IX. *Neue photographisch-chemische Untersuchungen, die Lichtempfindlichkeit des Iodsilbers betreffend; von Dr. Hermann Vogel.*

Zahlreiche Untersuchungen über die Theorie der Photographie, über das Wesen jener eigenthümlichen Veränderungen, welche Chlorsilber, Bromsilber und Iodsilber im Licht erleiden und ihren Einfluß auf die photographische Bilderzeugung sind seit einer Reihe von Jahren veröffentlicht worden. So großer Fleiß nun auch auf dieselben verwendet worden ist, so interessante Daten auch an das Tageslicht gefördert worden sind, so ist doch der Einfluß derselben auf die photographische Praxis nur von untergeordneter Bedeutung gewesen. Die Praxis ist der Theorie vorangeilt, und hat die letztere mehr gelehrt als von ihr gelernt.

Dies gilt namentlich mit Bezug auf den Negativ-Proceß.

In sofern ist es kein Wunder, daß die Praxis mehr Verehrer gefunden hat, als die Theorie, daß verhältnißmäßig nur wenige Forscher sich mit der letzteren beschäftigen, während die Zahl derer, welche die erstere zu vervollkommen suchen, Legion ist.

Dennoch kann ich mich der Ueberzeugung nicht verschließen, daß die Zukunft der Photographie nur auf gründlicher Erkenntniß der physikalischen und chemischen Prozesse, welche das Licht bewirkt, beruhe und deshalb habe ich unverdrossen meine Untersuchungen über dieselben, deren erster Theil bereits veröffentlicht ist¹⁾, weiter geführt und übergebe hiermit dem Publicum eine weitere Frucht meiner Studien, eine Reihe von Resultaten, die wie ich glaube, das Dunkel aufhellen, welches über viele photographisch-chemische Prozesse noch verbreitet ist.

Das Licht wirkt auf viele chemische Verbindungen ganz analog der Wärme.

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. 119 S. 497.

Es giebt viele Verbindungen, die *unmittelbar* durch Wärme zersetzt werden z. B. Quecksilberoxyd, *Silberoxyd*, die durch bloße Erwärmung in ihre Bestandtheile zerfallen, andere dagegen werden durch die Wärme nur zersetzt bei Gegenwart eines Körpers, der sich mit einem der freiwerdenden Bestandtheile verbindet; so Kupferoxyd und Eisenoxyd bei Gegenwart von Wasserstoff.

Aehnlich sind die Wirkungen des Lichtes. Gewisse Körper — wie Silberoxyd, Chlorsilber, Quecksilberoxyd — werden direct durch das Licht zersetzt, andere nur bei Gegenwart eines Körpers, der sich dabei mit einem der freiwerdenden Bestandtheile verbindet, so *Eisenchlorid*, Uransalze, chromsaure Salze etc. bei Gegenwart von organischen Substanzen (Aether, Papier etc.) die das freiwerdende Chlor event. den Sauerstoff absorbiren; *Wasser* bei Gegenwart von Chlor, das sich mit dem entwickelnden Wasserstoff zu Chlorwasserstoff verbindet. Diese fremden Substanzen, welche die Zersetzung vieler Körper durch das Licht bedingen, spielen in der Photographie eine wichtige Rolle, selbst dann, wenn man mit einem direct lichtempfindlichen Körper zu thun hat, dessen Zersetzung bei Gegenwart solcher Substanzen eine viel energischere ist. Beruht doch die ganze Differenz zwischen *Davanne* und mir über die Frage, ob Chlorsilber im Lichte zu Chlorür oder zu *metallischem* Silber reducirt wird, einfach auf der Bedingung, ob das Chlorsilber im reinen Zustande oder in Berührung mit organischen Substanzen (Papier) belichtet wird. Im erstern Fall bildet sich Silberchlorür, im letztern metallisches Silber. Daher der tiefgehende Einfluss, den das Papier, die Leimung desselben, das Collodion auf die photographischen Processe ausübt.

