

## Zur Silber- und Halogenbestimmung in photographischen Präparaten.

Von Dr. ERICH LEHMANN, Berlin-Charlottenburg.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für Photochemie.

(Eingeg. 12.6. 1922.)

Daß die Methoden zur Analyse photographischer Präparate trotz ihrer praktischen Bedeutung nicht weiter ausgebaut sind, hat seinen Hauptgrund wohl in der Tatsache, daß der wissenschaftlich gebildete Chemiker in der photographischen Technik erst ganz allmählich an Boden gewinnt und zurzeit noch vielfach als Luxusgegenstand betrachtet wird. Und doch sind in einem einigermaßen rationell eingerichteten Betrieb gewisse Bestimmungen, wie die des Silbergehalts von eigenen und fremden Präparaten, überhaupt nicht zu umgehen, während die Möglichkeit für qualitative und quantitative Halogenbestimmungen dringend erwünscht ist. Ich habe daher gemeinsam mit Herrn Dr. B o h n e r die vorhandenen einschlägigen Methoden systematisch auf ihre Brauchbarkeit durchgeprüft, die für den praktischen Gebrauch geeigneten herausgesucht und, wo alle versagten, neue auszuarbeiten versucht.

Der Grund, aus dem die gewöhnlichen analytischen Methoden hier nicht ohne weiteres benutzbar sind, besteht in der Schwierigkeit, ja vielfach Unmöglichkeit, das Ausgangsmaterial, die eigentlichen Halogensilbergemische, von dem Schichtträger herunter und aus dem Bindemittel heraus rein zu gewinnen.

Bei Platten kann man die Schicht vom Glase abziehen oder abweichen. Zum Abweichen dient am besten Baden erst in 5 %iger Salzsäure, dann in kalt gesättigter Sodalösung. Das Abziehen geht nicht bei besonders vorpräparierten Platten und bei Filmen. In der abgezogenen Schicht oder der abgewicherten Gelatinelösung muß die Gelatine zerstört werden, damit das Halogensilber sich in filtrierbarer Form absetzt. Nach der gebräuchlichen, von V a l e n t a beschriebenen Methode<sup>1)</sup> diente hierzu etwa 20 % Salpetersäure. Wie wir gefunden haben, ist diese Methode bei allen Jodsilber enthaltenden Gemischen zu verwerfen, da diese von Salpetersäure in der Wärme bis zu 5 % herab merkbar angegriffen werden, und zwar nicht unter Bildung von Jodat, sondern von Jod und Silbernitrat; das Jod wird flüchtig, während das Silbernitrat im Filtrat verlorengieht. Handelt es sich nur um Silberbestimmungen, so kann der Verlust durch Zufügen eines überschüssigen, anderen Halogensalzes vermieden werden; bei Halogenbestimmungen ist er unvermeidlich. Andere Säuren, Alkalien, Pepsin, Chloralhydrat zerstören zwar auch die Hauptgelatinemenge, geben aber Suspensionen von Halogensilber, die entweder ganz unfiltrierbar sind, oder bei denen das Bromsilberkorn immer noch wechselnde Mengen von Gelatine enthält, die sich durch Gewichtsverlust beim Erhitzen nachweisen lassen. Am besten wirkt ein Gemisch, das etwa 20 % Essigsäure und 4 % Salpetersäure enthält; es gibt bei kurzem Kochen ein gut absitzendes Halogensilber, das nach Glühversuchen vollkommen frei von organischer Substanz ist. Die Annahme, daß das Korn stets Gelatine zurückhält, scheint demnach nicht zuzutreffen, sondern nur für unvollkommene Isolationsmethoden zu gelten.

Größer sind die Schwierigkeiten bei Papierschichten, die sich fast nie abziehen lassen und zum Abweichen meist zu stark gegerbt sind, jedenfalls aber kein quantitatives Herunterlösen der Schicht gestatten. Letzteres schadet nichts, so lange es sich nur um Feststellung des Verhältnisses der Halogene handelt, verhindert aber Bestimmung des Silbergehaltes.

