

Zwar soll es, wie Zänker<sup>16)</sup> angegeben hat, Säurekonzentrationen geben, bei denen eine Faserschwächung nicht, im Gegenteil eine Erhöhung der Festigkeit eintritt; es ist aber nicht bekannt, ob auch das Beiz- oder das Färbvermögen derartig behandelter Fasern ein gesteigertes ist. Etwas günstiger liegt wohl die Sachlage bei der oberflächlichen Bildung von Oxycellulosen, bei welchen die Faserschwächung nicht so hervortreten scheint.

Wünschenswert wäre es, wenn man die vielfach in Rohfasern vorhandenen, sozusagen natürlichen Hydro- oder Oxycellulosen, die Cellulosedextrine oder Hemicellulosen färberisch oder doch wenigstens beizfärbbar nutzbarer als bisher machen könnte, dadurch, daß man sie in Schleim verwandelt in die für Beizen- und Farbstoffe aufnahmefähige Modifikation, was durch Druck, z. B. durch Pressung, geschehen könnte. Vielleicht sind die günstigen Ergebnisse der Jiggerfärberei oder derjenigen auf der Paddingmaschine darauf zurückzuführen, daß beim oftmaligen Abpressen des Gewebes kleine Mengen von Oxycellulosen, die vorgebildet waren oder sich im Färbvorgang bilden, durch die Pressung zwischen den Preßwalzen in die schleimige Modifikation übergehen. In ähnlicher Weise könnten vielleicht manche Verfahren der Appretur gedeutet werden, bei welchen durch starken Druck die Faseroberfläche mechanischer Bearbeitung unterzogen wird, was schleimbildend wirken könnte. Wie empfindlich Pflanzenfasern gegen starken Druck sind, weiß jeder Mikroskopiker, der mit dem Mikrotom arbeitet. Ein stumpfes Mikrotommesser schafft zahlreiche Druckstellen, die beim Ausfärben der Präparate deutlich als satter gefärbte Linien sichtbar werden.

Die Gegenwart von Hydro- oder Oxycellulosen ist auch von Einfluß auf die Benetzbarkeit der Pflanzenfasern. Es ist eine bekannte Tatsache, daß metallgebeizte Ware schwer benetzbar ist. Man wird das auf die Metalloxyde oder Metallhydroxyde zurückführen können, die durch Trocknung in eine irreversible, nicht mehr quellbare Modifikation übergegangen sind. Aber auch ungebeizte, getrocknete Hydro- und Oxycellulosen netzen sich schwer, und auch nicht gebeizte, ungefärbte oder gefärbte, scharf gebügelte oder geplättete Baumwollwaren zeigen schwierige Benetzbarkeit, ein Abperlen von Wassertropfen, was auf Ausdörrung schleimiger Hydro- und Oxycellulosen zurückgeführt werden könnte. Durch Oxydation mit Bichromat, allerdings unter Mitverwendung von Kupferoxydanmoniak, erhält man wasserdichte Gewebe<sup>17)</sup>; vielleicht sind auch hier ausgedörrte Schleime der angedeuteten Art die Ursache.

Eine zielbewußte Nutzbarmachung schleimiger Hydro- und Oxycellulosen, etwa durch Hydrolyse oder Oxydation in der Faser selbst, erscheint schwierig in Rücksicht auf die leicht eintretende Faserschwächung. Man könnte aber die Faser mit dem Schleim klotzen, ihn als einen Teil eines Apprets auf die Faser bringen. Falls es sich um weißen Appret handelt, würden Hydrocelluloseschleime den Oxycelluloseschleimen vorzuziehen sein, da sie nicht so wie die Oxycellulosen zur Vergilbung neigen. Muster solcher Apprets mag ich Ihnen noch nicht vorlegen; sie sind noch zu ungleichmäßig und unvollkommen, da es mir an den nötigen Maschinen eines Textillaboratoriums fehlt. Ich besitze zwar eine sehr schöne Apparatur für Zellstoff- und Holzchemie, es fehlen mir aber, wie gesagt, Sonderapparate für Textilchemie gänzlich. Empfindlich beeinträchtigt wird auch die Durchführung solcher Versuche durch die ewigen Gassperrstunden. Vielleicht geben aber meine Ausführungen die Anregung zur Weiterführung und zum Ausbau der mitgeteilten Beobachtungen im Bereich der Textilchemie, so daß vielleicht die gefürchteten Hydro- und Oxycellulosen sich noch einmal als brauchbare Helfer bei der Ausrüstung von Baumwollgeweben erweisen.

