

## 182. Hermann W. Vogel: Neue Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers.

(Eingegangen am 5. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass gewisse Körper, wie Tannin, Silbernitrat, Morphin, gelbes Blutlaugensalz etc. im Stande sind, die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers ganz bedeutend zu erhöhen. Ich wies vor 11 Jahren nach, dass diese Wirkung auf der Fähigkeit gedachter Substanzen beruhe, Jod chemisch zu binden, und dass sie nur in Folge dessen die Reduction des Jodsilbers durch das Licht befördern <sup>1)</sup>.

In der praktischen Photographie nennt man diese Körper Sensibilisatoren. Der wirksamste ist Silbernitrat.

Nach der Analogie zu schliessen, sollte man glauben, dass die bewussten Körper in gleicher Weise auf die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers wirken sollten, wie auf die des Jodsilbers. Neuerdings angestellte Versuche haben nun ergeben, dass das nur unter gewissen Bedingungen der Fall ist.

Bromsilberkollodionplatten wurden hergestellt durch Eintauchen von mit Bromcadmiumkollodion präparirten Glasplatten in eine concentrirte Silbernitratlösung und darauf folgendes Waschen und Trocknen. Solche Platten zeigten sich ungefähr  $\frac{1}{4}$  so lichtempfindlich, als gewöhnliche photographische Jodbromkollodionschichten.

Diese Empfindlichkeit wurde wesentlich gesteigert nur durch Gegenwart von salpetersaurem Silber, in viel schwächerem Grade aber durch einen getrockneten Ueberzug von Tannin. Dagegen bewirkte trockene Pyrogallussäure, Gallussäure, Morphin (die Jodsilber sehr empfindlich machen) auf Bromsilber eine deutliche Empfindlichkeitsverminderung; Bromsilber verhält sich demnach entschieden anders als Jodsilber.

Nun hat bereits Schnauss darauf hingewiesen, dass Jodsilber sich gegen das Licht verschieden verhält, je nachdem es mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber oder Jodmetall niedergeschlagen wird. Das mit einem Ueberschuss von Jodmetall niedergeschlagene ist an 20mal weniger lichtempfindlich als das mit Ueberschuss von Höllesteinlösung gefällte (Schantz-Sellack). Die Erklärung dieser Erscheinung gab ich dahin ab, dass das Jodsilber stets Spuren des überschüssigen Fällungsmittels einschliesst, also entweder  $\text{AgNO}_3$  oder beispielsweise  $\text{KJ}$ . Nur ersteres aber bindet kräftig freies Jod und wirkt daher sensibilisirend. Ich unterschied deshalb

$\text{AgJa}$  bei Ueberschuss von  $\text{AgNO}_3$  gefällt  
und  $\text{AgJ}\beta$  - - -  $\text{KJ}$  -

<sup>1)</sup> Photogr. Mitth. Jahrg. II, p. 21.

und vermuthete, dass Bromsilber ähnliche Differenz je nach der Art der Fällung zeigen würde.

Solches ist in der That der Fall.

Bromsilber mit einem Ueberschuss von Bromkalium präparirt ( $\text{Ag Br}\beta$ ) ist selbst nach sorgfältigem Waschen weniger empfindlich als Bromsilber mit Silbernitratüberschuss präparirt ( $\text{Ag Br}\alpha$ ). Doch ist der Unterschied nicht so gross, als bei den beiden Jodsilberarten.

Dagegen verhält sich das mit einem Ueberschuss von Brommetall gefällte  $\beta$ -Bromsilber ganz anders gegen die oben genannten „Sensibilisatoren“, als das mit einem Ueberschuss von  $\text{Ag NO}_3$  gefällte. Diese Sensibilisatoren ohne Ausnahme erhöhen nämlich die Lichtempfindlichkeit des mit Ueberschuss von  $\text{K Br}$  gefällten Bromsilbers in ganz bedeutendem Grade.