Zur Silberbestimmung auf Papieren hatte ich vor einiger Zeit<sup>2)</sup> eine Methode angegeben, bei der das ganze Papier in der ursprünglichen Form durchentwickelt, gewaschen, mit Salpetersäure zerkocht und der verdünnte Brei direkt nach V o l h a r d titriert wird. Bei viel Stärke enthaltenden Rohpapieren entsteht nebenbei Oxalsäure, die mit dem Eisenammoniakalaun eine Gelbfärbung hervorbringt, die das Erkennen des Farbumschlags erschwert. Sie kann vermieden werden, wenn man die Oxalsäure vorher mit Permanganat oxydiert.

Eine andere Methode, Silber in Papieren zu bestimmen, besteht im Ausfixieren, Fällen der Lösung mit Schwefelnatrium und Wägen. Um das schwierige Filtrieren des oft kolloidal ausfallenden Schwefelsilbers und das Wägen zu umgehen, empfiehlt K i e s e r<sup>3)</sup>, direkt mit Schwefelnatrium zu titrieren und den Endpunkt durch Tüpfeln mit Bleiacetat zu bestimmen. Bei unseren Versuchen waren einerseits bei jodsilberhaltigen Papieren nach dem vorgeschriebenen Ausfixieren noch Spuren von Halogensilber auf dem Papier nachzuweisen, während andererseits die Titerfestigkeit der Schwefelnatriumlösung sehr mäßig, und die Genauigkeit der Endreaktion nicht befriedigend ist; die Durchschnittswerte bei einer Reihe von Versuchen lagen etwa 1.5 % zu hoch. Das ist für den praktischen Zweck nicht viel, da die Unterschiede der Gußdicke im allgemeinen bereits mehr betragen, aber die Entwicklungsmethode ist nicht nur genauer, sondern erscheint mir auch wesentlich bequemer, so daß ich sie weiter empfehlen möchte.

<sup>1)</sup> Valenta, Phot. Korr. 1914, 122.

<sup>2)</sup> E. Lehmann, Phot. Ind. 1919, 285.

<sup>3)</sup> Kieser, Phot. Ind. 1920, 20.

Zur Silberbestimmung auf Platten ist die schon angeführte, von V a l e n t a beschriebene Methode gebräuchlich, bei der die Schicht abgeschabt, mit Salpetersäure zerstört, mit Hydroxylaminchlorhydrat reduziert, das Silber ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und titriert wird. Die Methode ist umständlich, aber brauchbar, wenn man ein überschüssiges, anderes Halogensalz zusetzt; für Papiere ist sie äußerst langwierig und nur im Notfall durchzuführen, da der Papierbrei in der Lösung bleibt und nur mit größter Mühe halogenfrei zu waschen ist. Wir benutzten sie als Kontrolle für die anderen Methoden. Soweit sie sich abziehen lassen, ist auch für Plattenschichten die Entwicklungsmethode vorzuziehen; als Entwickler dient 5 %iges Hydroxylamin, das auch Jodsilber schnell und vollkommen reduziert. Die Schichten werden, wenn nötig, vorher gegerbt.

Eine Ausfixiermethode mit Cyankaliumlösung für Platten schlug vor einiger Zeit S t e i g m a n n<sup>4)</sup> vor. Solche Methoden sind in Amerika für Papiere benutzt worden, wobei die Lösung elektrolysiert wird und das Papier währenddessen darin bleibt. S t e i g m a n n will in einer bekannten Menge Cyankalium fixieren und den unverbrauchten Rest nach L i e b i g zurücktitrieren. Dieser Vorschlag, den S t e i g m a n n selbst nicht ausführte — er hat inzwischen gebeten, ihm die Ausführung zu überlassen, aber erst, nachdem unsere Versuche bereits veröffentlicht waren —, ist nicht ohne weiteres realisierbar, da bei der Dicke der Plattenschicht und der kurzen Dauer der Titration gegenüber der Elektrolyse die Langsamkeit der Diffusion die Durchführung stört. Zudem muß man in Schalen arbeiten, wobei sich an der Luft mehrere Prozent Cyankalium in Cyanat und Carbonat verwandeln. Abgießen der Lösung und Nachwaschen hat dieselben Folgen, zu denen noch die Unbequemlichkeit der vielen Waschwässer kommt. Durchführbar ist das Verfahren dagegen da, wo sich die Schichten abziehen lassen; man kann dann in geschlossenen Gefäßen arbeiten und die Schicht in der Lösung lassen, wenn die letzten Tropfen Silbernitrat genügend langsam zugefügt werden. Damit das Lösen schnell und gründlich erfolgt, muß etwa das Dreifache der theoretischen Cyankaliummenge verwendet werden; die Endreaktion ist sehr scharf, da zuerst kolloidales Jodsilber ausfällt. Wenn man alles vermeidet, was die Zersetzung des Cyankaliums beschleunigt, so erhält man bei genügender Sorgfalt Silberwerte, die nur etwa 0.3 % zu hoch sind. Abgesehen von der Unbequemlichkeit, häufig den Titer stellen zu müssen, und von dem Silberverbrauch kann die Methode daher für abziehbare Schichten empfohlen werden.