[A. 145.]

## Die Messung des Glanzes photographischer Papiere.

Von Dr. KARL KIESER, Beuol a. Rh.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung zu Würzburg.)

(Eingeg. 13./8. 1919.)

Die Oberflächeneigenschaften der photographischen Papiere sind abhängig von der größeren Struktur der Papieroberfläche selbst und außerdem von der feineren Struktur der Oberfläche der darauf gebrachten Emulsion. Die für die gröbere Struktur gebrauchten

Bezeichnungen sind zwar auch ziemlich willkürlich gewählt, aber sie benennen doch mehr ausgeprägte Eigenschaften, an denen wesentliche Änderungen auch ohne eigentliche Messung leicht erkannt werden können. Bei der feineren Struktur der Oberfläche der Emulsion — dem Glanze oder der Mattigkeit — sind verhältnismäßig kleine Änderungen von großem Einfluß auf den Bildcharakter. Sie lassen sich aber durch die üblichen Bezeichnungen nicht genügend genau charakterisieren. Die Benennungsreihe: tiefmatt, matt, halbmatt, mattglanz, glänzend und hochglänzend ist an sich unzureichend, und die Benennungen werden auch zu willkürlich angewendet, um alle Mißhelligkeiten bei der Herstellung, dem Verkauf und dem Verbrauch photographischer Papiere zu verhindern. Gerade unsere heutige Zeit erfordert aber klare und strenge Definitionen, um die Arbeit zu erleichtern und zu verbilligen. Der kurzen Handelsbezeichnung muß die einwandfreie Messung zur Seite stehen; wenn auch nicht für den Verkauf im Kleinen, so doch für die Herstellung und den Großvertrieb.

Eine völlig matte Oberfläche, welche von einseitig einfallendem Licht beleuchtet wird, zerstreut dieses völlig diffus und erscheint deshalb in allen Lagen gegen das Auge gleich hell. Natürliche Gegenstände und auch unsere photographischen Papiere weisen solche absolut matte Oberflächen nicht auf. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln hergestellte Gipsoberflächen und noch vollkommener, mit dem Rauch brennenden Magnesiums beräucherte Mattglasoberflächen kommen dem idealen Matt und gleichzeitig auch dem idealen Weiß ziemlich nahe, und sie werden deshalb in der Photometrie als Vergleichsflächen benutzt. Auch mit Matt-blancfixe gestrichene, rauhe photographische Rohpapiere sind oft fast ideal matt. Je weiter sich die Oberfläche eines Körpers von dem idealen Matt entfernt, um so mehr wird schräg einfallendes Licht einseitig reflektiert, und die Oberfläche erscheint unter dem Reflexionswinkel am hellsten. Man müßte deshalb den Glanz photographischer Papiere am besten dadurch messen können, daß man das Reflexionsvermögen ihrer Oberflächen mißt. Eine solche Messung erfordert jedoch große photometrische Mittel, und schon sehr leichte Färbung der zu messenden Fläche erschwert die Messung erheblich. Man könnte auch eine Restmessung ausführen, indem man nicht die Menge des reflektierten Lichtes mißt, sondern das restierende, diffus zerstreute Licht, also die Mattigkeit. In Ostwalds physikalischer Farbenlehre ist ein sehr einfaches und sinnreiches Halbschattenphotometer angegeben, das die Ostwaldsche Forderung der Beobachtung bei einem Lichteinfall von 45° und einem Beobachtungswinkel von 0°, also senkrecht zur beleuchteten Fläche erfüllt, und das — nebenbei bemerkt — für photographische Zwecke, z. B. für die Schwärzungsmessung vortrefflich zu gebrauchen ist. Aber für die Mattigkeitsmessung photographischer Papiere kommt es nicht in Frage. Auch bei stark glänzenden Papieren ist der Anteil an nicht diffus zerstreutem Licht im Verhältnis zu dem von dem weißen Grunde diffus zerstreuten zu klein, um genaue Messungen zu geben. Die Papiere sind nur in den seltensten Fällen rein weiß, und wenn man sie nach der Ostwaldschen Methode, welche ja zur Bestimmung unbunter Farben dient, mit einer reinweißen und ideal matten Fläche vergleicht, so ist die Lichtschwächung durch den Anteil an unbunter Farbe größer als durch die Reflexion in einseitiger Richtung. Recht gut weiß erscheinende photographische Papiere enthalten oft bis zu 15% und mehr Schwarz!

