

meren Kette, 1 Löschmolekül auf 1000—1000000 Farbstoffmoleküle, um merkliche Lösung zu erzielen<sup>26</sup>). Die abgegebene Energie kann auch in chemische Energie verwandelt werden, wie die Zersetzung von Silbersalzen zeigt. Man kann nämlich durch die adsorbierten polymeren Moleküle die photographische Platte im polymeren Absorptionsband sensibilisieren<sup>27</sup>). Das Ziel der weiteren Arbeiten ist: 1. den Mechanismus der Aneinanderlagerung von Molekülen und die hierdurch bedingten physikalischen, insbes. optischen Eigenschaften näher zu studieren, 2. die Untersuchung der Wirkungen, die der

<sup>26</sup> Naturwiss. 27, 499 [1939].

<sup>27</sup> Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 38, 1 [1939].

artige Absorptionseinheiten mit der Fähigkeit der Energiefortleitung bei chemischen Prozessen haben können. Da vermutlich bei dem Assimilationsprozeß in den grünen Pflanzen derartige Absorptionseinheiten und die Energiefortleitung eine Rolle spielen, kommt diesen Modellversuchen ein Interesse zu.

Der Forschungsgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die gewährte wertvolle Unterstützung. Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst und Werk Wolfen (Agfa), danken wir bestens für die Überlassung von Ausgangsmaterial. Herrn R. Müller danke ich für die Anfertigung der Zeichnungen. [A. 66.]

## Entfernen von Sauerstoff aus Gasen mittels aktiven Kupfers

Von Dr. F.-R. MEYER, Leverkusen, und Dr. GRETE RONGE, Darmstadt

Eingeg. 6. September 1939

Ein seit langem bekanntes Mittel, Sauerstoff aus Gasen zu entfernen, ist metallisches Kupfer. Bei den zu einer raschen Absorption nötigen hohen Temperaturen macht sich jedoch der Zersetzungindruck der Kupferoxyde störend bemerkbar, so daß eine vollständige Befreiung von Sauerstoff mit glühendem Kupfer nicht möglich ist. Von R. Fricke u. F.-R. Meyer<sup>1)</sup> wurden vor kurzem Kupferpräparate mit unterschiedlichem Wärmeinhalt untersucht, darunter auch solche, die sich besonders lebhaft schon bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff verbinden und sich wie das 1878 von Wright u. Luff entdeckte „pyrophore“ Kupfer an der Luft entzünden. Die große Reaktionsfähigkeit eines solchen „aktiven“ Kupfers wurde von den Verfassern benutzt, ein Sauerstoffabsorptionsmittel herzustellen, das aus indifferenten Gasen, wie Stickstoff, Wasserstoff, Edelgasen u. a., den Sauerstoff weitgehend entfernt. Als Absorptionsmittel war ein Kupfer auf Trägersubstanz geeignet, das bei 200° leicht in Oxyd übergeht, also einer Temperatur, bei der der Zersetzungindruck der gebildeten Oxyde noch sehr gering ist. Zudem besitzt das aktive Kupfer eine sehr große Oberfläche und kann bei ebenfalls 200° durch Überleiten von Wasserstoff wieder rasch reduziert werden.

### Versuchsanordnung:

Die Versuchsanordnung geht aus Abb. 1 hervor. Das Absorptionsmittel war in einem 4 cm weiten und 75 cm langen senkrecht stehenden Glasrohr untergebracht (Abb. 1), das mit einem Widerstandsdräht (6,4 Ω/m; 10 m) umwickelt und von einem weiteren Glasrohr als Heizmantel umgeben war. Die in unserem Falle zur Aufrechterhaltung einer Temperatur von 200° im inneren Rohr nötige Ofenspannung betrug rd. 100 V. An seinem oberen Ende hatte das innere Rohr einen weiten Schliff, durch den die Substanz eingefüllt und auch das Gas eingeleitet wurde. An das untere Ende war eine Erweiterung direkt angeschmolzen, in der sich das bei der Regeneration entstehende Wasser sammeln und durch einen Glashahn A abgelassen werden konnte. Ein weiteres Rohr mit Hahn (B) führte aus dem Erweiterungsgefäß das von Sauerstoff befreite Gas fort. Sollte der Absorptionsturm in Betrieb genommen werden, so wurde der elektrische Strom eingeschaltet und gleichzeitig bei geschlossenem Hahn B und geöffnetem Hahn A ein mit  $\text{CaCl}_2$  getrockneter und mit Absorptionskohle vorgereinigter Stickstoffstrom durch den Turm geleitet. Sobald der Ofen heiß ist, ist der Stickstoff gebrauchsfertig und kann durch Öffnen von B und durch Schließen von A in die Apparatur gelassen werden. Während eines Versuches konnte