Bei den Halogenbestimmungen kann es sich um qualitativen und quantitativen Nachweis handeln. Die einzige gebräuchliche Methode ist der Jodnachweis nach F r e s e n i u s, bei dem die Schicht mit Salpetersäure zerstört, das Halogensilber mit Zink und Essigsäure reduziert und im Filtrat das Jod durch Nitrose freigemacht wird. Es kann dann ausgeschüttelt und titriert oder kolorimetrisch bestimmt werden. Die Methode ist brauchbar, muß aber jedenfalls dahin modifiziert werden, daß die Konzentration der Salpetersäure unter 4 % bleibt. Umgekehrt kann Kochen mit konzentrierter Säure als bequemster Jodnachweis dienen. Behandelt man ein Stückchen jodhaltiges Papier oder Schicht einige Minuten am Rückflußkühler mit etwa 20 % Säure, so setzt sich das Jod im Kühlohr ab und bildet beim Durchspülen mit etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform tiefgefärbte Tropfen, die einen Judgehalt bis zu Bruchteilen von Prozenten zu erkennen gestatten.

Zur quantitativen Jodbestimmung in abgezogenen Schichten oder reingewonnenen Halogensilbergemischen hat sich uns am besten die Methode von B a u b i g n y in der Modifikation von B e k k<sup>5)</sup> bewährt. Sie beruht darauf, daß Chromschwefelsäure Jodsilber zu löslichem Jodat, Chlor- und Bromsilber zu Silbersulfat und Chromylchlorid oder zu Brom oxydiert, die flüchtig werden und in einer besonderen Vorlage in Kalilauge aufgefangen werden können. Das Silberjodat wird mit Natriumsulfit reduziert und als Jodsilber gewogen, im Filtrat das dem Chlor und Brom entsprechende Silbersulfat als Chlorid gefällt. Ist, wie gewöhnlich, neben dem Jodsilber nur noch Bromsilber vorhanden, so genügen beide Bestimmungen zur vollkommenen Analyse; man kann dabei direkt von einem beliebigen Stück Schicht ausgehen, ohne erst die Silbersalze zu isolieren. Kennt man die Ausgangsmenge, so könnte man aus den so gefundenen Werten indirekt auch bei drei Halogenen alle Verhältnisse berechnen; allerdings bleiben alle indirekten Methoden stets sehr fehlerhaft und sind empfehlenswert nur bei Gemischen aus annähernd gleichen Teilen. Sonst müssen Chlor und Brom in ihren Alkalilösungen getrennt werden, wozu B a u b i g n y Fällung als Silbersalze und Umwandlung in reines Chlorsilber durch Überleiten von Chlor empfiehlt, eine Methode, deren Genauigkeit auch sehr von den Mengenverhältnissen abhängt.

Neuerdings fand B o n i n o<sup>6)</sup> eine Trennungsmethode, die darauf beruht, daß Chlorsilber sich mit Ferrocyanikaliumlösung quantitativ in Ferrocyanisilber umsetzt, während weder Brom- noch Jodsilber angegriffen werden. Man läßt eine bekannte Menge einwirken und titriert den Rest mit Permanganat zurück. Wenn die Methode sich bewährt, dürfte sie für die photographische Praxis von großem Wert sein; ich habe noch keine Gelegenheit gehabt, sie nachzuprüfen.

