

Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum.

II. Abhandlung.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Von Dr. J. M. Eder.

Professor an der Staatsgewerbeschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1886.)

Im Anschlusse an meine vorhergegangenen Arbeiten ¹ über das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum und den Einfluss von zugesetzten Farbstoffen hiebei, untersuchte ich eine Reihe von Farbstoffen, wobei ich mein Augenmerk auf homologe oder isomere Farbstoffe richtete und solche, soweit sie mir zugänglich waren, in den Kreis meiner Untersuchungen einbezog.

In meiner kurzen vorläufigen Notiz im Wiener Akademie-Anzeiger vom 1. April 1886 erwähnte ich die wichtigeren dieser neuen Sensibilisatoren, deren Eigenschaften ich nunmehr eingehender beschreibe. Zugleich nahm ich Rücksicht auf den Einfluss der Anwesenheit von Bromkalium im Bromsilber, sowie auf den Zusammenhang zwischen Absorption und Sensibilisirung und die Wichtigkeit, welche gelbe oder rothe Schirme vor dem Spectralapparate für die Spectrumphotographie mit gefärbtem und gewöhnlichem Bromsilber erlangen können.

¹ Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. (Sitzungsberichte der kais. Akad. der Wissensch. Wien, II. Abth., Bd. XC Dec.-Heft. 1884.) — Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf das Verhalten des Bromsilbers gegen das Sonnenspectrum. Erste Abhandlung. (Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wissensch., Wien. II. Abth., Bd. XCII. Dec.-Heft. 1886).

Die praktischen Methoden, welche sich für die Spectrum-photographie, mikroskopische und astronomische Photographie aus diesen Arbeiten ergeben, werden in einer getrennten Abhandlung niedergelegt werden.

Coeruleïn.

Dieser Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Galleïn mit Schwefelsäure entsteht, löst sich sehr schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auf; in Alkalien löst er sich in grüner Farbe. Geeigneter ist Coeruleïnsulfit (= Coeruleïn.S), welches eine Doppelverbindung von Coeruleïn mit Natriumbisulfit ist und sich in Wasser auflöst. Coeruleïn macht in alkalischer Lösung das Bromsilber wesentlich empfindlicher für die weniger brechbaren Strahlen (bis ins äusserste Roth). Es ist der beste Sensibilisator für die Strahlen in der Region der Fraunhofer'schen Linie *A*, welcher mir bis jetzt unterkam und übertrifft das Naphtholblau an Rothempfindlichkeit, sowie an der Reinheit der Photographien; denn Naphtholblau gibt leicht zu unregelmässigen Reductionen und Schleier Veranlassung.

Um Bromsilbergelatineplatten mit Coeruleïn zu sensibilisiren, gehe ich in folgender Weise vor:

0.1 Grm. Coeruleïn.S.¹ werden in 10 CC. Wasser gelöst und sofort verarbeitet. Man mischt 1 bis 2 CC. dieser Lösung mit 100 CC. Wasser und 8 Tropfen Ammoniak, badet die Bromsilberplatten durch 3—4 Minuten und stellt selbe aufrecht zum Trocknen hin.² Die Lösungen zersetzen sich rasch. Die gebadeten Platten halten trotzdem längere Zeit (Beobachtungsdauer = 2 Wochen), scheinen mir aber frisch besser zu wirken.

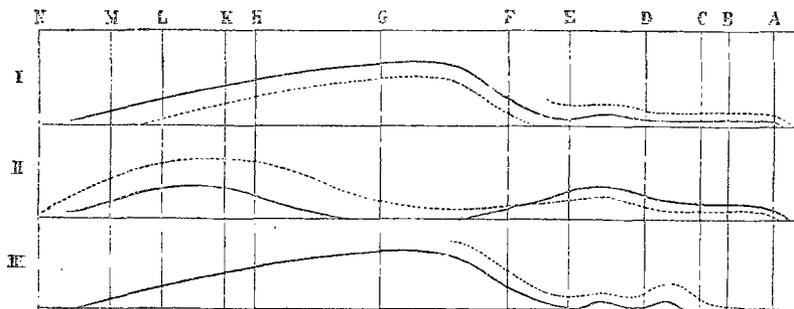
Diese „Coeruleïn-Platten“ sind für alle Strahlen des Spectrums von Ultraviolett bis über *A* (im Roth) empfindlich und geben die Linien scharf wieder. Es überwiegt jedoch die

¹ Bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz.

² Ich trockne die Platten freistehend in einem völlig finsternen ventilirten Zimmer, was 5 bis 8 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. — Man soll sich zu diesem Versuche einer empfindlichen Sorte von Gelatinetrockenplatten des Handels (18 bis 23 Grad des Warnecke-Sensitometers) bedienen.

Lichtempfindlichkeit für Blau, und ist auch für Violett und Ultraviolett sehr gross, so dass man gut thut bei der Photographie des Sonnenspectrums ein dunkelgelbes Glas vor den Spalt zu bringen, oder einen Schirm von Chrysoïdin einzuschieben. Ich benütze eine alkoholische Chrysoïdin-Lösung (1:12000), welche sich in einer Glaswanne von 11 Mm. Dicke befindet. Bei einer Belichtung von 30 bis 90 Secunden (bis 4 Minuten) gibt der Steinheil'sche Spectrograph (3 Flintglasprismen) ein deutliches Bild des Sonnenspectrums; von *A* bis *D* ist die photographische Wirkung ungefähr gleichmässig, bei *D* bis *E* erhebt sie sich zu einer stärkeren Wirkung; im Blau befindet sich je nach der Concentration der Chrysoïdin-Lösung in der Glaswanne ein mehr oder weniger breites Minimum; von *F* oder *G* angefangen tritt das Spectrum mit allen seinen Linien ausserordentlich scharf wieder hervor und erstreckt sich bis über *O* ins Ultraviolett. (s. Curve I und II).

Fig. 1.