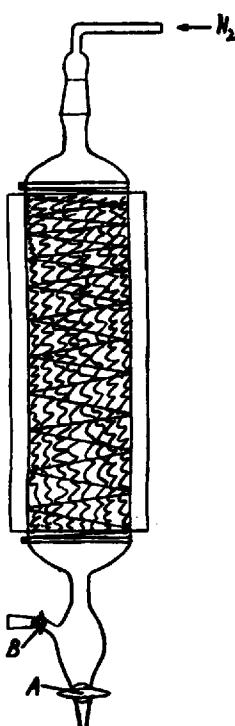


Abb. 1.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. Abt. A. 188, 177 [1938].

man an der Farbe des Absorptionsmittels leicht erkennen, wieviel Kupfer bereits oxydiert war. An der Stelle, an der gerade die Absorption stattfindet, entsteht eine ziemlich scharfe, gelbe Trennungsschicht aus Kupferoxydul, die sich deutlich wahrnehmbar zwischen das noch unverbrauchte dunkelviolette Kupfer und das braune Oxyd schaltet. Dabei darf die Strömungsgeschwindigkeit im Verhältnis zum Rohrdurchmesser nicht zu groß sein. Waren etwa  $\frac{1}{3}$  des Absorptionsmittels verbraucht, so wurde die Substanz regeneriert, indem aus einer  $\text{H}_2$ -Bombe ein ebenfalls durch  $\text{CaCl}_2$  und Absorptionskohle gereinigter Wasserstoffstrom durch den Ofen geleitet wurde. Ein Glashahn nach Schiff ermöglichte es, den Absorptionsturm schnell von der einen Gasleitung auf die andere umzuschalten. Hahn B ist bei der Reduktion geschlossen. Das entstehende Wasser und der Wasserstoff entweichen durch Hahn A. Ist das Oxyd wieder zu dunkelviolettem Kupfer reduziert, dann wird der Wasserstoffstrom abgestellt und der Wasserstoff im Turm durch Stickstoff verdrängt.

### Herstellung der Kupferpräparate.

Um das Kupfer vor Alterung zu schützen und seine Oberfläche möglichst groß zu machen, wurde eine größere Menge Trägersubstanz verwendet, als zur Darstellung eines pyrophoren Kupfers nötig ist. Die Präparate waren daher an der Luft nicht selbstentzündlich.

Beispiel 1: 120 g  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  wurden in 2 l konz. Ammoniak gelöst. Diese Lösung wurde mit 420 g gereinigter Infusoriererde (Merck) auf dem Wasserbade eingedampft, der noch etwas feuchte Kuchen mit einem Spatel auf mindestens 5 mm zerkleinert und im Trockenschrank bei 150—180° vollständig getrocknet, bis die Stücke einen bräunlichen Schimmer hatten.

Dieses Material wird durch Sieben auf einem weitmaschigen Eisendrahtnetz von Staub befreit und in den Absorptionsturm eingefüllt. Durch den Turm wird Wasserstoff geleitet. Ist die Luft aus dem Turm verdrängt, so wird der Widerstandsdräht geheizt. Die Substanz auf dem  $\text{SiO}_2$ -Träger zersetzt sich und nimmt schließlich eine dunkelviolette Farbe an. Damit ist sie zur Verwendung fertig.

Beispiel 2: 250 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden in 2 l Wasser gelöst, 250 g Infusoriererde zugegeben und unter starkem Rühren mit einer Lösung von 200 g Natronlauge in 500 cm<sup>3</sup> Wasser bei 60° gefällt. Nach etwa 10 min wurde die Masse in 10 l dest. Wasser gegossen, nach dem Absitzen des Niederschlages das überstehende Wasser abgehebert und die Oxydmischung auf einer großen Nutsche abgesaugt und gewaschen. Die Weiterbehandlung war die gleiche wie oben.

Nimmt man an, daß nur ein Drittel des verwendeten Kupfers in Oxyd übergeführt wird, so können von einem Grammatom Kupfer 0,17 Mol oder rd. 4 l Sauerstoff gebunden werden. Enthält das zu reinigende Gas 1% Sauerstoff, so können ohne Unterbrechung 400 l Gas von Sauerstoff befreit werden. Bei einer Versuchsanordnung mit zwei Absorptionsrohren, von denen abwechselnd eines zur Absorption dient, während das andere regeneriert werden kann, hat man ständig einen Gasstrom von außerordentlich geringem Sauerstoffgehalt zur Verfügung.