Herr Prof. Schaum, den ich um seinen freundlichen Rat anging, schlug vor, das Reflexionsvermögen photographisch zu bestimmen. Man nimmt die zu messende Fläche unter verschiedenem Beobachtungswinkel auf und mißt die Schwärzung, welche man bei gleichen Belichtungszeiten erhalten hat. Man muß dazu die Schwarzschildsche Konstante des Aufnahmematerials kennen oder vorher bestimmen, was das Verfahren etwas kompliziert macht. Es hat sich auch eine sehr einfache, direkte Methode finden lassen, welche alle billigen Anforderungen an Genauigkeit, Einfachheit, Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit erfüllt.

Es ist ja schon mehr als 100 Jahre bekannt, daß alles von nicht metallischen Oberflächen reflektierte Licht geradlinig polarisiert ist. Diese Polarisation ist immer nur eine teilweise; je vollkommener matt eine Oberfläche ist, um so geringere Anteile des reflektierten Lichtes sind polarisiert, je glänzender sie ist, um so vollkommener ist die Polarisation<sup>1)</sup>. Man hat also nur zu bestimmen, welcher

<sup>1)</sup> Man hat übrigens zeigen können, daß auch bei der Reflexion von sehr vollkommen poliertem, schwarzem Glase die geradlinige Polarisation nicht ganz vollkommen ist, sondern daß immer geringe Anteile von elliptisch polarisiertem Licht beigemischt sind.

<sup>16)</sup> Zänker und Schrobelt, Färber-Zeitung 1913, 280.

<sup>17)</sup> Pomeranz, Färber-Zeitung 1916, 98.

Anteil des reflektierten Lichtes polarisiert ist, um ein wohldefiniertes Maß für den Glanz einer Oberfläche zu haben, und man kann die Methode auch auf den Glanz photographischer Papiere anwenden. Ein unbelichtetes, fixiertes Blatt eines photographischen Papiers ist gebildet durch eine weiße, oder leicht gefärbte, an sich matte Papierunterlage, auf der die mehr oder weniger glänzende Substratschicht, die aus Kollodium oder häufiger aus Gelatine gebildet ist, obenauf liegt. Fällt Licht auf deren Oberfläche, so wird ein Teil regelrecht unter dem Einfallswinkel reflektiert, und dieses normal reflektierte Licht dürfen wir unter gewissen Voraussetzungen als vollkommen geradlinig polarisiert betrachten. Ein Teil des Lichtes dringt in das Substrat ein und wird teilweise darin, besonders aber an der Papierunterlage diffus reflektiert und gelangt unpolarisiert u. a. auch in der Richtung des an der Oberfläche reflektierten Strahles in unser Auge oder das Beobachtungsinstrument. Welchen Anteil in jedem Falle der polarisierte und der nichtpolarisierte Strahl an Gesamtlicht hat, läßt sich nur auf sehr komplizierte Weise nach der Fresnelschen Theorie berechnen. Auf alle Fälle ließ sich nicht voraussagen, ob der Anteil des polarisierten Lichtes genügt, um bei geringeren Unterschieden im Glanze meßbare Unterschiede zu zeigen. Es zeigte sich aber bald, daß der Betrag an polarisiertem Licht in dem gesamten reflektierten Licht überraschend hoch ist und bis zu 80% desselben betragen kann.

