

VII. Fachgebiet Photochemie und Photographische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 11. Juni 1938.

Vorsitzender: Dr. Kieser, Beuel.

Prof. Dr. W. Noddack, Freiburg: „Über die Ausnutzung des latenten Bildes.“

Im Anschluß an die gemeinsam mit A. Kempf ausgeführten Untersuchungen¹⁾ wurde untersucht, aus welchen Gründen das latente Bild nach dem Innern des Kornes zu abnimmt. Durch Messung der Absorption des Bromsilbers für Licht und Röntgenstrahlen wurde festgestellt, daß die Abnahme zum größten Teil durch die Absorption der Strahlung erklärt wird.

Durch Verbesserung der Silberlösungsmethode konnte ermittelt werden, daß bei der normalen photographischen Entwicklung nur 0,02—0,003 des gesamten latenten Bildes ausgenutzt werden. Es wurde ferner untersucht, woher die verschiedene Empfindlichkeit von Emulsionen gleicher Korngröße herkommt. Dabei ergab sich, daß einen wichtigen Faktor für die Empfindlichkeit die dem Entwickler zugängliche Oberfläche des Kornes darstellt. Die Größe dieser Oberfläche wurde mit Hilfe der Adsorptionsisotherme verschiedener Farbstoffe gemessen. Da die dem Entwickler zugängliche Oberfläche merklich größer ist als die geometrische Oberfläche der Bromsilberkristalle, wurde untersucht, ob die Dichte des emulsierten Bromsilbers geringer ist als die des einwandfreien kristallisierten. Aus diesen Messungen folgte, daß das Bromsilber nur dann photographisch verwendbar ist, wenn seine Dichte merklich geringer ist als die des idealen AgBr-Gitters.

Zum Schluß wurden verschiedene Versuche zur besseren Ausnutzung des latenten Bildes besprochen.

Aussprache:

Staudc, Berlin.

Dr. E. Schopper, Dessau: „Zur Sensibilisierung und Desensibilisierung photographischer Schichten für energiereiche Strahlenarten.“

Während durch sichtbares Licht von einem absorbierten Quant ein Silberatom im Bromsilberkorn frei gemacht wird, ist die photographische Wirkung energiereicher Quanten, wie Röntgen- und γ -Strahlung oder von Korpuskularstrahlen, wie α -Strahlen, Protonen und Elektronen viel höher. So bildet ein Röntgenquant etwa 1000 Silberatome, ein α -Strahl sogar 30000 Silberatome. Entsprechend diesen Unterschieden in den Primärvorgängen ist das Verhalten verschiedenartig exponierter Schichten bei der Entwicklung. Eggert und Noddack stellten fest, daß im Mittel durch 300 absorbierte Lichtquanten nur ein Bromsilberkorn zur Entwickelbarkeit gelangt, während z. B. bei Röntgenstrahlen jedem absorbierten Quant ein entwickelbares Korn entspricht. Die photographische Wirkung der α -Teilchen erstreckt sich nicht nur auf ein einzelnes Korn; die Spur des α -Strahls in der photographischen Schicht zeichnet sich deshalb durch eine ganze Kette von Körnern ab.

Das verschiedenartige Verhalten der photographischen Schicht den verschiedenen Strahlenarten gegenüber ist durch das Vorhandensein der Keime auf dem Bromsilberkorn bedingt. Diese spielen namentlich für die Lichtwirkung eine Rolle, während sie für die energiereichen Strahlen von untergeordneter Bedeutung sind.

Die unsensibilisierte photographische Schicht ist für alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes — mehr oder weniger — empfindlich. Sie hat jedoch maximale Empfindlichkeit für kurzwelliges Licht infolge der Eigenabsorption des Bromsilbers in diesem Wellenlängengebiet. Ähnlich liegen die Verhältnisse für Röntgenstrahlen: An den Absorptionsstellen des Silber- und des Bromatoms im Röntgenspektrum ist die Röntgenempfindlichkeit merklich erhöht. Eine Sensibilisierung für andere Wellenlängengebiete des Lichtes ist durch Farbstoffe möglich.

Sensibilisierungsfarbstoffe für Licht sensibilisieren in dem Wellenlängengebiet, in dem sie, am Bromsilberkorn adsorbiert, optisch absorbieren. Für Röntgenstrahlen und Korpuskularstrahlen ist eine analoge Sensibilisierung, also eine solche mit

Farbstoffen, in der Art, wie sie im sichtbaren und infraroten Gebiet möglich ist, nicht durchführbar.

