

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 Ferrohydroxydlösung²⁾. Beim Durchleiten von Stickstoff durch diese Lösung wird das Ammoniak ausgetrieben, und es fällt ein weißer Niederschlag von Fe(OH)_3 aus, der bei nur geringem Sauerstoffgehalt des Stickstoffs durch Fe_3O_4 -Bildung eine grünliche bis schließlich schwarze Färbung annimmt. Die Lösung war in einem nach *Kautsky* u. *Thiele* gereinigten Stickstoffstrom³⁾ 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*⁴⁾ befolgt, in der die Auslösung 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 cm³ einer 5 millimolaren Standardlösung + 95 cm³ Wasser). Das Prüfgefäß wurde durch den Schliff S₂ mit der Hochvakuumapparatur verbunden und unter einstündiger Ausheizung der Substanz bei 130—150° (H_2SO_4 -Bad) und unter

²⁾ Bisher unveröffentlichte Versuche von *S. Rihl*, ausgeführt im Lab. f. anorgan. Chem. der T. H. Stuttgart.

³⁾ *H. Kautsky* u. *H. Thiele*, Z. anorg. allg. Chem. 152, 342 [1926].

⁴⁾ *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 H₂ geschlossen und die Substanz im verdunkelten Raum mit einem Projektionsapparat 2 s belichtet. Zum Abfangen der Wärmestrahlung fiel das Licht durch eine mit wässriger CuSO_4 -Lösung gefüllte Cuvette auf das Präparat. Die Zeit des Nachleuchtens wurde mit der Stoppuhr gemessen. Sie betrug bei keiner Probe weniger als 10 s.

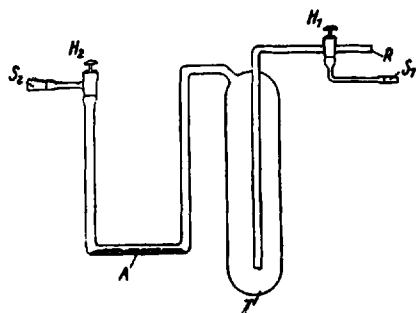


Abb. 2.

Dann wurde Schliff S₁ mit dem Kupferturm verbunden, die Ausfriertasche T, in der sich Wasserdampf kondensieren sollte, mit festem Kohlendioxyd gekühlt und mit Hilfe eines bei R angeschlossenen Rotameters die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Dann wurde H₁ umgelegt, H₂ 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 $4 \cdot 10^{-6}$ 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. Rihl* 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 Blaumempfindlichkeit (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/cm³ 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.

Vortr. kam dann auf seine eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet zu sprechen, die 1937 aufgenommen wurden. Es sollte ein Verfahren gefunden werden, das in kürzester Zeit ein Maximum an Empfindlichkeitszuwachs bei einfacher Behandlung ergibt. In der Erkenntnis, daß als primäre Ursache der trockenen Übersensibilisierung zuerst das Hineindiffundieren der Quecksilberatome in die Gelatineschicht anzusehen ist, mußte zur Beschleunigung dieses Effektes eine Konzentration vorhanden sein, die in Dampfform bei den zur Anwendung kommenden Temperaturen nicht zu erreichen ist. Es wurden daher die zu behandelnden Schichten direkt mit dem flüssigen Quecksilber in Berührung gebracht; die Einwirkung konnte durch Temperaturerhöhung bis über 100° noch gesteigert werden. Das Maximum der Empfindlichkeitszunahme ist bei diesem Verfahren bereits in einigen Sekunden erreicht. Eine längere Einwirkung des Quecksilbers ergibt keine Steigerung mehr, sondern hat einen sehr plötzlichen Anstieg des Schleiers zur Folge. Vortr. zeigte dann in einer Reihe von Lichtbildern die Ergebnisse seiner Versuche an verschiedenen Handelsemulsionen. Der Empfindlichkeitszuwachs wurde jeweils in *Eder-Hecht-Einheiten* angegeben; er war größer, als er durch Dampfbehandlung je zu erreichen ist. Aus der graphischen Darstellung des Einflusses von Temperatur und Einwirkungszeit ergab sich, daß das Maximum weitgehend von der Temperatur abhängig ist und bei niedrigerer Temperatur durch längere Einwirkung nicht erreicht wird. Aus Empfindlichkeitskurve und Schleierkurve ist das Gebiet der „optimalen“ Behandlung zu erkennen. Wie Vortr. betonte, bleibt im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Dorsch* und *Dürr*, die Empfindlichkeitssteigerung hier bei der Lagerung länger erhalten; die jedoch stets auftretende Schleierzunahme konnte durch Niedrighalten der Lagertemperatur, „Einfrieren“, zurückgehalten werden. Weitere Bilder zeigten Gradationsverlauf und Farbenempfindlichkeitskurven der Schichten vor und nach der Behandlung. Eine schwache Gradationsaufrichtung war auch hier zu erkennen; die Farbenempfindlichkeit war in den gezeigten Fällen in allen Teilen des Spektrums im selben Verhältnis geblieben.