Der Umstand, dass die „sensibilisirende“ Wirkung der genannten organischen Stoffe in dem auf andere Weise gefällten Bromsilber nicht hervortritt, dürfte seinen Grund finden in der Gegenwart der Spur Silbernitrat, welche selbst nach dem Auswaschen im  $\text{Ag Br}$  zurückbleibt.

Dieses wirkt, wie meine Versuche zeigten, viel kräftiger sensibilisirend, als irgend einer der organischen Sensibilisatoren; bringt man aber einen der letzteren auf die Bromsilberschicht, so wird die Spur salpetersauren Silbers durch Reduction zerstört und es tritt alsdann nur die schwächere sensibilisirende Wirkung des organischen Sensibilisators auf, daher die Verminderung der Empfindlichkeit.

Bei Bromsilber, welches mit Ueberschuss von  $\text{K Br}$  gefällt, also jede Spur freien Silbernitrats ausgeschlossen ist, kann solche Reaction selbstverständlich nicht eintreten, die vortheilhafte Wirkung des Sensibilisators zeigt sich dann ungestört.

Vor drei Jahren wies ich nach, dass gewisse Farbstoffe das Bromsilber und Chlorsilber lichtempfindlich machen für diejenigen Strahlen des Spectrums, welche von dem Farbstoffe optisch absorbirt werden und dass man dadurch im Stande ist, Bromsilber und Chlorsilber lichtempfindlich zu machen für die bis dahin für photographisch unwirksam gehaltenen gelben, grünen und rothen Strahlen des Spectrums. Manche Farbstoffe zeigen diese Wirkung nur schwach oder gar nicht, z. B. Indigo, Alizarin, Purpurin, Anilinblau; andere dagegen in sehr hohem Grade, so dass eine damit gefärbte Bromsilberplatte unter Umständen empfindlicher ist für gelb und roth als für das sonst am stärksten wirkende Blau; so z. B. wirkt Cyanin, Eosin Naphtalinroth.

Sämmtliche Versuche mit diesen Farben stellte ich auf Bromsilber an, das mit Ueberschuss von Silbernitrat gefällt war. Nach den oben genannten Erfahrungen mit den Sensibilisatoren hielt ich es für angezeigt, auch mit den Farben Versuche auf Bromsilber zu machen, das mit Ueberschuss von Bromkalium niedergeschlagen worden war.

Ich benutzte dazu das von mir am besten studirte Naphtalinroth. Eine Bromsilberplatte mit Ueberschuss von K Br präparirt und gewaschen. wurde mit einer sehr verdünnten Naphtalinrothlösung übergossen und getrocknet. Diese Platten zeigten wohl eine sehr markirte Empfindlichkeit für Blau und Violett, jedoch nicht die Spur einer Empfindlichkeit für Gelb.

Als jedoch die Platten in einer Höllensteinlösung gebadet, gewaschen und getrocknet wurden, stellte sich nach dem Ueberziehen mit Naphtalinroth die Gelbempfindlichkeit sofort höchst intensiv ein.

Weitere Experimente ergaben, dass Tannin- und Morphinüberzüge ebenso wirken, d. h. die Gelbempfindlichkeit tritt ein, wenn man den genannten Körper in Naphtalinrothtinktur löst und damit die Platten überzieht.

Naphtalinroth ist demnach für sich allein nicht im Stande, Bromsilber gelbempfindlich zu machen, es bedarf dazu noch der Gegenwart eines zweiten Körpers, welcher freies Jod und Brom kräftig bindet. Gleiches Verhalten zeigt Cyanin. Man ist demnach genöthigt, zwischen diesen Körpern, welche vermöge ihrer optischen Absorptionsfähigkeit das Bromsilber für gewisse Strahlen des Spectrums empfindlich machen und den gewöhnlichen Sensibilisatoren, welche durch ihre Fähigkeit, Jod und Brom chemisch zu binden, wirken, einen Unterschied zu machen.

Letztere wirken ohne Weiteres sensibilisirend, vorausgesetzt, dass sie die optische Absorption des Silberhaloidsalzes nicht schwächen (siehe d. Ber. VI, 1303); erstere aber nur bei Gegenwart eines Jod oder Brom bindenden Körpers.