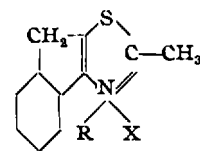
Gewisse Farbstoffe, z. B. Pinakryptolgelb, haben die Eigenschaft, die Lichtempfindlichkeit der photographischen Schicht stark herabzusetzen, ohne das vorhandene latente Bild zu zerstören. Nach Blau u. Wambacher ist die desensibilisierende Wirkung dieses Farbstoffes an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden: Bei Belichtung einer pinakryptolbehandelten Schicht in feiner Stickstoffatmosphäre oder im Vakuum ist die desensibilisierende Wirkung für Licht nahezu verschwunden. Zur Erklärung wird angenommen, daß die durch das Licht abgeschiedenen Silberatome (das latente Bild) in statu nascendi reoxydiert werden, katalysiert durch den Farbstoff. Auch die Empfindlichkeit für γ - und Röntgenstrahlen wird durch Pinakryptolgelb, jedoch weniger als für Licht, verringert. Auch hier ist die desensibilisierende Wirkung abhängig von der Gegenwart von Sauerstoff. Dies kann nur erklärt werden durch die Annahme eines rückbildenden Einflusses auf das entstehende Bild.

Die photographische Wirkung von α -Strahlen wird bei Gegenwart von Sauerstoff infolge der großen Zahl der pro Korn ausgelösten Silberatome nicht merklich beeinflusst. Ein Maß dafür ist die Korndichte (Anzahl der Körner pro Einheit der Bahnlänge) der Bahnspur eines α -Strahls.

Andererseits zeigt Pinakryptolgelb eine entwicklungsbeschleunigende Wirkung: Werden photographische Schichten (z. B. Agfa-Kontrastplatten), die mit Pinakryptolgelb desensibilisiert sind, im Vakuum mit α -Strahlen beschossen, so erhält man eine höhere Korndichte der Bahnen als in nicht behandelten Platten. Noch deutlicher tritt diese Wirkung bei Protonen in Erscheinung, deren photographische Wirksamkeit nicht ausreicht, um jedes getroffene Korn entwickelbar zu machen, weshalb auch die Korndichte einer Protonbahn geringer ist als die von α -Bahnen. Wird die Schicht vor der Exposition mit Pinakryptolgelb behandelt und im Vakuum mit Protonen beschossen, so ist die Korndichte der Protonbahnspur merklich höher als in unbehandelten Schichten. Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist diese sensibilisierende Wirkung infolge der nun auftretenden desensibilisierenden nicht vorhanden.

Dr. J. Götze, Solln bei München: „Weitere Mitteilungen über eigenartige, an Stelle von Pseudocyaninen erhaltene Farbstoffe“ (mitbearbeitet von Dr. W. Schulte).

Wie bereits vor 2 Jahren mitgeteilt wurde²⁾, konnten aus 2-Äthyl- oder 2-Benzylcyclammoniumsalzen neuartige Cyanine hergestellt werden, wenn diese Salze mit 2-Jodchinolin-halogenalkylaten oder N-Alkyl-2-Thiochinolon-quartärsalzen nach einer der üblichen Pseudocyanin-Synthesen umgesetzt wurden. Mit 2-Methylcyclammoniumsalzen gelang damals diese Reaktion nicht. Beim Studium komplizierterer Thiazolsalze gelang es neuerdings auch, in guter Ausbeute aus einem 2-Methyl-substituierten Thiazolsalz solche unbekannten Farbstoffe herzustellen. Läßt man nämlich auf einen Körper der folgenden Formel 2-Jodchinolinjodmethylat



einwirken, so entsteht kein gelbes, schwerlösliches Pseudocyanin, sondern ein leichtlöslicher violetter Körper, der nach seinen Eigenschaften zu jener neuen Gruppe von Farbstoffen zu zählen ist. Die photochemische Prüfung ergab wiederum, daß der Farbstoff die Empfindlichkeit drückt, schleiert und nicht sensibilisiert. Somit wird dieser abnorme Reaktionsverlauf nicht nur durch den Substituenten in Stellung 2, sondern auch durch die Substituenten in 4 und 5 bewirkt. Da es nun aber wohl kaum eine Cyaninsynthese gibt, welche ganz ohne Nebenreaktionen verläuft, andererseits aber die Möglichkeit zur Bildung dieser neuen emulsionsschädigenden

¹⁾ Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 36, 235 [1937].

²⁾ Diese Ztschr. 49, 563 [1936].