In einer sich anschließenden angeregten *Aussprache* beantwortete Vortr. noch eine Reihe von Einzelfragen und betonte, daß erst weitere Untersuchungen abzuwarten wären, um über mögliche weitere Fortschritte bei diesem Verfahren berichten zu können.

Deutsche Gesellschaft für photographische Forschung.

9. Tagung, 25. u. 26. Mai 1939 in München.

Der Anlaß zu der Verlegung des Tagungsortes von Berlin nach München war eine mit dem 100jährigen Bestehen der Photographie verknüpfte Gedenkfeier und Ehrung für *Hermann Wilhelm Vogel*, dessen Büste in der neu eröffneten Abteilung für Photographie im Deutschen Museum aufgestellt wurde. In der feierlichen Sitzung, welche der Enthüllung der Büste am 25. Mai voranging, hielt die historische Rede Prof. Dr. Erich Stenger, Berlin: „100 Jahre Photographie und Hermann Vogel.“

Anschließend betrachtete Prof. Dr. Max Bodenstein, Berlin, in seinem Vortrag „Photochemische Sensibilisation“ das Phänomen der Sensibilisation vom allgemeinen Standpunkt der Photochemie aus.

Dr. habil. Rollwagen, München: „Die Bedeutung der photographischen Schicht für die chemische Spektralanalyse.“ (An Stelle von Prof. Gerlach.)

Nach kurzer Darlegung von Zweck und Ziel der Spektralanalyse in der heutigen Technik gibt Vortr. Richtlinien für die Eigenschaften, welche das photographische Aufnahmematerial für die Emissions- und Absorptionsspektren haben soll. Vorteilhaft sind Schichten mit möglichst langem geradlinigen Teil der S-Kurve und bezüglich der Farbwiedergabe ausgeglichener Empfindlichkeit. Die Gußschwankungen der Platten können Fehler bis zu 1.5% verursachen. Dieser Fehler wird weitgehend vermieden, wenn man möglichst benachbarte Linien vergleicht. Weiter wird die bekannte Methode der homologen Linien erläutert und schließlich eine neue Methode zur photometrischen Auswertung von Spektrallinien angegeben, bei der der Einfluß des Schwärzungsgesetzes ausgeschaltet wird: Diese Methode beruht auf der Beobachtung,

dass die stärkeren Spektrallinien (infolge Abbildungsfehler des Spaltes, Streulicht usw.) breiter sind als die schwächeren, u. zw. unabhängig davon, ob die größere Intensität von längerer Belichtungszeit, größerer Menge der verdampften Substanz, kleinerem Abstand der Lichtquelle vom Spalt usw. herrührt. Das mit einem Registrierphotometer ausphotometrierte Spektrogramm der zu untersuchenden Substanz, der eine bestimmte Grundsubstanz beigemischt wird, wird nun folgendermaßen ausgewertet: In Höhe der Schwärzung der Linie z des gesuchten Elementes wird die Breite der Linie der Grundsubstanz ermittelt. Diese Breite ist unabhängig von der Schwärzung von z, d. h. die Breite der Grundlinie ist in der Höhe der Schwärzung von z stets die gleiche, u. zw. über einen weiten Intensitätsbereich von z. Dieses Verfahren ist vor allem auch unabhängig von dem Entwicklungsgrad der Platte und dem Schleier. Wird die Platte verschieden entwickelt, so wird die Grundlinie so verändert, daß in der Höhe des maximalen Ausschlages für z (entsprechend der Schwärzung von z) die Breite stets die gleiche ist. Aus der Eichkurve für die Breite von G in Abhängigkeit des Gehaltes des Elementes mit der Linie z kann nun dieses Element quantitativ bestimmt werden.