Nun scheint die Messung des polarisierten Anteils noch schwieriger und komplizierter zu sein als die Messung des Reflexionsvermögens. In der Tat hat mir dies auch viel Kopferbrechen und Mühe gemacht, bis sich auch hier ein sehr einfacher Ausweg fand. Jedes gut eingerichtete photographisch-chemische Laboratorium besitzt, nämlich schon ein Präzisionsinstrument für diese Messung, meist ohne es zu wissen. Das Martenssche Polarisationsphotometer, der Oberteil des bekannten von Schmidt & Haensch gelieferten Dichte- und Schwärzungsmesser ist ein solches Instrument zur Messung des Anteils an polarisiertem Licht, welcher nicht-polarisiertem beige mischt ist. Wenn man die beiden Öffnungen, durch welche das Licht bei der Messung der Schwärzung oder der Dichte eintritt, durch eine einzige zentrale ersetzt, so stellt das Martenssche Photometer ein sehr vollkommenes Polarimeter dar, ähnlich dem alten Cornuschen Polarimeter, aus dem es wahrscheinlich auch hervorgegangen ist. Dieses bestand aus einem doppelbrechenden Prisma, z. B. nach Rochon oder nach Wollaston; dieses zerlegte das durch die zentrale Öffnung eintretende Lichtbündel in zwei nebeneinander liegende, bei natürlichem Lichte völlig gleichhelle, senkrecht zueinander polarisierte Bündel. Diese passierten ein Analysatornikol, das in bekannter Weise die Intensitäten der beiden Lichtbündel abzugleichen gestattet, falls sie ungleich sein sollten. Sie sind dies, sobald dem natürlichen Licht des eintretenden primären Lichtbündels polarisierte Anteile beige mischt sind. Die Drehung des Analysatornikols ist das Maß für den Polarisationsgrad. Ich habe zwar die Theorie des Instruments nirgends gefunden; nach meinen Überlegungen muß aber der polarisierte Anteil proportional der Tangente des Drehungswinkels sein. Man findet also den Prozentgehalt an polarisiertem Licht im Gesamtlicht, indem man den numerischen Wert der Tangente mit 100 multipliziert.

Das Martenssche Photometer wird mit der einen zentralen Öffnung auch von den Verfertignern als Polarimeter empfohlen, insbesondere zur Messung der Polarisation des blauen Himmelslichtes. Es unterscheidet sich von dem Cornuschen Polarimeter durch die Einfügung eines Biprismas über dem Wollastonprisma, um ohne Trennungslinie aneinanderstoßende Gesichtsfeldhälften zu bekommen.

Die Vollkommenheit der Polarisation ist noch abhängig vom Einfallswinkel und Beobachtungswinkel des Lichtstrahls. Unter dem Polarisationswinkel, bei dem der einfallende Lichtstrahl auf dem gebrochenen senkrecht steht, ist die Polarisation vollkommen. Nun kennt man von den photographischen Schichten das Brechungsvermögen meist nicht genau, geht aber nicht fehl, wenn man es im Mittel zu 1,5 annimmt. Daraus ergibt sich ein Polarisationswinkel von 56°. Unter diesem Winkel muß man das Licht auf das zu messende Papier auffallen lassen, und unter diesem Winkel richtet man auch das Polarimeter gegen die Paperoberfläche. Die Trennungslinie der beiden Gesichtsfeldhälften des Polarimeters liege dabei genau in der Einfallsebene des Lichtes. Wenn das unter diesen Umständen eintretende Licht natürliches, unpolarisiertes ist, so steht der Index der Analysatorteilung auf 45 oder auf 135, 225 und 315°, wenn beide Gesichtsfeldhälften völlig gleich hell sind. Ist

das eintretende Licht dagegen völlig polarisiert, so muß man um 45° drehen, um wieder Gleichheit zu erhalten, die in diesem Falle dann übrigens volle Dunkelheit ist. Tageslicht ist zur Messung nicht ohne weiteres zu gebrauchen, da es oft polarisierte Anteile enthält, welche mit den meteorologischen Verhältnissen wechseln; man muß mehrere feinkörnige Mattscheiben zur Depolarisation vorschalten. Am einfachsten ist die Verwendung einer kleinen Glühlampe, deren Intensität man durch einen einfachen Widerstand für jede Beobachtungshelligkeit passend macht, und vor welche man eine depolarisierende Mattscheibe schaltet, um ganz sicher zu gehen. Theoretisch müßte man eigentlich paralleles Licht auf die polarisierende Oberfläche auffallen lassen, um homogene Polarisation zu bekommen. Da aber das Gesichtsfeld des Beobachtungsapparates nur wenige Grade umfaßt, ist dies praktisch nicht notwendig, und man kann von der Einrichtung eines richtigen Kollimators absehen.