Auch ein geformtes Silicagel wurde als Kontaktträger ausprobiert, erwies sich aber als der Infusoriererde nicht ebenbürtig. Die Sauerstoffabsorption war bei den sonst

verwendeten tiefen Temperaturen unvollständig, und der Sauerstoffnachweis (s. nächster Abschnitt) fiel auch bei 380° noch nicht einwandfrei aus.

Ein Nickelkontakt, der der obenstehenden Vorschrift entsprechend hergestellt war, arbeitete gleich gut wie der Kupferkontakt.

### Prüfung des gereinigten Gases auf Sauerstoff.

Gegen Sauerstoff hochempfindlich ist eine reine ammoniakalische Ferrohydroxydlösung<sup>2)</sup>). Beim Durchleiten von Stickstoff durch diese Lösung wird das Ammoniak ausgetrieben, und es fällt ein weißer Niederschlag von  $\text{Fe(OH)}_2$  aus, der bei nur geringem Sauerstoffgehalt des Stickstoffs durch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Bildung eine grünliche bis schließlich schwarze Färbung annimmt. Die Lösung war in einem nach *Kautsky* u. *Thiele* gereinigten Stickstoffstrom<sup>3)</sup> hergestellt worden. Der Ferrohydroxydlösung gegenüber war diesem Stickstoff der dem Kupferturm entnommene qualitativ gleichwertig, wie ein Strömungsversuch zeigte. Auf eine quantitative Auswertung wurde im Hinblick auf den nachfolgenden sehr empfindlichen Nachweis verzichtet.

Um eine obere Grenze für den Sauerstoffgehalt des Stickstoffs angeben zu können, wurde die Vorschrift von *Kautsky u. Hirsch*<sup>4)</sup> befolgt, in der die Auslöschung der Phosphoreszenz von Trypaflavin durch Sauerstoff ausgewertet wird.

An die Stelle A des Prüfgefäßes (Abb. 2) wurde ein Adsorbat gebracht aus 0,025 Millimol Trypaflavin in 10 g Silicagel (hergestellt aus 10 g Gel und 5 cm<sup>3</sup> einer 5 millimolaren Standardlösung + 95 cm<sup>3</sup> Wasser). Das Prüfgefäß wurde durch den Schliff S<sub>1</sub> mit der Hochvakuumapparatur verbunden und unter einstündiger Ausheizung der Substanz bei 130—150° (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bad) und unter

<sup>2)</sup> Bisher unveröffentlichte Versuche von *S. Rühl*, ausgeführt im Lab. f. anorgan. Chem. der T. H. Stuttgart.

<sup>2)</sup> H. Kautsky u. H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 152, 342 [1926].

<sup>4)</sup> H. Kautsky u. A. Hirsch, ebenda 222, 126 [1935].

schließlichem Ausfrieren des Quecksilberdampfes der Diffusionspumpe mit festem Kohlendioxyd evakuiert. Hatte sich im Gefäß Hochvakuum eingestellt, so wurde Hahn  $H_2$  geschlossen und die Substanz im verdunkelten Raum mit einem Projektionsapparat 2s belichtet. Zum Abfangen der Wärmestrahlung fiel das Licht durch eine mit wässriger  $\text{CuSO}_4$ -Lösung gefüllte Cuvette auf das Präparat. Die Zeit des Nachleuchtens wurde mit der Stoppuhr gemessen. Sie betrug bei keiner Probe weniger als 10s.

Abb. 2.

Dann wurde Schliff S<sub>1</sub> mit dem Kupferturm verbunden, die Ausfriertasche T, in der sich Wasserdampf kondensieren sollte, mit festem Kohlendioxyd gekühlt und mit Hilfe eines bei R ange schlossenen Rotamessers die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Dann wurde H<sub>1</sub> umgelegt, H<sub>2</sub> geöffnet und, während das zu untersuchende Gas durch das Gefäß strömte, die Substanz in der oben angegebenen Weise 2 s belichtet. Bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10 und 20 l/h war sowohl bei Stickstoff als auch bei Wasserstoff ein Unterschied gegenüber dem Nachleuchten im Hochvakuum nicht zu bemerken.

Zum Schluß wurde in der von *Kautsky* u. *Hirsch* angegebenen Art die Sauerstoffempfindlichkeit der Substanz durch Zugabe bekannter Sauerstoffmengen geeicht und festgestellt, daß das den Kupferturm verlassende Gas weniger als  $3 \cdot 10^{-4}$  mm Sauerstoff enthält, d. h. bei dem verwendeten Gesamtdruck des Gases von 760 mm weniger als  $4 \cdot 10^{-5}$  % Sauerstoff.