Cyanine auch aus den ja meist zu Synthesen benutzten 2-Methylcyclammoniumsalzen erwiesen ist, so sollte auch bei äußerlich normal verlaufenen Synthesen immer auf die Anwesenheit geringer Mengen dieser Farbstoffe geachtet werden, um einwandfreie Sensibilisierungen zu erhalten.

Aussprache:

Grundmann, Heidelberg, weist auf die Anwendbarkeit der chromatographischen Adsorptionsanalyse zu völliger Abtrennung der gelben von den violetten Farbstoffen hin. — Scheibe, München: Die tiefe Farbe der vom Vortr. erwähnten Farbstoffe könnte durch eine Aufspaltung der Pyridinringe und eine offene Struktur der Farbstoffe erklärt werden. — Meyer, Berlin: Bei Umsetzung von 2,3-Dimethylchinolinjodäthylat mit 2-Methylthiobenzthiazoljodäthylat werden auch violette Farbstoffe erhalten, die vielleicht ähnlich gebaut sind wie die vom Vortr. entdeckten.

Dr. K. Kieser, Beuel: „Die Haltbarkeit der Emulsionsgelatine.“

Gelatinen für photographische, lichtempfindliche Emulsionen werden fast ausnahmslos nach der Vornahme praktischer Proben mit den Emulsionsarten, für die sie verwendet werden sollen, gekauft. Die meist gleichzeitig vorgenommenen physikalischen und chemischen Prüfungen haben dabei heute noch eine nur untergeordnete Bedeutung. Man nimmt nun i. allg. an, daß die so festgestellten photographischen Eigenschaften dauernd, oder wenigstens mehrere Jahre, völlig unverändert bleiben. Es würde auch eine außerordentliche Erschwerung der Fabrikation der Emulsionen bedeuten, wenn dem nicht so wäre. Voraussetzung für die Unveränderlichkeit ist eine zweckmäßige Lagerung auf trockenem, von Gasen und Dämpfen freiem Lager. Für Gelatinen, welche auf dem Lager schon äußerlich erkennbare Veränderungen erlitten haben, z. B. eine Verfärbung oder Trübung zeigen, ist die Annahme der Unveränderlichkeit der photographischen Eigenschaften nicht ohne weiteres zulässig. Von den Dämpfen, die Gelatinen auf dem Lager gefährlich werden, ist vor allem der Formalindampf zu nennen, der in der großen Verdünnung, wie er in Emulsionslaboratorien häufig auftritt, in der Nähe lagernde Gelatinen völlig unbrauchbar machen kann.

Zwar gibt es zahlreiche Fälle, bei denen eine vorschriftsmäßige Lagerung vorausgesetzt werden konnte und trotzdem eine Veränderung der photographischen Eigenschaften von Emulsionsgelatinen vermutet oder behauptet wurde. Bei der Schwierigkeit der gleichförmigen Herstellung mancher Emulsionsarten über einen längeren Zeitraum bleiben solche Vermutungen und Behauptungen ohne eine sehr sorgfältige und kritische Nachprüfung immer unsicher. Soweit dem Verfasser bekannt wurde, hat keiner der Fälle einer solchen kritischen Nachprüfung standgehalten.

Emulsionsgelatinen bestehen im wesentlichen, d. h. zu etwa 90%, aus Glutin. Wichtige Bestandteile sind noch Eiweißstoffe, die dem Ovalbumin nahestehen und die zusammen mit Mucinen und Keratosen u. ä. die sog. Hemmungskörper, nach Steigmann, darstellen. Wie Gerngroß gezeigt hat, ist auch Tyrosin in einem Ausmaß von etwa $\frac{1}{2}\%$ ein regelmäßiger Bestandteil von Emulsionsgelatinen. Man darf annehmen, daß alle diese Körper bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, die eine hydrolytische Spaltung oder bakteriellen Abbau einleiten würde, gut beständig sind. Der natürliche Schwefelgehalt in der Höhe von etwa 0,7% ist zum Teil auch auf die Gegenwart von Cystin und seinen Homologen zurückzuführen. Aber auch Cystine können als ziemlich beständig betrachtet werden.