Das Verhalten des Chlorsilbers und Bromsilbers im Licht ist ziemlich einfach. Beide zersetzen sich im reinen Zustande *unter Freiwerden von Chlor und Brom* und unter Zurücklassung von einem violetten resp. grau violetten Körper, der an Salpetersäure kein metallisches Silber abgiebt. (A. a. O.)

Räthselhafter ist dagegen das Verhalten des Iodsilbers. Das mit Ueberschuß von Iodkalium gefällte verändert sich im Lichte *gar nicht*, das mit Ueberschuß von Silbersalzen gefällte färbt sich blaß graugrün, *ohne das aber eine Spur Iod frei würde*: ein Umstand der mich veranlaßte anzunehmen, daß Iodsilber überhaupt keine Zersetzung im Licht erleidet. Silberlösung befördert die Veränderung des Iodsilbers im Licht bedeutend.

Warum ist mit Ueberschuß von Iodid gefälltes reines Iodsilber lichtunempfindlich? Warum das mit Ueberschuß von Silbersalz gefällte lichtempfindlich? Welcher Art ist die Veränderung, welche das letztere erleidet? Warum befördert Silbernitrat so beträchtlich die Wirkung des Lichtes auf Iodsilber? etc.

Das Dunkel was über diesen Wirkungen des Lichtes liegt, mußte sich noch mehr verdichten, als Poitevin mit der seltsamen Entdeckung hervortrat, daß auch Tannin und ähnliche Substanzen *als Sensibilisatoren wirken*, d. h. die Veränderung des Iodsilbers im Lichte ebenso begünstigen wie salpetersaure Silberlösung (Photogr. Archiv 1863).

Tannin, dieser von Silbersalz so durchaus verschiedene Körper, der eine Reductions-, der andere ein Oxydationsmittel, wirkt analog dem Silbersalz!!!

Wer löst dieses Räthsel?

Langes Nachdenken und mehrfache darauf gegründete Versuche zeigte mir nun, daß beide Körper *salpetersaures Silberoxyd* und *Tannin*, so different sie auch seyn mögen, dennoch etwas gemeinsames haben: *Beide absorbiren mit großer Leichtigkeit freies Iod*. Man tröpfle Silberlösung zu Iodstärke, die Entfärbung erfolgt augenblicklich, (darauf beruht ja meine Silbertitrimethode)¹⁾. Man tröpfle *Tanninlösung* oder *Gallussäurelösung* zu Iodstärke, sie wird ebenfalls entfärbt.

Diese Thatsachen führten mich auf die Vermuthung, daß sich *Iodsilber* im Licht ähnlich wie Uransalze, Eisen-

1) Pogg. Ann 1865, Heft II.

salze verhalte, d. h. nur bei Gegenwart eines Körpers zersetzbar sey, der das *Iod* zu absorbiren im Stande ist.

Um diese Vermuthung zu prüfen, wählte ich einen dritten Körper, der ebenfalls freies Iod leicht absorbirt, aber in seinen sonstigen Eigenschaften vom Silbersalz sowohl als auch vom Tannin wesentlich verschieden ist, nämlich das *arsenigsaure Natron*.

5 Grm. arsenige Säure

2½ Grm. kohlensaures Natron,

wurden in 50 Cub.-Cent. Wasser gelöst und diese Lösung auf etwas mit Ueberschuß von Iodkalium gefälltes, also lichtunempfindliches Iodsilber gegossen. *Trotz des trüben Tageslichtes war schon nach wenigen Minuten eine leichte Verdunklung wahrnehmbar.* Am nächsten Morgen hatte sich das Iodsilber genau ebenso *grünlich* gefärbt, wie bei der Exposition unter salpetersaurer Silberlösung. Der Versuch wurde mit directem Sonnenlicht wiederholt. Hier färbte sich das Iodsilber beim Schütteln *schon binnen wenigen Secunden graugrünlich*. Eine gleichzeitig ins Dunkle gestellte Probe veränderte sich nicht im geringsten.