Wir benutzten zur direkten Trennung der Halogenalkalien die Methode von F r i e d h e i m<sup>7)</sup>, bei der durch partielle Oxydation erst

<sup>4)</sup> Steigmann, Phot. Ind. 1921, 839.

<sup>5)</sup> Bekk, Chem. Ztg. 1915, 405.

<sup>6)</sup> Bonino, Ref. Chem. Zentr. 1922, II, 845.

<sup>7)</sup> Friedheim, Quantitative Analyse 1897, 112.

das Jod durch Kaliumarseniat, dann das Brom durch Chromschwefelsäure frei gemacht und ausgekocht wird. Die Methode ist bei zwei Halogenen, wie sie hier vorliegen, sehr bequem, da nur das Zurückbleibende gefällt zu werden braucht, während Friedheim jedesmal das Übergehende in Jodkaliumlösung auffängt und titriert. Auch ist die Genauigkeit, wenn die vorgeschriebenen Konzentrationen innegehalten werden, eine vorzügliche.

Bei der Chromsäureoxydation nach Baudigny dürfen Temperaturen von 130° nicht überschritten werden, da sonst leicht ein unlöslicher, silberfreier, wahrscheinlich aus Chromsulfat bestehender Niederschlag auftritt. Auswaschen des stets durch Silber verunreinigten Jodkaliums mit heißer 10%iger Salpetersäure nach der Vorschrift ist nicht zulässig, da es davon bereits angegriffen wird; besser ist es, nur die Hauptmenge des Jodats mit Sulfit zu reduzieren, den Rest aber mit Alkohol.

Für Chlor-Bromsilbergemische dürfte die Methode von Bonin, wenn sie sich bewährt, die einfachste sein. Wir haben mit gutem Erfolg das gewogene Gemisch mit alkalischer Hydroxylaminsulfatlösung reduziert und nach Friedheim das Chlor als Rest bestimmt. Statt das Gemisch rein darzustellen, genügt auch die Bestimmung des reduzierten Silbers in einem Stück Schicht; das quantitative Herauslösen des Halogenalkalis gelingt durch einige Minuten Baden in zweimal gewechseltem Wasser.

Bei Papieren, auf denen quantitative Halogenbestimmungen ganz besondere Schwierigkeiten machen, erwies sich schließlich das Herauslösen der Halogene als Alkaliverbindungen als der einzige gangbare Weg. Die Reduktion erfolgt wieder mit 5% ätzalkalischer Hydroxylaminsulfatlösung; empfindliche Schichten müssen vorher gegerbt werden. Das Herauslösen geht auch hier überraschend schnell; für 500 qcm Papier genügt zweimaliges, zehn Minuten langes Baden in je 75 ccm Wasser. Es wird dann das Silber auf dem Papier nach meiner alten Methode, das eine Alkalihalogen in Lösung als Rest, das andere aus der Differenz bestimmt. Ich möchte hier nur ein Analysenresultat anführen. Ein Chlorbronnepapier, das nach Angabe der Fabrik 55,20% Bromsilber und 44,8% Chlorsilber enthielt, gab nach der angeführten Methode 55,16% und 44,84%. Wird das Gesamthalogen aus der Lösung der Alkaliverbindungen wieder mit Silbernitrat gefällt, so läßt sich hieraus und aus dem Silbergehalt das Verhältnis auch indirekt berechnen. Es ergab im vorliegenden Falle 53,29% und 46,71%. Die Genauigkeit ist hier besonders günstig und wird bei einem ungünstigeren Verhältnis nicht erreicht werden; immerhin dürfte sie für viele Fälle genügen. Jedenfalls scheint die Aufgabe, eine Methode zur Analyse der gebräuchlichen Gaslichtpapiere zu finden, gelöst zu sein.

[A. 132.]

## Zur Ausnahmebestimmung des § 1, Absatz 2, Satz 2 des Patentgesetzes.

Von O. KÜHLING.

(Eingeg. am 18./5. 1922.)