I. Bild des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine gefärbt mit Coeruleïn. — II. Dasselbe; mit einem Chrysoïdin-Schirm vor dem Spalte. — III. Typisches Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Diazo-resorufin oder Bleu Coupier.

Als Entwickler dient Pyro-Pottaschen- oder Pyro-Soda-Lösung mit etwas Bromkalium.

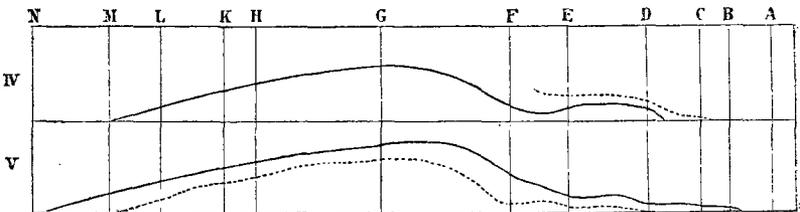
Bringt man vor dem Spalte des Spectrographen ein rothes Kupferoxydulglas an, so wird das Violett bis Grün sehr stark gedämpft und das Spectrum erscheint ungefähr von der Fraunhofer'schen Linie *D* bis Roth sehr deutlich. Es treten sogar zwei Linien im Infraroth (*Z* und *X*?) bei langer Belichtung hervor. Durch das Rubinglas dringt jedoch auch blaues und

violettes Licht, welches durch das rothe Glas wohl stark geschwächt, aber nicht völlig absorbirt wird. Solche Gläser können mit Erfolg bei der Photographie des Spectral-Roth benützt werden; die Chrysoïdin-Schirme oder andere ähnliche gelbe Farbstoffe gestatten jedoch im Allgemeinen kürzere Belichtung. Für das äusserste Roth können combinirte rothe Kupfer- und blaue Kobalt-Gläser verwendet werden.

Congo¹, Benzopurpurin, Benzopurpurin 4B, Bordeaux extra, Orange R, Rouge Suisse, α -Naphtol-Roth.

Die oben erwähnten Farbstoffe sind orangeroth bis violett-roth, lösen sich in Wasser, zersetzen sich nicht mit Ammoniak und sind gute Sensibilisatoren des Bromsilbers für Grün und Gelb. Sie zeigen ein breites Absorptionsband in Blau bis Grün, welches nicht scharf gegen das rothe Ende zu begrenzt ist, sondern der Absorptionsstreifen rückt mit steigender Concentration der Farbstofflösung allmählig immer weiter gegen Orange vor, während er bei geringer Concentration schon im Grün endigt.² Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers im Sonnen-

Fig. 2.



IV. Spectrumbild auf Bromsilber gefärbt mit Congo, Benzopurpurin, α -Naphtolroth etc. — V. Auf Bromsilber gefärbt mit gewissen Indulinsorten.

¹ Ich verdanke diesen Farbstoff der Freundlichkeit des Herrn Dr. Schultz in Berlin. Congo war der erste Farbstoff, mit welchem das Benzidin in die chemische Industrie eingeführt wurde. Seitdem bildet dieses Grundmaterial mit dem homologen Tolidin die Basis einer ganzen Reihe werthvoller Farbstoffe, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie sich auf Baumwolle ohne Beize fixiren und ziemlich echt sind.

² Die Veröffentlichung meiner diesbezüglichen Untersuchungen behalte ich mir für später vor.

spectrum wird durch diese Farbstoffe um ein breites Band im Grün bis Gelb oder Orange (*E* bis über *D*) erhöht. Die Sensibilisierung schliesst enge an das normale Spectrumbild auf Bromsilber an; ein scharf ausgeprägtes Maximum ist bei geringem Farbstoffzusatz nicht zu beobachten, sondern die Wirkung des Lichtes setzt sich von *E* bis *D* (oder bei Benzopurpurin *4B*, Congo und den mehr tiefrothen Farben mitunter bis über *C*) fort. Bei stärkerem Farbstoffzusatz trennt sich die Wirkung im Gelbgrün von jener im blauen Theil des Spectrums durch eine Stelle schwächerer Empfindlichkeit, oder die Empfindlichkeit gegen die Strahlen von *E* bis *D* wird in höherem Grade gesteigert, als für Strahlen von *E* bis *F* (s. Curve IV; die punktirte Curve stellt den Verlauf des Spectrumbildes bei längerer Belichtung dar).

Am besten sind die Farbstoffe als Bäder mit Ammoniakzusatz für Bromsilbergelatine anzuwenden.¹

Von den genannten Farbstoffen wirkte bei meinen Versuchen besonders günstig: Benzopurpurin *4B*,² Congo, Benzopurpurin, dann Orange *R*, Orseilline, Bordeaux extra, Rouge Suisse³, α -Naphtholroth.

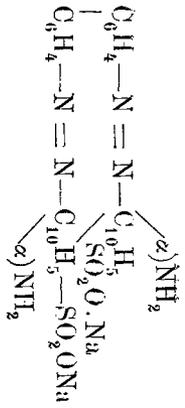
Die Farbstoffe Congo, Benzopurpurin, Benzopurpurin *4B*, und Bordeaux extra sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach sehr ähnlich.

