.

Allerdings reflectirt kein Pigment eine reine Spectralfarbe und manches rothe Pigment reflectirt blaues Licht; manches gelbe Pigment reflectirt Blau und Grün (z. B. Pikringelb, manche Sorten Anilingelb).¹ Dann werden solche Pigmente vermöge ihres Gehaltes an Grün und Blau auf eine gewöhnliche photographische Platte wirken und bei oberflächlicher Beobachtung könnte man von einer photographischen Wirkung des „Gelb“ sprechen. Man wird also mit gewöhnlicher Bromsilbergelatine, noch besser aber mit Jodbromsilbergelatine² unter Anwendung einer gelben Scheibe auch brauchbare Photographien von Gemälden erhalten, in welchen das Blau und Violett gedämpft sind; wenn aber z. B. Ultramarin neben Chromgelb und Chromorange sich befindet, genügen diese Platten nicht mehr, weil das Gelb relativ zu dunkel kommt, während orthochromatische Platten hinter einer hellgelben Scheibe ein correctes Bild geben.

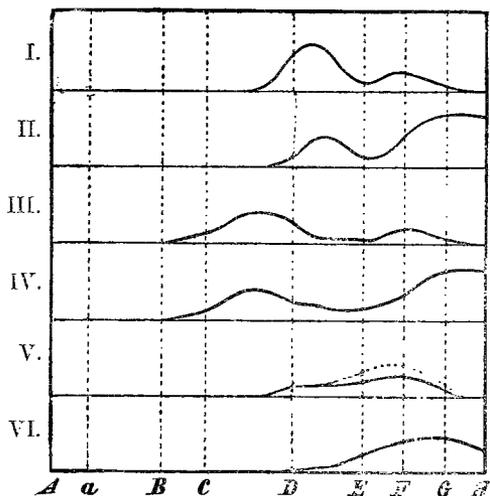
Ohne die gelbe Scheibe reproduciren die bis jetzt dargestellten orthochromatischen Bromsilbergelatineplatten bei Tageslicht die optische Farbenwirkung eines Gemäldes bei schwierigen Farbenmischungen nicht correct, weil die Blauempfindlichkeit der Platten relativ zu gross ist.

Bei gefärbten Chlorsilberplatten (wie ich vor einem Jahre publicirte) oder nassem Eosinbromsalz-Collodion (Vogel) ist aber die gelbe Scheibe überflüssig, weil die Blauempfindlichkeit

¹ Über die spectrale Zusammensetzung des von Pigmenten reflectirten Lichtes liegen Beobachtungen von H. W. Vogel, Vierordt u. A. vor, so dass ich hier auf diese Untersuchungen verweise.

² Über die grössere Empfindlichkeit von Jodbromsilber gegen Grün, im Vergleich mit Bromsilber, siehe meine frühere Abhandlung.

kleiner als die Gelbempfindlichkeit ist. Die gelbe Scheibe ist aber auch dann entbehrlich, wenn man die Gemälde etc. mit gelblichem Licht beleuchtet. Man färbt das elektrische Licht gelb oder benützt das gelbere Gas- oder Lampenlicht. Letzteres bewies zuerst Schumann (November 1885) mit Bromsilberplatten, welche mit Cyanin gefärbt waren, dann Vogel mit Azalinplatten; es gilt aber dasselbe für Platten, welche mit Eosin oder Erythrosin etc. gefärbt sind.



Ich stellte nun eine Reihe von Versuchen an und photographirte das Spectrum von Lampen- und Sonnenlicht auf verschiedenen Plattensorten.

Curve I zeigt die Photographie auf Eosin-Bromsilbergelatine ¹ (Lampenlicht).

Curve II. Dasselbe (Sonnenlicht).

Curve III. Cyanin-Bromsilbergelatine ² (Lampenlicht).

¹ Man badet nach meiner, vor 1½ Jahren gemachten Angabe die Bromsilberplatte in einer Lösung von Jod-Eosin (1 : 20000), welcher ¼ bis 2 Procent Ätzzammoniak zugesetzt waren (siehe Photographische Correspondenz, 1884 S. 95) und trocknet sie.

² Man badet die Bromsilberplatte in einer Mischung von 100 CC. Wasser, 2 CC. einer Cyaninlösung (1 Theil in 400 Theilen Alkohol) und ¼ bis 2 ccm. Ammoniak, wie vorhin angegeben wurde. Mit diesem Bade, welches ich im Dec. 1884 publicirte, erzielte ich stets dieselbe Wirkung als mit einer später von Schumann angegebenen ähnlichen Vorschrift, bei welcher ein Vorbad mit verdünntem Ammoniak etc. hinzugefügt ist.

Curve IV. Dasselbe (Sonnenlicht).

Curve V. Verschiedene Sorten von Jodbromsilbergelatine (Lampenlicht).

Curve VI. Dasselbe (Sonnenlicht).

Man sieht, dass bei Lampenlicht, (Petroleum- und Gaslicht) die photographische Gelb-, respective Rothwirkung in der Spectrumphotographie gegenüber der Blauwirkung überwiegt, sobald die Platten mit Eosin oder Cyanin sensibilisirt waren. Im Sonnenspectrum aber ist das Umgekehrte der Fall. Ähnliches gilt für andere Sensibilisatoren, deren sensibilisirende Wirkung auf Bromsilber ich genau beschrieb und als Curven zeichnete.

Vergleicht man die Wirkung des Sonnenspectrums, welches durch gelbes Glas ging, mit der Wirkung des Spectrums von Gas- oder Petroleumlicht auf Eosinplatten und dergleichen, so fällt die Ähnlichkeit zwischen beiden auf.

Jodbromsilbergelatine bleibt aber hinter den durch Farbstoffe sensibilisirten Bromsilberplatten an Empfindlichkeit gegen die weniger brechbaren Strahlen auch bei Lampenlicht stark zurück. Pigmente, welche dem reinen Gelb, Orange oder Roth sich nähern, können daher (im Vergleich mit hellem Blau, z. B. Ultramarin) auf solchen Platten nicht mit derselben Helligkeit reproducirt werden, wie auf orthochromatischen Platten; ausser man sucht sich im ersteren Falle mit sehr dunklem Orangeglas und viel längerer Belichtungszeit zu behelfen und selbst dann ist der Effect noch öfters ungenügend.

Wenn also mit orthochromatischen Platten Gemälde bei Petroleum- oder Gaslicht mit ungefähr(!) demselben Endresultate photographirt werden können, wie bei Tageslicht mit gewissen gelben Scheiben, so werden durch die praktische Erfahrung die Resultate der spectrographischen Untersuchung bestätigt. Es lässt sich aber voraussehen, dass mit der Änderung der Farbeempfindlichkeit der Präparate und der Durchlässigkeit der gelben Scheibe für farbiges Licht die beiden Beleuchtungsmethoden schwankende Resultate geben müssen.