Ich zeige Ihnen hier einen praktisch ausgeführten Apparat<sup>2)</sup>, den ich mir mit Hilfe eines käuflichen Martenschen Photometers selbst zusammenbaute, und mit dem ich schon eine größere Anzahl praktisch verwendeter Messungen durchgeführt habe. Man braucht nicht im Dunkelraum zu messen, sondern im halbhellen Zimmer. Die Kautelen zur Erzielung genauer Ergebnisse bei solchen Messungen hat neuerdings wieder Ostwald in seiner physikalischen Farbenlehre sehr instruktiv angegeben. Die Ablesung erfolgt in vier Oktanten der Kreisteilung. Man stellt auf völlige Gleichheit der beiden Gesichtsfeldhälften ein. Das ist bei höheren Drehungsgraden aus einem Mangel des Modell-Apparates heraus nicht mehr möglich; man kann dann zwei dunkle, sich gegenüberliegende Quadranten unterscheiden, die man auf gleiche Größe bringt. ¶

Papiere muß man immer unentwickelt, gewaschen und getrocknet. Sie müssen völlig ungeschwärzt sein, da sonst eine starke Verschiebung der Glanzgrade eintritt. Unter Glanzgraden verstehe ich direkt die Grade, um welche der Analysator gedreht werden muß. Eine Ostwaldsche Grauskala, welche mir Herr Geheimrat Ostwald freundlich zur Verfügung stellte — ebenso wie auch einen später noch zu erwähnenden hundertteiligen Farbkreis —, habe ich zur Ermittlung der Einwirkung der Schwärzung der Oberfläche gemessen. Für das Auge waren alle Felder der Grauskala gleich matt. Es ergaben sich folgende Werte: 85% Weiß: 1,3 Glanzgrade. 72% Weiß: 2°; 61% Weiß: 2,8°; 52% Weiß: 3,4°; 44% Weiß: 3,8°; 38% Weiß: 4,4°; 20% Weiß, was einem dunkeln Grau entspricht: 7,6°; 10% Weiß: 10,5°; 4,5% Weiß: 16° und 2% Weiß: 22,9°. Man sieht, daß bis zu 60% Weiß der Fehler der Messung 2° noch nicht erreichen wird, da wahrscheinlich auch die weiße Normalfäche etwa 1° Glanz ergeben hätte. Aber schon ein schwacher Schleier erreicht rasch eine noch größere Schwärzung, und man muß deshalb auf Schleierfreiheit des zu messenden Papiers achten.

Schwache Färbung erschwert die Messung — im Gegensatz zu anderen photometrischen Messungen — nicht. Aber bei stärkerer Färbung erhält man doch wieder viel zu hohe Werte und außerdem eine gefärbte und eine ungefärbte Gesichtsfeldhälfte, welche photometrisch schwer zu vergleichen sind. Um die Bedingungen aufzuklären, habe ich jede 5. Nummer des hundertteiligen Ostwaldschen Farbkreises gemessen, wobei ich die Voraussetzung machte, daß der Glanz der matten Oberflächen der farbigen Täfelchen für das Auge gleich bliebe, was auch ohne großen Fehler gilt. Sie sehen aus der hier aufgezeichneten Kurve, daß sie recht unregelmäßig verläuft. Ihr tiefster Wert ist bei Gelb Nr. 5, ihr höchster bei dem reinen Blau Nr. 55. Es scheint mir sehr wahrscheinlich zu sein, daß diese Werte in Beziehung zum Schwarzgehalt der Färbungen stehen, doch habe ich noch keine Gelegenheit zur Nachprüfung dieser Vermutung gehabt, durch Bestimmung des Schwarzgehaltes meines Ostwaldschen Farbkreises die Bestätigung zu erhalten. Auf alle Fälle sind die üblichen leichten Färbungen photographischer Papiere ohne sichtlichen Einfluß auf den Glanzgrad; nur Schamoiispapiere und Skalapapiere wird man nur unter sich, nicht aber mit weißen Papieren vergleichen können.