Die drei letztgenannten Farbstoffe stammen aus den Farbenfabriken vormals F. Bayer in Elberfeld und besitzen nach den freundlichen Mittheilungen der Herren König, Böttinger und Matthis, welchen ich diese Farbstoffe verdanke, folgende Zusammensetzung:

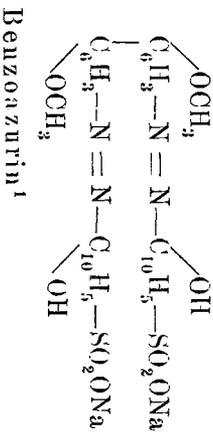
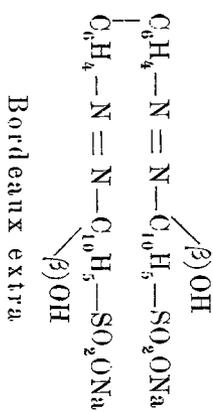
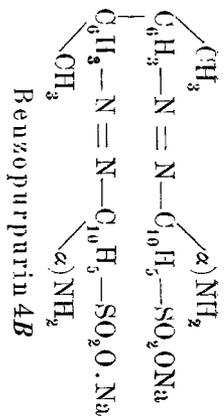
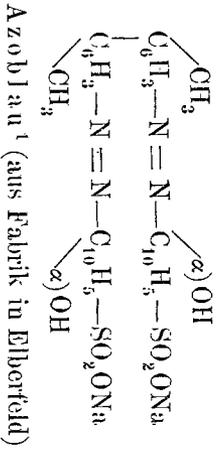
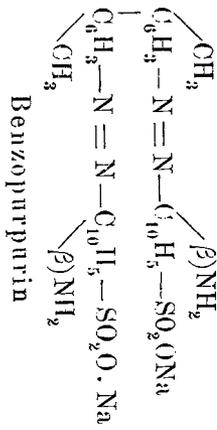
¹ 2 bis 4 CC. Farbstofflösung (1:400), 100 CC. Wasser und 1 bis 2 CC. Ammoniak.

² 2 CC. Farbstofflösung (1:400), 100 CC. Wasser und $\frac{1}{2}$ CC. Ammoniak.

³ Aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn J. R. Geigy in Basel.



Congro



¹ Handelsfarbstoffe aus der Anilinfabrik von Elbertfeld (vorm. Bayer.)

Es ist also Benzopurpurin **4B** das Homologe des Congo; während letzteres durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl auf α -Naphthylaminsulfosäure erhalten wird, entsteht Benzopurpurin durch Einwirkung von Tetrazoditoly! auf α -Naphthylaminsulfosäure. Isomer mit dem Benzopurpurin **4B** ist das Benzopurpurin, welches aus Tetrazoditoly! und β -Naphthylaminsulfosäure erhalten wird. Unter diesen erscheint Benzopurpurin **4B** mir als Sensibilisator am geeignetsten; der Farbstoff besitzt stärkeren Blaustich als Congo und sensibilisirt weiter gegen Orange (Roth) zu. Der „ α -Farbstoff“ wirkt etwas kräftiger als der „ β -Farbstoff“. (Über Azoblau und Benzoazurin s. u.)

Bordeaux extra¹ wirkt schwächer, desgleichen Azoblau²; noch schwächer Benzo-Azurin³ (sämmliche Farbstoffe erhielt ich aus der Fabrik in Elberfeld). Es scheint also das Eintreten der Hydroxylgruppe an Stelle der Amidogruppe die sensibilisirende Wirkung zu vermindern, sowie diese Substitution auch das Absorptionsvermögen beeinflusst.

Der Eintritt von Methyl in den Farbstoff macht die Nuance bläulicher; die sensibilisirende Wirkung erstreckt sich dann auch weiter gegen Roth.

Von den zwei isomeren Farbstoffen Benzopurpurin zeigt derjenige aus Alpha-Naphthylaminsulfosäure eine etwas bessere sensibilisirende Wirkung als derjenige aus Beta-Säure.

Ich beobachtete noch bei anderen Azofarbstoffen, welche in dieselbe homologe Reihe gehören, dass die Präparate aus α -Naphtol besser als diejenigen aus β -Naphtol sensibilisiren:

Nämlich bei Orange **R** (Geigy) und Säureorange (Geigy). Ersteres ist aus Diazobenzolsulfosäure und α -Naphtol hergestellt und sensibilisirt das Bromsilber zwischen **E** und **D** (ähnlich wie Congo, aber schwächer.) Das isomere Säureorange ist hergestellt aus Diazobenzolsulfosäure mit β -Naphtol und sensibilisirt merklich schwächer für Grün und Gelb.

Es liegt somit an zwei isomeren Farbstoffen die interessante Beobachtung vor, dass sie sich, in Spectrographen als Sensibili-

¹ Aus Benzidin und β -Naphtolmonosulfosäure hergestellt.

² Aus Tetrazoditoly!- und α -Naphtolsulfosäure dargestellt.

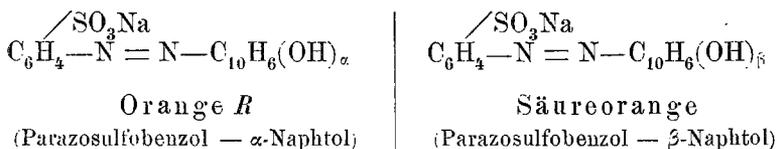
³ Aus Tetrazodiphenoläther und α -Naphtolsulfosäure.

satoren deutlich verschieden verhalten, und zwar weniger durch die qualitative als quantitative Sensibilisirung.

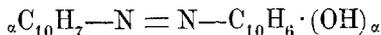
Ein orangerother Farbstoff, welcher sich vom Orange *R* dadurch unterscheidet, dass die Sulfogruppe fehlt und der aus Diazobenzol und α -Naphthol hergestellt ist (Privat-Mittheilung des Herrn Dr. Joh. Walter), zeigt gleichfalls ein deutliches Band der Sensibilisirung zwischen *D* und *E* im Sonnenspectrum. Dieser Farbstoff hat die Formel:



Vergleicht man damit die Formel (nach Dr. Walter) von Orange *R* und Säureorange, so ergibt sich:



Betrachten wir daneben einen Farbstoff, den ich α -Naphtholroth nennen will und den ich Herrn Dr. J. Walter verdanke. Er ist aus α -Diazonaphthalin (durch Diazotiren von α -Naphthylamin) und Combiniren mit α -Naphthol hergestellt. Seine Formel ist:



α -Naphtholroth
(Oxyazonaphthalin).