Im 35. Heft, S. 205 des laufenden Jahrgangs dieser Zeitschrift verlangt Herr Eichholz, daß durch das demnächst zu erlassende neue Patentgesetz chemische Stoff- und Verwendungspatente, insbesondere auch Patente auf die Verwendung auf chemischem Wege hergestellter Stoffe zu arzneilichen Zwecken ermöglicht werden. Die Forderung, daß der § 1 im neuen Patentgesetz eine Fassung erhält, welche die Erteilung derartiger Patente ermöglicht, ist von mir schon im Jahre 1919 gestellt worden<sup>1)</sup> und ich habe auch a. a. O. eine Fassung vorgeschlagen, welche dieser Forderung genügt. Ich habe gleichzeitig erwähnt, daß diese Fassung noch eine Vereinfachung erfahren könnte durch Fortfall des Satzteils in Ziffer 2: „sowie von Stoffen, welche auf chemischem Wege hergestellt werden“. Ich möchte den seinerzeit nur nebenher gemachten Vorschlag, dem § 1 die abgekürzte Fassung, also folgenden Wortlaut:

Patente werden erteilt für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung oder eine Verwendung zu Ernährungs- oder Heilzwecken gestatten.

Ausgenommen sind:

1. Erfindungen, deren Verwertung den Gesetzen oder guten Sitten zuwiderlaufen würde;
2. Erfindungen von natürlich vorkommenden Nahrungs-, Genuß- und Arzneimitteln

zu geben, jetzt als alleinigen Vorschlag wiederholen. Der erwähnte Satzteil sollte nur das Verbot zum Ausdruck bringen, Stoffpatente im weitesten Sinne zu erteilen, d. h. Patente, welche die Verwendung von chemischen Stoffen zu beliebigen Zwecken, z. B. auch zu Zwecken schützen, die sich erst aus Eigenschaften der Stoffe ergeben, die zur Zeit der Anmeldung der Erfindung oder der Erteilung des Patents noch gar nicht ermittelt waren. Ein solches Verbot erscheint aber überflüssig, denn die Erteilung derartiger Patente würde sowohl dem Interesse der Allgemeinheit, wie dem der Industrie zuwiderlaufen, also mit dem wichtigsten Grundsatz des gewerblichen Rechtsschutzes unvereinbar sein, und deshalb würde sich das Patentamt voraussichtlich auch ohne ausdrückliches Verbot zur Erteilung solcher

<sup>1)</sup> Vgl. diese Zeitschrift 32 I, 188 [1919].

Patente nicht verstehen, und wenn das wider Erwarten doch einmal geschehen sollte, würde das Patent auf Antrag jedenfalls vernichtet werden. Für überflüssige Bestimmungen ist aber im Patentgesetz kein Raum.

Daß Verfahren zur Herstellung von zu arzneilichen und Ernährungszwecken dienenden Mitteln auf physikalischer Weise, d. h. durch mechanische Mischung verschiedener Stoffe, Abdampfen von Lösungen von Stoffgemischen und dergleichen auch bei der gegenwärtigen Fassung des § 1 des Patentgesetzes zwanglos geschützt werden könnten, und daß die Erteilung derartiger Patente sowohl im Interesse der Allgemeinheit wie in dem der Industrie liegt, habe ich schon in meiner früheren Abhandlung ausgeführt. Zu diesem Zwecke würde deshalb eine Änderung des § 1 nicht erforderlich sein, wohl aber bedarf es ihrer, um einerseits dem Patentamt die Erteilung von Patenten auf die nicht gewerblich verwertbare Verwendung bekannter (künstlich hergestellter) chemischer Stoffe zu arzneilichen und Ernährungszwecken zu ermöglichen, und andererseits der seit Jahrzehnten üblichen und ohne Zweifel im Interesse aller beteiligten Kreise liegenden Erteilung von Patenten auf die Verwendung chemischer Stoffe zu technischen und dergleichen Zwecken, z. B. als Farb- oder Sprengstoffe, Düngemittel, photographische Entwickler u. dgl. die sichere Grundlage zu geben, deren sie jetzt entbehrt, denn diese Verwendungsarten sind zwar gewerblich verwertbar, das derzeitige Patentgesetz gestattet aber bei chemischen Stoffen nur die Patentierung von Herstellungsverfahren.