Nun ist aber bekannt, daß wichtige photographische Eigenschaften der Gelatine, insbes. die leichte Erzielbarkeit hoher Lichtempfindlichkeit bei Bromsilberemulsionen, von der Anwesenheit sehr geringer Mengen von Isothiocyansäureestern hergeleitet werden, die nach Sheppard in Mengen von $\frac{1}{1000000}$ bis $\frac{1}{3000000}$ Teilen des Glutins vorhanden sind. Es wird auch noch angegeben, daß nicht diese, sondern durch den Abbau der Cystine entstandene Spuren von Ammoniumthiosulfat die Reifungsbeschleuniger der photographischen Gelatine seien (Steigmann). Welche von beiden Angaben auch die richtige sein mag, beide in Frage kommenden Substanzen sind nicht sehr beständig, zum mindesten in so feiner Verteilung äußerst leicht oxydierbar. Aber man darf annehmen, daß Gelatine Fremdsubstanzen ganz besonders gut einschließt und konserviert. So hat Gerngroß die Beobachtung gemacht, daß mit Chlordioxyd, also mit einem gewiß äußerst labilen Körper, behandelte Gelatine noch nach 9jähriger Lagerung im Laboratorium beim Auflösen in Wasser nach Chlordioxyd roch, und daß eine solche Lösung noch die für Chlordioxyd charakteristischen Reaktionen gab, also z. B. aus Jodkalium in schwefelsaurer Lösung Jod frei machte.

Es kann leicht gezeigt werden, daß Gelatinen auch bei vieljähriger Lagerung bei der Prüfung mit den in den Gelatinefabriken üblichen, verhältnismäßig einfachen Prüfungsemulsionen unverändert das gleiche photographische Ergebnis liefern. Es ist aber doch noch nicht ganz sicher festgestellt, ob diese Haltbarkeit sich in der Tat auch auf die feinsten Eigenschaften der im großen hergestellten schwierigeren Emulsionsarten erstreckt.

Es schloß sich eine Besichtigung der schönen Arbeitsräume der Lichtbildstelle des NSLB unter Führung des Leiters, Pg. Seibold, an.

VIII. Fachgebiet Brennstoff- und Mineralölchemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 9. Juni 1938.

Vorsitzender: Direktor Dr. K. Bube, Halle a. S.,
und Dr. Müller, Essen.

Geschäftliche Sitzung:

Prof. Heinze, Berlin, legt sein Amt als stellvertr. Vorsitzender nieder; Nachfolger noch nicht bestimmt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. K. Bunte, Karlsruhe: „Neuere Beobachtungen zur Aufklärung des Treibens der Kohlen.“

Untersuchungen über die Druckerzeugung bei dünnen Kohlenschichten haben zu der Beobachtung geführt, daß bereits bei Temperaturen zwischen 250 und 400°, also vor Beginn der Destillation und des Schmelzens, ein starker Druck ausgeübt wird. Es ließ sich durch Beobachtungen in einer neu entwickelten Apparatur nachweisen, daß es sich hierbei um Quellungserscheinungen handelt, und es wurde wahrscheinlich gemacht, daß das Treiben der Kohle, das auf dieser Quellung beruht, eine viel allgemeinere Eigenschaft der Kohle ist, als bisher angenommen wurde. Es kommt auf die Überlagerung

dieser Quellungserscheinung durch Zusammendrückbarkeit der noch unentgasten Kohle und durch das Schwinden des entgasten Kokes an, ob das Treiben als Treibdruck im Ofenbetrieb wirksam wird oder nicht.

Aussprache:

Müller, Essen, schlägt vor, auch die Kohleextraktion, wie sie Fischer u. Broche 1925 zwecks Ermittlung der Back- und Blähanteile (sog. Öl- und Festbitumina) durchgeführt haben, einzubeziehen, da gerade die zuletzt vorgeführten Kurven (Behandlung von Kohlen im Stickstoff- bzw. Luftstrom) auf die Versuchsergebnisse von Fischer u. Broche hinweisen. — Vortr.: Es ist zutreffend und im Vortrag schon angedeutet, daß die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind. Die Art und Wirkung der Depolymerisationsprodukte bzw. extrahierbaren Stoffe wird noch genauer untersucht. Dabei wird auch die Druckextraktion nach Fischer zum Vergleich herangezogen werden. — Blank, Essen: Aus den gezeigten Lichtbildern ging hervor, daß der durch Blähung der Kohle vor der Erweichung hervorgerufene Treibdruck viel größer ist als der während der Erweichung auftretende. Zur Messung des Treibdruckes im Betriebe hat Koppers neben seiner bekannten Treibversuchsapparatur weitere Apparate entwickelt. Der erste war eine von gekühltem Öl durchflossene Trommel, die in den Kohlekuchen eingebracht wird und gestattet, den Treibdruck während der Verkokung zu messen, allerdings nur während der ersten Hälfte der Garungszeit. Es wurde daher weiter eine Koks-