Dieser Farbstoff ist also homolog dem oben erwähnten Farbstoff aus Diazobenzol. Er ist mehr violettroth und sensibilisirt das Bromsilber für Grün und Gelb (bei längerer Belichtung bis über *C*). Dieser Naphthalin-Farbstoff sensibilisirt weiter gegen Roth als der Benzolfarbstoff und ersterer wirkt auch quantitativ besser sensibilisirend als letzterer. Vor Congo oder Benzopurpurin weist er jedoch keine besonderen Vorzüge auf.

Induline.

Unter den Namen „Indulin“ gelangen verschiedene blaue, grauviolett bis schwarz färbende Körper in den Handel, welche in ihrer Verwendung zum Färben, sowie in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten sich ähnlich verhalten. Sie sind zum Theil „alkohol-löslich“, zum Theil „wasser-löslich“; die letzteren sind

meistens Natronsalze von Sulfosäuren der alkohollöslichen Induline, verändern sich mit Säuren sehr wenig, desgleichen sind sie gegen Alkalien ziemlich beständig; mit Ammoniak wird die blaue Farbe meistens mehr rothviolett. Im Absorptiometer aber lassen sich diese Farbstoffe unterscheiden¹ und die sensibilisirende Wirkung derselben auf Bromsilbergelatine ist bei gleichen Concentrationen charakteristisch verschieden, so dass man auch hierauf mit Hilfe des Spectrographen eine Classificirung der Induline gründen könnte, wenn nicht die deutliche Form der Maximalwirkungen mit wechselnder Concentration schwanken würde.

Die alkohollöslichen Induline vertragen kein Ammoniak. Ich verwende dieselben als Bad für die Bromsilberplatten, indem ich 1 Theil Farbstoff in 400 Theile Alkohol löse und davon 5 bis 12 CC. zu 100 Wasser hinzufüge. In derselben Concentration stelle ich die rein wässerigen Lösungen der wasserlöslichen Induline her und füge zum Farbbad noch $\frac{1}{2}\%$ Salmiakgeist.

1. Indulin, welches kein deutliches Sensibilisirungsmaximum auf Bromsilber bewirkt. Hieher gehört ein wasserlösliches Indulin, welches ich durch Dr. Schuchardt aus Görlitz bezog und nach den Angaben der Fabrik, wo es dargestellt worden war, durch Schmelzen von Amidoazobenzol mit Anilin und Sulfonirung des erhaltenen Productes erzeugt wurde. Durch Mischen mit Rosanilinblau wird häufig für den Handel die blaugraue Farbe dieses Indulins mehr gebläut.

Dieser Farbstoff drückt die Totalempfindlichkeit des Bromsilbers gegen weisses Licht herab. Bei genügend reichlicher Belichtung im Spectrographen erscheint jedoch neben dem normalen Spectrumbild eine schwach gesteigerte Empfindlichkeit für die Strahlen von *E* bis *A*.² Hinter einem Chrysoïdinschirm kommen die Fraunhofer'schen Linien in der Spectrumphoto-

¹ Die Unterscheidung der Induline nach ihrem Absorptionsspectrum ist nach meinen Untersuchungen eine auffallende. Sobald mein Beobachtungsmateriale genügend zahlreich geworden ist, um darauf allgemeine Schlussfolgerungen zu basiren, werde ich genauere Angaben folgen lassen.

² Die Wirkung des Sensibilisators nimmt gegen das rothe Ende des Spectrums ab. Zuweilen beobachtete ich ein kaum merkliches, sehr undeutliches Maximum der Sensibilisirung im Grün.

graphie sehr scharf zum Vorschein. Ich wendete den Farbstoff als Bad in der Concentration 1:4000 bis 1:10000 an. Ammoniakzusatz ist günstig.

2. Bleu Coupier und ähnliche Handelssorten von Indulin, welche nach den Nitrobenzol-Verfahren hergestellt sind; mit einem deutlichen Sensibilisierungsmaximum im Orange.

Bleu Coupier ist ein Indulin (Nigrosin, Violanilin), welches durch Erhitzen von Nitrobenzol und salzsaurem Anilin (unter Zusatz von etwas Eisen, Chloreisen oder Chlorzinn) hergestellt wird.

Schon im Jahre 1884 beschrieb ich die Wirkung dieses Farbstoffes mit folgenden Worten: „Bleu Coupier bewirkt eine Sensibilisirung für die weniger brechbaren Strahlen, welche dadurch bemerkenswerth ist, dass sich zwei Maxima geltend machen: Eines im Grün, das andere im Orange bei $D\frac{1}{2}$ C.“¹

Wird dieser Farbstoff als wässriges Bad (2 bis 3 CC. einer Lösung 1:400 auf 100 CC. Wasser nebst $\frac{1}{2}$ bis 1^o.₀ Ätzammoniak) angewendet, so tritt das Maximum im Orange stärker hervor (die Mitte des Maximum auf dem photographischen Spectrumbilde liegt bei $\lambda = 623$ Mm. Welllänge). Jedoch ist eine schwache sensibilisirende Wirkung für die gesammten weniger brechbaren Strahlen bis über *A*) bemerkbar, was besonders bei Anwendung gelber Schirme (z. B. Chrysoïdin-Lösung) hervortritt; die Partie von *D* bis *C* (oder *B*) prägt sich besonders deutlich aus, dagegen ist die Wirkung im äusseren Roth schwächer (die Wirkung dieses Farbstoffes bei kürzerer und längerer Belichtung zeigt Curve III). Natürlich verhalten sich andere Handelssorten des nach dem „Nitrobenzolverfahren“ hergestellten Indulin im Spectrographen ganz analog. Immer tritt das charakteristische Maximum zwischen *C* und *D* auf.²

Ich verdanke eine andere Sorte eines Violanilin der Freundlichkeit des Herrn Dr. Kalle in Bieberich. Das Präparat war hergestellt durch Einwirkung von Nitrobenzol, Anilin, salzsauerem Anilin und Eisenchlorür oder Zinnchlorür. Das entstehende

¹ Über das Verhalten der Haloïdverbindungen des Silbers etc. Sitzber. d. kais. Akademie d. Wissensch. II. Abth. Bd. 90. Dec.-Heft 1884.