Herrn Prof. *R. Fricke*, in dessen Institut in Stuttgart ein Teil der Arbeit ausgeführt worden ist, danken wir für förderndes Interesse, Herrn Dr. *S. Rühl* für seine Hilfe bei der Ausführung der Sauerstoffnachweise, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für personelle Unterstützung und die Überlassung von Apparaten. [A. 75]

## **VERSAMMLUNGSBERICHTE**

## Institut für angewandte Photochemie an der T. H. Berlin

## Colloquium am 12. Juli 1939.

Dr. U. Schmiescheck, Berlin: „Empfindlichkeitssteigerung der Negativschichten durch Quecksilberbehandlung.“

Trotz steter Fortschritte in allen an der Photographie beteiligten Industrien besteht auch bei dem heutigen hohen Stand der Emulsionstechnik noch das Verlangen nach einer weiteren Steigerung der Empfindlichkeit photographischer Schichten. Vortr. führte hierfür besonders die Astro- und Spektralphotographie und das Gebiet ballistischer und aerodynamischer Aufnahmen an. Man erreicht eine solche „Über- oder Hypersensibilisierung“ durch Nachbehandlung der im Handel erhältlichen Schichten. Vortr. erwähnte hierfür zuerst die „Naßverfahren“, bei denen durch Baden der Platten oder Filme in besonderen Lösungen die Empfindlichkeitssteigerung der Emulsionsschichten hervorgerufen wird. Es sind hier zwei Verfahren bekannt: 1. Die Behandlung in rein basischen Bädern (Hydroxyde, Carbonate, Ammoniak und organische Ammoniakverbindungen). 2. Die Behandlung mit zusätzlichen Schwermetallionen bei bestimmten Wasserstoffionenkonzentrationen, z. B. mit Silberionen (Quecksilberionen kommen hierbei nicht in Frage).

Stets wird im optischen Teil der Farbenempfindlichkeit sensibilisiert, eine panchromatische Schicht gewinnt also im roten, eine Infrarotschicht also mehr im ultraroten Teil des Spektrums an Empfindlichkeit. Die ursprüngliche Blauempfindlichkeit (chemische Eigenempfindlichkeit) bleibt im wesentlichen unbeeinflußt. Die Empfindlichkeitssteigerung beträgt etwa 100%. Die Gradationskurven zeigen nach der Behandlung ein höheres Gamma; die Körnigkeit wird nicht verändert. Die Haltbarkeit dieser übersensibilisierten Schichten

ist sehr begrenzt. Vortr. ging dann auf die empfindlichkeitssteigernde Wirkung des Quecksilberdampfes über, die zum erstenmal von *Baukloh* beschrieben worden ist. Diese „trockene“ Übersensibilisierung zeigt sich schon bei außerordentlich kleiner Quecksilberkonzentration. So genügt nach den Arbeiten von *Dersch* und *Dürr* eine Konzentration von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> in der die Schichten umgebenden Luft, was dem Dampfdruck des Quecksilbers bei 20° entspricht ( $= 1,2 \cdot 10^{-3}$  mm). Solche Einwirkungen von 2—3 Tagen Dauer ergeben Steigerungen der Empfindlichkeit von 50—100%. Auch Amalgame (besonders Silber- und Zinkamalgame) eignen sich zu diesem Verfahren. Selbst Amalgame von 0,0001% Quecksilber zeigten nach Einwirkung von 20 Tagen einen Empfindlichkeitszuwachs von 25%.

Die theoretische Betrachtung dieser „trockenen“ Übersensibilisierung führt zu Ergebnissen, die mit den zurzeit bestehenden Theorien über die Empfindlichkeit der Emulsionen und über das latente Bild gut in Einklang stehen. Danach ist die Empfindlichkeit durch Zahl und Größe der in den Schichten schon vorher vorhandenen Silberkeime gegeben, die bei der Reifung noch vergrößert werden, aber erst während der Belichtung durch Anlagerung von Photosilber eine Größe erhalten, daß sie bei der späteren Entwicklung katalysierend wirken. Bei der Quecksilbersensibilisierung besteht die empfindlichkeitssteigernde Wirkung darin, daß Quecksilberatome von den Silberkeimen absorbiert werden und diese dadurch eine Vergrößerung erfahren. Wird die Einwirkung zu weit getrieben, so kann durch die Vergrößerung der Keime das Korn auch ohne Belichtung entwickelbar werden. Die Folge ist dann die stets auftretende starke Verschleierung der Schichten. Im Verfolg dieser Ansicht konnte erwartet werden, daß Quecksilberdampf bei bereits belichtetem Material einen größeren Einfluß zeigen muß als bei unbelichtetem, da hier eine größere Anzahl von Keimen vorhanden ist, die für die Absorption von Quecksilberatomen in Frage kommen. Versuche haben diese Ansicht voll bestätigt.