Ich nenne daher die gedachten Farbstoffe optische Sensibilisatoren zum Unterschied von den chemischen. Es ist wohl denkbar, dass ein Körper optischer und chemischer Sensibilisator zu gleicher Zeit sein kann und es werden sich bei genauerer Prüfung dergleichen Körper genug vorfinden. Es ist aber ebenso wohl denkbar, dass Farbstoffe nicht immer bei Gegenwart eines chemischen Sensibilisators die gewünschte Wirkung zeigen, nämlich dann nicht, wenn der Sensibilisator auf den Farbstoff zersetzend wirkt. Diese Umstände lassen viel abnorme Erscheinungen voraussehen, die sich bei genauerem Studium leicht aufklären werden und lassen das Faktum erklärlich erscheinen, dass manche Farbstoffe wie Anilinblau bis jetzt die gewünschte Wirkung als optischer Sensibilisator versagt haben (siehe diese Berichte VIII, 96 u. 1635).

Meine Berufung als Jurymitglied der Philadelphier Ausstellung nöthigt mich, diese Untersuchungen vorläufig abzubrechen und sie in dieser noch unvollendeten Form der Oeffentlichkeit zu übergeben.

In meiner letzten Publikation (d. Ber. VIII, 1635) bemerkte ich, dass der Nachtheil einer zu starken Färbung der Bromsilberschicht wie ich sie früher bemerkt, sich durch Belichten von der Rückseite der Platte vermeiden lasse. Bei genauerer Prüfung hat sich jedoch herausgestellt, dass dieses nur in beschränktem Maasse der Fall ist. Man wird daher bei jedem neuen Farbstoff durch Versuche die Concentration feststellen müssen, die die günstigste Wirkung zeigt. Hierzu sind freilich viele Proben nöthig. Von einer gesättigten Lösung von Naphtalinroth gab 1 Tropfen zu 10 Cubm. Alkohol gesetzt eine Tinktur, die absolut keine Gelbempfindlichkeit auf Ag Br<sub>2</sub> erzeugte; erst als dieselbe auf das Fünffache verdünnt wurde, trat dieselbe deutlich hervor und steigerte sich bei der Anwendung einer zehnfach verdünnten Lösung noch höher.

Von einer gesättigten Methylrosanilinpikratlösung genügten 3 Tropfen zu 10 CC., um eine kräftige Rothempfindlichkeit zwischen C und B zu erzeugen; stärkere Lösungen wirkten viel weniger günstig. Es ist noch zu bemerken, dass die Lösungen des Pikratgrüns sowohl als des Aldehydgrüns in Alkohol sich nicht lange halten, sie werden bald blässer und zeigen dann statt der kräftigen Absorption bei C nur eine schwache an gleicher Stelle, ausserdem einen schwachen Absorptionsstreif neben D in Gelb. Zu gleicher Zeit hört die photographische Wirkung auf.

Berlin, im April 1876.

### 183. C. Böttinger: Die trockne Destillation der Weinsäure. (Aufklärungsversuch I.)

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der trocknen Destillation der Weinsäure entstehen je nach den eingehaltenen Bedingungen, Zeit und Höhe der Temperatur, die verschiedenartigsten Produkte. So erhält Berzelius beim allmählichen Erhitzen der Weinsäure auf 220° C. unter fortwährender Entwicklung von Kohlensäure, ein Destillat, welches aus Wasser, Holzgeist oder etwas Aehnlichem, Essigsäure, Brenztraubensäure, einem dicken Syrup und Brenzweinsäure besteht. In der Retorte bleibt bei diesem Verfahren ein schwarzer, halbflüssiger, beim Erkalten fest werdender Rückstand. Bei der Destillation der Weinsäure zwischen 170—190° gewinnt Pelouze viel Kohlensäure, Wasser und Brenzweinsäure, dagegen wenig Aethylen, Essigsäure, Brenzöl und Kohle und constatirt, dass bei einer Temperatur zwischen 200—300° erstere