² Bei reichlicher Belichtung verbreitet sich das Maximum und verschwimmt mit dem Maximum im Grün.

Spiritus-Nigrosin wurde sulfonirt und je nach der gewünschten Blaustich-Nuance mit Abfalls-Anilinblau gebläut (welches bei der Blaufabrication in dem überschüssigem salzsauren Anilin gelöst bleibt, mit viel Wasser gefällt und sulfonirt wird); es liegt in diesem Fall also ein Farbstoffgemenge vor. Im Übrigen ist die Beschreibung der sensibilisirenden Wirkung dieses Farbstoffes durch meine frühere Beschreibung des Bleu Coupier vorweggenommen.

Nigrosine (wasserlöslich) aus der Anilinfarbenfabrik der „Société anonyme des matières colorantes“ in Paris (Depot bei W. Neuber in Wien) verhält sich ähnlich den beschriebenen Farbstoffen.

3. Indulin aus Nitrophenol und salzsaurem Anilin, von Dr. Joh. Walter dargestellt, ist ein in Alkohol löslicher Farbstoff, welcher als Bad von 10 bis 12 CC. der Alkohol-Lösung (1:400) und 100 CC. Wasser angewendet wurde. Dieser Farbstoff vermindert die Gesamtempfindlichkeit des Bromsilbers, gibt aber bei genügend langer Belichtung eine schwache Wirkung vom Grün bis ins äusserste Both. Bei dieser Sorte bemerkt man jedoch eine schwache Steigerung dieser sensibilisirenden Wirkung gegen das rothe Ende (*a* bis *A*), während die sub I beschriebene Indulinsorte dem Bromsilber eine gegen das rothe Ende abnehmende Empfindlichkeit ertheilt.

4. Echtblau aus der Anilinfarbenfabrik von Meister, Lucius und Brünig in Höchst a. M. gehört (nach einer freundlichen Mittheilung der Direction der genannten Fabrik) gleichfalls zu den Indulinen. Es kommt „wasserlöslich“ und „spirituslöslich“ in den Handel, in je zweierlei Nüancen (Echtblau *R* und *3R*). Das wasserlösliche Echtblau enthält die sulfosauren Salze des Farbstoffes, sie zersetzen sich nicht mit Ammoniak, sondern werden bloss mehr roth violett. Die alkohollöslichen Sorten trüben sich bald mit Ammoniak und scheiden Flocken aus. Die wässerig-amoniakalischen Lösungen von Echtblau sensibilisiren für Grün bis Gelb. Das breite (nicht immer deutliche) Maximum der Sensibilisirung liegt zwischen *E* und *D*. Eine schwache Wirkung erstreckt sich (immer schwächer werdend) bis ins Roth.

Ähnlich verhält sich „wasserlösliches Induline *B*“ aus der französischen Anilinfarbenfabrik der Société anonyme“ (bezogen

durch W. Neuber, Wien). Neben der Sensibilisirung im Grün, tritt hiemit ein schwächeres undeutliches Maximum im Orange, ($D^{1\frac{1}{2}} C$) auf (Curve V.) Das deutliche Maximum im Orange, welches Bleu Coupier charakterisirt, fehlt bei diesen Induline-sorten. Das „Induline B“ scheint jedoch sozusagen der Übergang zwischen „Echtblau“ und „Bleu Coupier“ zu sein.

Galleïn.

Das Galleïn, welches durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Pyrogallol erhalten wird, und als violetter Farbstoff in den Handel kommt ist ein guter Sensibilisator für Grün und Gelb (bis Orange). Man kann ihn in heissem Alkohol (1:1000) auflösen und dann zu 100 CC. Wasser 2 bis 10 CC. dieser Lösung hinzufügen, nebst etwas Ammoniak. Die violettrothe Lösung, welche sehr unbeständig ist, dient zum Baden von Bromsilbergelatineplatten. Diese zeigen dann schon bei kurzer Belichtung ein kräftiges Maximum der Sensibilisirung zwisch *E* und *D* und bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung schwächer bis *C* (s. Curve IV). Mit kohlen-saurem Ammoniak, Natriumbicarbonat etc. wird die Galleïnlösung mehr kirschroth, tingirt besser, kann verdünnter angewendet werden und wirkt nicht unähnlich der vorigen Lösung; jedoch tritt das Maximum im Grün schmaler und schwächer, als bei Anwendung der ammoniakalischen Lösung hervor. Leider sind die alkalischen Galleïnpräparate unbeständig.

Verschiedene grüne Farben.

Einige grüne Farben, welche nicht in den Handel kommen, und mir von Herrn Dr. Joh. Walter freundlichst zur Verfügung gestellt wurden, sensibilisirten das Bromsilber für Roth. Das „Grün aus Toluylaldehyd und Dimethylanilin“ (Concentration 1:13000 nebst etwas Ammoniak) gab bei 30 bis 150 Secunden Belichtung ein starkes, schmales Sensibilirungsmaximum bei *C*—*B*. Ähnlich verhielt sich „Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin.“ — Eine ganz schwache Wirkung äusserte „Grün aus Benzaldehyd und Methylamylanilin“, welches der Gesammtempfindlichkeit sehr

schadete, desgleichen „Grün aus Methyl-diphenylamin und Benzoltrichlorid.“ In der Anwendung dieser Farbstoffe als Sensibilisatoren ersehe ich keine solchen Vortheile, dass ihre Anwendung zu empfehlen wäre.

Verschiedene orangerothe und orangegelbe Farbstoffe.