Prof. Dr. G. Scheibe, München: „Reversibel polymerisierte Farbstoffe als Energieüberträger und als Sensibilisatoren in der Photographie.“

Mit den vom Vortr. aufgefundenen reversibel polymerisierten Farbstoffen¹⁾, deren polymere Formen ein neuartiges, außerordentlich schmales Absorptionsband und ein ebenso schmales, an der gleichen Stelle liegendes Fluoreszenzband aufweisen, lassen sich durch gewisse Farbstoffgemische verschiedenartige Wirkungen in der Sensibilisation photographischer Schichten erzielen. Die Farbstoffmoleküle sind kettenförmig aneinandergelagert und bilden in ihrer Gesamtheit eine Absorptions- bzw. Fluoreszenzeinheit, d. h. diese Aggregate besitzen die Fähigkeit, die eingestrahlte Lichtenergie bis zu 100000 Molekülen fortzuleiten.

Prof. Dr. E. von Angerer, München: „Einige Anwendungen der Infrarotphotographie.“

Die Leistungsfähigkeit der modernen Infrarotschichten wird besprochen und die bekannte Umwertung der visuellen Helligkeitswerte von Farben im Ultrarot (Chlorophylleffekt usw.) an Beispielen gezeigt. Eine Reihe von Fernaufnahmen, die mit Objektiven von 1 m Brennweite aufgenommen waren, ließ die bekannte Fähigkeit der Infrarotschichten, das sonst störende Luftlicht zu unterdrücken, gut erkennen. Am meisten hierzu geeignet war die Agfa-Platte „800“, während die Platte „1050“ nicht wesentlich mehr Einzelheiten zeigte, dabei aber eine ~ 1500fache Belichtung erforderte. Die technische Verwertung dieser Schichten für Luftbildaufnahmen dürfte vorerst durch die geringe Empfindlichkeit verhindert werden.

Im Mittelpunkt der Tagung am 26. Mai stand die *Aussprache über sensitometrische Fragen*, der bereits am 21.—23. Mai Sitzungen im kleineren Kreis vorausgegangen waren, zu denen verschiedene ausländische Gäste erschienen waren (Dr. M. Abribat, Paris; Dr. W. Clark, Rochester, USA.; E. R. Davies, London; Dr. L. A. Jones, Rochester, USA.; Dr. S. O. Rawling, London; Prof. Dr. E. Rüst, Zürich).

Reg.-Rat Dr. W. Meidinger, Berlin: „Die Bewährung von DIN 4512²⁾ in der Praxis.“

Es wird die gute Reproduzierbarkeit der DIN-Messungen hervorgehoben, welche auf die Anwendung der sog. optimalen Entwicklung zurückgeführt wird. Eine in Bearbeitung befindliche Neufassung des DIN-Blattes soll einige Unklarheiten insbes. bezüglich der sog. optimalen Entwicklung, beseitigen. Einwandfreie Nachprüfungen ergaben, daß die Temperatur des Entwicklers innerhalb gebräuchlicher Grenzen keinen Einfluß ausübt, daß aber der Gebrauchszustand eine Rolle spielen kann. Um diese unkontrollierbaren Einflüsse auszuschalten, soll der Entwickler nur einmal verwendet werden und soll vor Gebrauch kurze Zeit an der Luft gestanden haben.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 50, 51, 212 [1937]; 52, 631 [1939].

²⁾ Vgl. ebenda 50, 554 [1937].