Jetzt versuchte ich noch mehrere das Iod kräftig absorbirende Körper. Zunächst möglichst neutrale *salpetersaure Quecksilberoxydullösung*.

Schom im diffusen Licht färbte sich das Iodsilber unter dieser Lösung innerhalb weniger Minuten *grün*.

Eine zweite Probe ins Dunkle gestellt *blieb vollkommen hellgelb*.

Ein dritter das Iod absorbirender Körper ist der *Brechweinstein*. Iodstärke wird von einer Lösung desselben, *obgleich nur langsam*, entfärbt, schneller bei Gegenwart von kohlensaurem Natron; dem analog war sein Verhalten als Sensibilisator. *Iodsilber färbte sich in Berührung damit im Licht langsam grau, schneller bei Gegenwart von kohlensaurem Natron.*

Ein vierter das Iod kräftig absorbirender Körper ist das *Zinnsalz* (Zinnchlorür). Ich löste dieses mit Salmiak in Wasser und brachte es auf unempfindliches Iodsilber.

Es färbte sich schon nach wenigen Minuten im diffusen Lichte schnell *graugrün*, das freie suspendirte Pulver *braun*.

Eine im Dunkeln stehende Probe veränderte sich nicht im Geringsten.

Von allen hier versuchten Körpern scheint Zinnsalz der kräftigste Sensibilisator zu seyn.

Tannin kam ihm in seiner Wirkung am nächsten, auch unter diesem färbten sich die gröberen Theile des Iodsilbers *grün*, die feineren *braun*.

Auf Grund dieser Versuche, welche sämmtlich meine oben geäußerte Vermuthung bestätigen, glaube ich den Satz aussprechen zu dürfen:

Diejenigen Körper, welche freies Iod leicht absorbiren und dasselbe chemisch binden, wirken sensibilisirend auf Iodsilber, d. h. sie veranlassen die Veränderung desselben im Lichte.

Mit Rücksicht darauf kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß die Veränderung des Iodsilbers in Licht in einer *chemischen Zersetzung* besteht.

Reines Iodsilber ist wahrscheinlich im Lichte überhaupt nicht zersetzbar.

Ob die gedachten Sensibilisatoren selbst bei der Iodaufnahme eine Zersetzung erleiden (wie dieß in den meisten Fällen der Fall seyn wird) lasse ich vorläufig außer Acht.

Daß diese Substanzen in gleicher Weise, je nach ihrer Fähigkeit Brom und Chlor zu absorbiren, auch die Zersetzung des *Bromsilbers* und *Chlorsilbers* im Licht befördern; versteht sich nach den bereits vorliegenden Erfahrungen wohl von selbst und ist durch meine früheren Untersuchungen bereits erwiesen. Nur ist ihre Gegenwart hier nicht Bedingung der Zersetzbarkeit im Licht.

Die Erklärung des räthselhaften Verhaltens des Iodsilbers etc. etc. hat jetzt keine Schwierigkeit mehr. Mit Ueberschufs von Iodkalium gefälltes Iodsilber hält eine Spur Iodkalium zurück. Letzteres ist *nicht* im Stande Iod chemisch

zu binden, daher erfolgt *keine* Zersetzung¹⁾. Mit Ueberschufs von Silbersalzen gefälltes Iodsilber enthält noch eine Spur Silbersalz, welches Iod bindet, daher *erfolgt Zersetzung*. Selbstverständlich kann die vorhandene Spur Silbersalz nur eine sehr kleine Quantität Iod absorbiren, daher ist die vorgehende Zersetzung nur schwach und *hört bald auf*. Zugleich erklärt es sich hieraus, warum ich früher bei der Veränderung des Iodsilbers im Licht kein freies Iod nachweisen konnte. Ist dagegen Silbersalz im Ueberschufs vorhanden, wie bei nassen Platten, so ist die Zersetzung eine *bedeutend energischere und länger dauernde*, daher die *größere Empfindlichkeit*.