Von der grossen Anzahl der orangefarbigen Pigmente, welche ich spectrographisch auf ihr Sensibilisierungsvermögen untersuchte, übte ein grosser Theil eine schwache, jedoch immerhin erkennbare Wirkung auf die Steigerung der photographischen Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine für Grün. Oft liess sich nur eine mässige Verlängerung des photographischen Spectrumbildes gegen Grün erkennen, mitunter trat ein mehr oder weniger deutliches Maximum der Sensibilisierung zwischen *E* und *D* auf.

Ich begnüge mich, die schwachen Grün-Sensibilisatoren einfach aufzuzählen: Binitrofluorescein, Tetranitrofluorescein, Chlornaphthalinsäure,¹ Nitrobenzylfluorescein.³ Monobromfluorescein wirkt viel schlechter als Tetrabromfluorescein (d. i. Eosin).

Verschiedene orangegelbe oder orangerothe Farbstoffe zeigten als Zusatz zu der Bromsilbergelatine geringe Wirkung z. B. Toluidinsulfosäure diazotirt mit β -Naphthol, dasselbe mit α -Naphthol, Sulfanilsäure mit α -Naphthylamin; ferner Chrysoïdine aus: *m*-Phenylendiamin + *o*-Toluidin, *m*-Amidobenzoessäure diazotirt + Resorcin, *m*-Toluyldiamin + *o*-Toluidin. Etwas besser verhielt sich das Orange aus Diazoparanitrobenzol und Resorcin, welches ein schwaches Sensibilisierungsmaximum zwischen $E^{1/2}D$ bewirkte, ohne jedoch die Eosin-farben an sensibilisirender Wirkung irgendwie zu erreichen.

Diazo-resorufin.

Dieser rothe, schön fluorescirende Farbstoff äussert eine sensibilisirende Wirkung für Grün, Gelb und bei längerer Wir-

¹ Nach Fehling's Neuem Handwörterbuch der Chemie. Bd. 4. S. 635 dargestellt.

² Wirkt nicht besser, sondern schwächer als Benzylfluorescein (das Chrysolin [Monnet] des Handels).

kung bis Orange. Diese Eigenschaft hat Dr. Mallmann und Seolik beim Photographiren von Farbentafeln bemerkt. Spectrographisch war der Farbstoff noch nicht untersucht. Ich wendete ihn als Bad 1 : 15000 bis 1 : 20000 nebst geringem Ammoniakzusatz an. Die damit gefärbte Bromsilbergelatine ist empfindlich von *E* bis $D^{\frac{3}{4}}C$; dieses deutliche Band der Sensibilisirung lässt in der Regel zwei Maxima deutlich erkennen: Eines im Grün ($\lambda = 560$), das andere im Orange ($\lambda = 614$). Bei längerer Belichtung schliesst sich daran eine schwächere Wirkung bis gegen *B*.

Die Ähnlichkeit der Sensibilisirung mit der Absorption dieses Farbstoffes, bei welcher letzterer auch zwei Streifen im Grün und Gelb auftreten sind beachtenswerth. (Vergl. weiter unten.)

Ferner ist der Umstand interessant, dass Bleu Coupler eine ähnliche Wirkung auf Bromsilbergelatine äussert. Bei flüchtiger Betrachtung sind die Spectrumbilder auf Bromsilber, welches mit Diazoresorufin gefärbt ist, und solchem, welches mit Bleu Coupler gefärbt ist, unter Umständen sehr ähnlich; jedoch gelingt bei etwas sorgfältigerer Untersuchung immer deren Unterscheidung. (Siehe unten.)

Azoblau.

Unter dem Namen Azoblau kommen die verschiedenartigsten Farben in den Handel, welche in der Darstellung, Zusammensetzung und den Eigenschaften nicht die geringste Ähnlichkeit haben.

Azoblau aus der Farbenfabrik in Eberfeld ist ein violetter Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Tetrazoditolyl auf α -Naphtholsulfosäure dargestellt wird. (Siehe oben.) Mit Ammoniak wird er mehr röthlich; er wirkt aber auch ohne Ammoniak sensibilisirend. dieses Azoblau steigert die Empfindlichkeit für Grün und Gelb; bei längerer Belichtung erstreckt sich die Wirkung bis ins Roth.

Azoblau nach Nietzky wirkt auf Bromsilber ähnlich¹ und scheint mir keine besonderen Vortheile als Sensibilisator zu besitzen.

¹ Über die Darstellung dieses Farbstoffes, welcher sich nicht im Handel befindet, s. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft. 17. Jahrgang, S. 344.

Azoblau aus der Farbenfabrik von Meister, Lucius und Brünning erhöht die relative Empfindlichkeit für Grün und Gelb, weniger für Roth.

Es würde zu viel Raum in Anspruch nehmen, die kleinen Verschiedenheiten im Verhalten der mit den verschiedenen Azoblau-Sorten gefärbten Bromsilbergelatine gegenüber dem Sonnenspectrum zu erörtern, da kein besonderes theoretisches oder praktisches Interesse hiebei vorliegt.

Indophenol, Anthracenblau, Naphtolgrün.

Diese Farbstoffe sind mehr oder weniger schwache Sensibilisatoren für die weniger brechbaren Strahlen. Indophenol wirkt im Vergleich mit Bleu Coupier und Cyanin sehr schlecht. Naphtolgrün (aus der Anilinfarbenfabrik von Herrn Gans in Frankfurt a. M.) zeigt ebensowenig wie Indophenol eine kräftige Sensibilisierung. Anthracenblau (mit Ammoniak) gibt eine etwas bessere Wirkung im Roth.

Über die Einwirkung von Bromkalium auf gefärbtes (sensibilisirtes) Bromsilber.