Zu dem Aufsatz des Herrn Eichholz möchte ich erwähnen, daß die Behauptung, Arzneimittel für Tiere würden vom Patentamt anders bewertet als solche für Menschen, irrig ist<sup>2)</sup>. Auch trifft es nicht zu, wenn Herr Eichholz behauptet, die gewerbliche Verwertbarkeit der Verwendung chemischer Stoffe zu arzneilichen Zwecken würde vom Patentamt verneint, weil es für unsittlich gehalten würde, den Menschen zum Gegenstand gewerblicher Verwertung zu machen. Vielmehr wird die gewerbliche Verwertbarkeit deshalb nicht anerkannt, weil die Verwertung nicht innerhalb technischer Betriebe geschieht bzw. außerhalb des Gebietes der Industrie und Technik liegt, also aus den gleichen Gründen, aus denen die Patentierung analytischer Verfahren nicht erfolgt<sup>3)</sup>.

Unklar ist der Satz der Eichholzschen Abhandlung: „Ist der gefundene Körper — ohne Erkennung seiner Heilkraft — schon früher dargestellt worden, so ist auch die Patentierung des Herstellungsverfahrens erschwert, zum mindesten nicht lückenlos erreichbar.“ Es kann wohl vorausgesetzt werden, daß Herr Eichholz von einem Herstellungsverfahren spricht, das von demjenigen abweicht, nach dem der Körper schon früher dargestellt worden ist, denn das ist selbstverständlich nicht schutzberechtigt, weil es nicht neu ist. Ein anderes Verfahren kann aber immer geschützt werden, wenn es entweder eigenartig ist oder vor dem bekannten Verfahren Vorteile bietet. Eigenschaften des bekannten Stoffes bilden allerdings keine patentbegründenden Merkmale von Herstellungsverfahren, auch wenn sie erst vom Anmelder festgestellt worden sind.

Der Satz: „Daher ist zu fordern, daß neben den bisherigen Verfahrenspatenten auch Stoff- und Verwendungspatente für Arzneimittel gegeben werden, auch wenn sie auf chemischem Wege hergestellt werden“, läßt den Schluß zu, daß der Verfasser auch die Erteilung von Patenten wünscht, welche die Verwendung nicht künstlich hergestellter Stoffe, also von natürlich vorkommenden Stoffen, zu arzneilichen Zwecken schützen. Daß die Erteilung derartiger Patente gegen einen Grundsatz des gewerblichen Rechtsschutzes verstößen und deshalb nicht zweckmäßig sein würde, habe ich bereits in meiner früheren Abhandlung<sup>4)</sup> erwähnt.

[A. 113.]

## Bemerkung zu den vorstehenden Ausführungen des Herrn Kühling.

Von Dr. EICHHOLZ.

(Eingeg. am 15./6. 1922.)

Gegen die von Herrn Kühling vorgeschlagene Fassung des neuen § 1 habe ich nicht nur nichts einzuwenden, ich finde sie sogar sehr glücklich. Ich hatte nicht im Sinne, in bezug auf § 1 für natürlich vorkommende Rohstoffe einen Patentschutz zu beanspruchen.

Wenn Herr Kühling sagt, daß das Patentamt keinen Unterschied zwischen der patentrechtlichen Behandlung der Arzneimittel für Tiere und der für Menschen macht, so ist das allerdings richtig, steht aber im Widerspruch zum klaren Inhalt des Patentgesetzes. Kohler sagt in seinem Handbuch des deutschen Patentrechts S. 173: „Nahrungs-, Genuß- und Arzneimittel sind nur als Mittel für Menschen gemeint; es gehört also Viehfutter und Vieharznei nicht hierher: dafür spricht auch der Sprachgebrauch und die Herbeziehung der Genußmittel, die doch nur als Genußmittel für Menschen zu verstehen sind“. Der gleichen Ansicht ist Dammme (Das deutsche Patentrecht, S. 161). Die Abweichung der Judikatur des Patentamtes von dem Inhalt des Gesetzes ist eine Konzession an die Forderung des praktischen Lebens

<sup>2)</sup> Vgl. Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen. 17. Jahrg., S. 116 [1911].

<sup>3)</sup> Vgl. Blatt für Patent-, Muster- und Zeichenwesen. 12. Jahrg., S. 215/16 [1906], und 17. Jahrg., S. 135/36 [1911].

<sup>4)</sup> A. a. O., S. 190, r. Sp.