Mit den Ergebnissen meiner Messungen will ich Sie nicht langweilen, eine Anzahl Papiere verschiedener Oberflächen habe ich mitgebracht und Sie können nachher selbst sich von der Brauchbarkeit der Methode überzeugen. Die mittleren Ergebnisse sind leicht

<sup>2)</sup> Ein eleganter und vollkommener Apparat wird von den Werkstätten für wissenschaftliche Instrumente, Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42, welche die Alleinanfertigung übernommen haben, geliefert.

zu behalten. Gewöhnliche matte Gelatinepapiere, mit der Bezeichnung samtmatt, geben etwa den Glanzgrad 10, halbmatt etwa den Glanzgrad 20 und hochglänzende den Glanzgrad 30. Dieser entspricht nahe dem Glasglanz. Weißemailiertes Glas gab auf der Glasseite gerade auch 30°. Schwarzes poliertes Spiegelglas gab den Glanzgrad 41. Eine ausfixierte, klare Trockenplatte auf schwarzem Samt mit der Gelatineseite nach oben 40°, mit der Glasseite 39°. Eine völlig schwarz entwickelte Platte mit der Schichtseite nach oben ergab für sich auch 40°.

Celloidinpapiere geben sehr ähnliche Werte wie Gelatinepapiere. Dagegen erhält man mit Barytpapieren, auch wenn sie sehr glänzend sind, viel niedrigere Werte, einfach deshalb, weil das Bindemittel in spärlicherer Weise vorhanden ist als bei lichtempfindlichen Oberflächen. Hochglänzende Barytpapiere überschreiten den Glanzgrad 20 selten. Auch für die Messung des natürlichen oder des Kalanderglanzes von weißen Papieren aller Art, also auch von Photographien läßt sich das Verfahren trefflich benutzen. Man erhält Werte zwischen 3–12°.

Ich glaube, daß mit dem Polarisationsglanzmesser der photographischen Technik ein Apparat in die Hand gegeben ist, der sich als nützlich erweisen wird; insbesondere indem er die notwendige Gleichförmigkeit eines Erzeugnisses fördert. Der Apparat legt nicht nur die Werte des Glanzes zahlenmäßig fest, sondern seine Unterschiedsempfindlichkeit übertrifft noch das unbewaffnete Auge des geübten Praktikers. Für allgemeine Zwecke genügt es übrigens, kleinere Unterteilungen als halbe Grade bei den Glanzgraden weglassen zu lassen oder wenigstens immer auf halbe Grade abzurunden.

[A. 157.]

## Rechentafel zur Volumreduktion von Gasen.

Von Wa. OSTWALD, Großbothen i. S.

(Eingeg. 11./10. 1919.)

Die häufige Arbeit der Reduktion eines Gasvolums z. B. auf Trockenheit, 0 Grad und 760 mm Druck geschieht bekanntlich nach der Formel:

$$V_0 = \frac{b - p}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} V$$

in der

$V_0$  = reduziertes Volum  
 $V$  = gemessenes Volum  
 $b$  = Barometerstand  
 $t$  = Messungstemperatur  
 $p$  = Dampfdruck des Wassers  
bei der betr. Temperatur bedeuten.<sup>1)</sup>

Den Dampfdruck muß man einer Tabelle oder Kurve entnehmen, weil eine befriedigende Formel noch nicht aufgestellt wurde<sup>2)</sup>.

Zur Vereinfachung der lästigen Berechnung sind Tabellen<sup>3)</sup> benutzt worden. Hofsäβ<sup>4)</sup> hat außerdem ein Kurvenblatt mitgeteilt, das besonders zusammen mit einer Ableserolle eine verhältnismäßig bequeme Ermittlung der Werte ermöglicht. Dadurch

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Strache, Gasbeleuchtung und Gasindustrie, S. 1096.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. Wilhelm Ostwald, Grundriß 1909, S. 70.

<sup>3)</sup> Strache, a. a. O. S. 1096 und viele andere.

<sup>4)</sup> Z. f. angew. Chem. 32, I, 319 [1919]; weitere Literaturstellen daselbst zitiert.