Bekanntlich verzögert die Anwesenheit von Bromkalium oder einem anderen löslichen Bromid in photographischen Bromsilberschichten die Entstehung des Lichtbildes, begünstigt aber die Reinheit und Klarheit des Bildes auf Kosten der Lichtempfindlichkeit. Reine Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) wird insbesondere in der Empfindlichkeit gegen jene Lichtstrahlen geschädigt, gegen welche es an und für sich weniger lichtempfindlich ist, d. i. gegen die weniger brechbaren Strahlen (Grün, Gelb, Roth) und die äusseren ultravioletten Strahlen: Das Spectrumbild erscheint demzufolge beiderseits verkürzt und die Maximalwirkungen treten besonders deutlich hervor.

Ganz ähnlich verhält sich Bromsilber, welches mit Farbstoffen sensibilisirt ist. Fügt man den Farbstoffbädern (Eosin, Erythrosin, Cyanin etc.) eine kleine Menge Bromkalium zu, badet die Bromsilberplatten und prüft sie dann im Spectrographen auf ihre Farbenempfindlichkeit, so bemerkt man, dass die sensibilisirende photographische Wirkung vermindert wurde. Immer werden die Stellen der schwächsten Wirkung zuerst geschädigt, z. B. wird

die Minimumwirkung bei Cyaninplatten bei *E* im Grün, welche die Maximalwirkungen im Blau und Orange verbindet zuerst unterdrückt. Dadurch werden die Sensibilierungsmaxima in schmalere, kräftigere Streifen aufgelöst, welche präciser hervortreten. Schon 1 bis 2 Tropfen Bromkaliumlösung auf 100 CC. des Farbstoffbades, worin die Bromsilbergelatineplatten gebadet werden, üben einen merklichen Einfluss aus; ein so geringer Zusatz kann mitunter bei schleierigen Platten von Vortheil sein. Wo es sich aber um möglichst vollständige Wiedergabe auch ganz schwacher Lichtwirkungen handelt, soll kein Bromkalium hinzugefügt werden.

Es ist noch zu erwähnen, dass das Bromkalium stets die Reduction des Bromsilbers erschwert; und zwar sowohl die Reduction durch das Licht als durch den Entwickler. Deshalb wirkt er auch verzögernd, wenn dem Pyrogallus-Entwickler oder Eisenoxalal-Entwickler hinzugefügt wird. Beim Photographiren sehr intensiver Lichtquellen ist dieser Zusatz von Vortheil.

Über den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe und deren photographischer sensibilisirender Wirkung.

In einer früheren Abhandlung¹ hatte ich den Zusammenhang der Absorption der Farbstoffe mit dem Sensibilisierungsmaximum auf Bromsilber erörtert, die Wellenlänge der am stärksten absorbirten Lichtstrahlen in gefärbten Gelatinefolien und anderseits die Wellenlänge der am stärksten in der Region der Sensibilisirung photographisch wirksamen Strahlen angegeben und die Verschiebung des Sensibilisierungsmaximum gegen Roth zu mit thunlicher Genauigkeit bestimmt.

Ich untersuchte noch einige andere Farbstoffe, welche ausgeprägte Sensibilisierungsmaxima auf Bromsilbergelatine bewirkten, in derselben Richtung. Namentlich bei Bleu Couppier und Diazoessorufin, welche zwei Absorptionsbänder zeigen, finden sich zwei mehr oder weniger deutliche Sensibilisierungsbänder im Spectrumbilde auf der damit gefärbten Bromsilbergelatine wieder und jedes derselben ist nach der schon in der früheren Abhandlung erwähnten Regel gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschoben.

¹Über die Wirkung verschiedener Farbstoffe auf Bromsilber. (Sitzber. der kais. Akad. der Wissensch. Wien. Band XCII. Dec.-Heft 1885.

	Mitte des Maximums der Absorption des Farbstoffes in gefärbten Gelatinefolien	Mitte des Maximums der photographischen Sensibilisirung auf der gefärbten Bromsilbergelatine	Differenz des Absorptionsmaximums in der Gelatine und des Sensibilisirungsmaximums des gefärbten Bromsilbers
in Milliontel Millimeter Wellenlänge			
Bleu Coupier	Gibt zwei Absorptionsbänder. 1. Ein kräftiges im Orangeroth bei $\lambda = 586$. 2. Einschwächeres im Grün.	Gibt zwei Sensibilisirungsbänder. 1. Eines im Orangeroth bei $\lambda = 623$ und 2. ein schwächeres breites Sensibilisirungsband im Grün.	$d = 37$ Mill. Mm.
Diazoressorufin	Gibt zwei Absorptionsbänder. 1. Eines im Orangeroth bei $\lambda = 589$ und 2. eines im Grün bei $\lambda = 544$.	Gibt zwei Sensibilisirungsbänder. 1. Im Orange bei $\lambda = 614$ und 2. im Grün bei $\lambda = 560$.	$d_1 = 25$ Mill. Mm. $d_2 = 16$ Mill. Mm.
Grün aus Methylsalicylaldehyd und Dimethylanilin	Ein Absorptionsband im Roth bei $\lambda = 633$.	Ein Sensibilisirungsband im Roth bei $\lambda = 660$.	$d = 27$.
Orseilline	Breites kräftiges Absorptionsband im Grün und Gelbgrün; anschliessend eine schwache Absorption bis gegen Roth; ungefähr bei $\lambda = 580-590$.	Breites Sensibilisirungsband; kräftig von Grün bis Gelb. Grenzt gegen Roth ungefähr $\lambda = 613$.	$d = 23$ bis 33 (? unsicher).

Diese Ergebnisse zeigen also, dass die genannten Farbstoffe nach denselben Verhältnissen das Bromsilber für die weniger brechbaren Strahlen sensibilisiren, wie die von mir im vorigen Jahre untersuchten. Auch die Verschiebung der Sensibilisierungsmaxima, welche mit der Absorption correspondiren, bewegt sich in denselben Grenzen, wie ich damals angegeben habe.