Tannin wirkt als Sensibilisator, weil es ebenso wie freies Silbersalz das Iod zu absorbiren im Stande ist. Noch eine ganze Reihe andere Erscheinungen lassen sich aus dem gegebenen Satze *leicht und ungezwungen* erklären. Ich behalte mir das für den nächsten Artikel vor.

Es wird, nachdem dieser photographische Fundamentalsatz aufgefunden ist, nicht schwer halten, noch Hunderte von unorganischen und organischen *festen, flüssigen und gasförmigen* Körpern zu finden, welche in gleicher Weise wie Silberlösung und Tannin, sensibilisirend wirken und dürften bei näherer Prüfung derselben, sich bald bedeutende Resultate für die photographische *Praxis* ergeben.

Man wird Trockenplatten construiren, die erst unmittelbar vor der Belichtung durch irgend einen *gasförmigen Sensibilisator* in der Kamera lichtempfindlich gemacht worden, man wird vielleicht unter den ätherischen Oelen Aldehyden, Oelsäuren Iod absorbirende Körper finden, welche sich durch leichte Löslichkeit in Alkohol und Aether auszeichnen und in den Kollodion-Negativ- und Positiv-Pro-

1) Nach einer Privatmittheilung von meinem Freunde Carey Lea in Philadelphia soll mit Ueberschufs von Iodkalium gefälltes Iodsilber dennoch bei *starkem Licht* lichtempfindlich seyn und schreibt derselbe, daß er sogar darauf Bilder erzeugt habe. Hier haben jedenfalls die organischen Substanzen des Kollodions wesentlich mitgewirkt. Ich habe neuerdings gefunden, daß selbst Iodsilberpapier sich nach monatelanger Exposition im Lichte bräunt.

cessen ohne Silberbad als Sensibilisatoren dem in Alkohol *schwer löslichen* Silbersalz vorzuziehen seyn dürften etc. etc.

Auf eines will ich hier noch aufmerksam machen, nämlich auf die grüne, im fein zertheilten Zustande braune Substanz, welche sich bei der Zersetzung des Iodsilbers im Licht bildet. Diese ist wahrscheinlich *Silberjodür*. Ich habe dieses Ag_2J durch Einwirkung von Iodkalium auf Silberchlorür als ein *grünes Pulver* dargestellt, das in seinem Aussehen vollkommen dem im Licht veränderten Iodsilber glich.

Berlin, im März 1865.

X. *Ein neuer akustischer Interferenz-Versuch; von Dr. Ferdinand Deneke,*

Lehrer an d. Königl. Provinzial-Gewerbschule zu Danzig.

(Aus d. Schriften d. naturf. Gesellsch. in Danzig, Neue Folge, Bd. I;
vom Hrn. Verf. übersandt.)

Die Analogien zwischen den optischen und akustischen Erscheinungen sind schon lange ein wesentliches Hilfsmittel zur Erleichterung des Verständnisses verwickelter Fälle in diesen Gebieten gewesen, und gewiß hat schon mancher Lehrer der Physik gleich mir den Wunsch gehegt, in der Akustik ein Analogon für den Newton'schen Interferenz-Versuch zu besitzen. Nach mehreren fehlgeschlagenen Versuchen ist es mir geglückt, dieses Ziel in höchst einfacher Weise ziemlich vollständig zu erreichen. Mir ist nicht bekannt, daß der Versuch in gleicher Weise von irgend Jemanden angestellt sey; auch meine hiesigen Fachgenossen und andere, denen ich davon Mittheilung machte, kannten ihn noch nicht, weshalb ich mich berechtigt glaube, denselben als neu zu beanspruchen.

Als Tonquelle benutze ich eine gedeckte Orgelpfeife von weiter Mensur, die ich mittelst eines langen Gum-