Man bemerkt sowohl bei Bleu Couplier als Diazoessorufin zwei mehr oder weniger deutliche Maxima im Orange und im Grün und daran anschliessend eine schwächere Wirkung bis ins Roth. Da das eine der so wirkenden Pigmente feurig roth, das andere unbestimmt blauviolett ist, so ist dies ein neuer Beweis für die (übrigens von Niemandem angefochtene) Behauptung, dass die physiologische Eigenfarbe eines Körpers unmittelbar mit den Sensibilisierungserscheinungen im Spectrum nichts gemein hat. In diesem Falle tritt auch der Zusammenhang der Sensibilisierung mit der Absorption wieder deutlich hervor, indem die beiden genannten Farbstoffe zwei Absorptionsbänder besitzen und dementsprechend zwei Sensibilisierungsmaxima geben. In jedem Falle tritt die Verschiebung der Sensibilisierung nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums auf und Bleu Couplier, dessen Absorptionstreifen weiter gegen Orange liegt, als der entsprechende des Diazoessorufin, bewirkt auch die Lage des Sensibilisierungsmaximums weiter gegen Orange. (Siehe weiter unten.) Daran lassen sich die Sensibilisierungs-Spectren beider Farbstoffe bei sorgfältigerer Untersuchung unterscheiden und ferner an der stärkeren Sensibilisierung, welche Bleu Couplier für die rothen Strahlen von $C-A$ erzeugt.

Es wäre noch eine andere Analogie der Sensibilisierungstreifen mit den Absorptionstreifen zu erwähnen. In beiden Fällen ändert sich die Breite und der Verlauf der Curve, welche die betreffende Wirkung ausdrückt, mit der Concentration.

Die meisten Sensibilisierungstreifen der Farbstoffe auf Bromsilber treten bei sehr bedeutender Verdünnung (z. B. unter $\frac{1}{100.000}$) als schwache Schatten auf. Bei steigender Concentration werden die Sensibilisierungstreifen kräftiger und erheben sich in der Regel zu einem mehr oder weniger deutlichen Maximum,

welches eine constante Lage im Spectrum hat. Bei noch stärkerer Concentration äussern die überschüssigen Farbstoffmengen eine schädliche Wirkung auf die quantitative Gesamtempfindlichkeit des gefärbten Bromsilbers und bei bedeutendem Farbstoffgehalt kann sogar (wie zuerst H. W. Vogel zeigte und ich vollinhaltlich bestätigen kann) die Empfindlichkeit sehr herabgedrückt werden; es treten Nebenerscheinungen auf, gewisse Spectralbezirke werden unterdrückt und der Effect des Farbstoffzusatzes kommt dem eines farbigen Schirmes nahe und wird noch verschlimmert durch den schädlichen Einfluss, den die meisten Farben (sowie zahlreiche andere Salze) auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers äussern, sobald ihre Quantität eine gewisse Grenze überschreitet, so dass die Sensibilisirungsbänder sogar wieder schmaler werden können.

Die Grenzen der Concentration, innerhalb welcher die Farbstoffe am günstigsten sensibilisirend wirken, ist je nach der Natur und tingirenden Kraft der Farbstoffe variabel. Bei Eosin ist die Wirkung bei grosser Verdünnung (ungefähr 1:30000 bis 1:50000) am besten; auch das stark tingirende Benzopurpurin und Congo muss verdünnt angewendet werden. Die Induline, sowie Coerulein kann ohne Schaden viel stärker angewendet werden und den besten Effect erzielt man sogar bei einer mehrmals stärkeren Concentration.

Für jeden Farbstoff muss die beste Concentration der Sensibilisirungsbäder experimentell ausgemittelt werden.

Verhalten von Bromsilbergelatine (ohne Farbstoffzusatz) gegen das Sonnenspectrum.

Es ist bekannt, dass Bromsilbergelatine für Ultraviolett, Violett und Blau höchst lichtempfindlich ist, dass aber von Blaugrün gegen Gelb und Roth die Lichtempfindlichkeit sehr stark abnimmt. In der Regel lässt sich auf gewöhnlichen (nicht mit Farbstoffen versetzten) Bromsilbergelatineplatten das Sonnenspectrum nicht über die Fraunhofer'sche Linie *C* deutlich photographiren. Es gelangt nämlich durch die mehrfache Reflexion von den Prismenflächen (in meinem Apparate von drei Prismen) solche Massen diffuses Licht in den Apparat, dass man bei längerer Belichtung eine gleichmässige Schwärzung der ganzen

Bildfläche erhält. Man kann also nicht so lange Zeit belichten, bis das Orange und Roth kräftig genug gewirkt haben, da früher das diffuse weisse (resp. das sehr wirksame blaue) Licht eine totale Zersetzung bewirken. Schliesst man jedoch die Hauptmassen von blauen und violetten Strahlen aus, indem man vor dem Spalt des Spectralapparates gelbe oder rothe Gläser anbringt, so erhält man gute photographische Spectrumbilder, welche bis ins Roth hineiureichen; ja Draper konnte hinter rothen Gläsern auf Bromsilbergelatine, welche keinen Farbstoff als Sensibilisator enthielt, sogar das Infraroth photographiren.

Ich fand Chrysoïdinschirme als sehr gut geeignet, das Blau zu unterdrücken. Eine alkoholische (oder wässerige) Lösung, 1 auf 10000 bis 16000 in einer Wanne von 11 Mm. (unmittelbar vor dem Spalte) unterdrückt die Strahlen von *F* bis *G*; in grösserer Concentration sogar von *E* bis nahe zu *H*. Von *E* an geht das Licht wenig geschwächt bis zum äussersten Roth durch; dergleichen wird das Ultraviolett nur schwach gedämpft.

Hinter gelben Schirmen lässt sich die Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatine bis ins Roth leicht verfolgen. Die mit geeigneten Farbstoffen sensibilisirten Platten sind jedoch an Lichtempfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen den gewöhnlichen Platten weitaus überlegen.
