

Zur Entwicklung der photographischen Chemie in Deutschland

Lüppo-Cramer zum 70. Geburtstag

Mit der Entwicklung der photographischen Chemie in Deutschland ist das Wirken und Schaffen von *Lüppo-Cramer* seit Beginn dieses Jahrhunderts eng verknüpft. Seine praktische Lebensarbeit in Werken der photographischen Industrie gab den besten Boden dafür ab, sich auch wissenschaftlich mit photographischer Chemie zu befassen, u. zw. gerade mit den eigentlichen photochemischen Problemen, die in der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze wurzeln. Mit nie nachlassendem Eifer und noch bis in die allerletzte Zeit widmete er seine Kräfte der Aufklärung dieser Vorgänge und förderte deren Aufklärung weitgehend. Auch die Arbeiten anderer Forscher konnten sich oft nur auf den von *Lüppo-Cramer* gelieferten reichhaltigen Unterlagen aufbauen.

Lüppo Hinricus Cramer, geb. am 5. März 1871 in Leer (Ostfriesland), studierte in München, Heidelberg und Berlin insbesondere Chemie. 1894—1901 war er Chemiker bei der Firma Schering im allgemeinen wissenschaftlichen Laboratorium, seit 1895 in der neugegründeten photographischen Abteilung, 1902—1917 Betriebsleiter der Trockenplattenfabrik Dr. C. Schleußner, Frankfurt a. M., 1917—1919 in der Kriegsindustrie bei der Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, 1920—1922 techn. Direktor der Trockenplattenfabrik Krasner & Co. in München, seit 1922 Leiter des photochemischen Laboratoriums der Deutschen Gelatinefabrik A.-G. in Schweinfurt. 1929 erhielt *Lüppo-Cramer* einen Ruf als ordentlicher Professor an die Technische Hochschule in Wien, den er ablehnte. Seit einigen Jahren lebt er in Jena, wo er im „Abbeanum“ seine experimentellen Untersuchungen fortsetzt. Über 800 Veröffentlichungen entstammen seiner Feder, darunter eine ganze Reihe zusammenfassender Werke¹⁾. *Lüppo-Cramer* ist Ehrenmitglied der Photographischen Gesellschaften in Wien, Frankfurt a. M. und München. 1923—1928 hat er sich als Vorsitzender der Arbeitsgruppe Photochemie und photographische Chemie des V DCh große Verdienste erworben.



„Elektrisch“ entwickelte Aufnahme von Rzymkowski, Jena²⁾

Die Erfindung der Photographie datiert erst von dem Augenblick an, in dem das latente Bild aufgefunden wurde! Schon lange vorher kannte man durch Licht erzeugte Abbildungen auf silbersalzhaltigen Schichten, wobei aber das Licht so lange einwirken mußte, bis die Zerlegung des Silbersalzes unter sichtbarer Abscheidung von Silber zum vollendeten Bild führte. Für die Erzeugung des latenten Bildes genügt eine vieltausendmal geringere Lichtmenge, um das Silbersalz so zu verändern, daß eine nachherige, rein chemische Behandlung — eine Hervorrufung oder Entwicklung — das fertige Silberbild ergibt. Vor dieser Entwicklung ist mit den heutigen Beobachtungsmitteln keinerlei Veränderung am Silberhalogenid erkennbar, und nachgewiesen kann das Vorhandensein des latenten Bildes eben gerade nur durch die Entwicklung werden. Das latente Bild stellt das älteste und immer wichtigste Problem der photographischen Chemie dar, für das erst 90 Jahre nach seiner Entdeckung, unter Hinzuziehung der neuen Erkenntnisse über den Bau des Atoms, eine gefestigte Erklärung gefunden werden konnte. Lange Zeit nahm man als unmittelbare Folge

der Belichtung die spurenweise Bildung eines Silbersubhalogenids (Subhaloidtheorie) an. Allmählich aber festigte sich die Auffassung, die gerade auch durch die Arbeiten von *Lüppo-Cramer* gestützt wurde, daß unmittelbar metallisches Silber gebildet wird, das im Silberhalogenid in fester Lösung bleibt, während der elektronegative Rest, das Halogen, auf irgendeine Weise weggeht oder weggenommen werden muß (Silberkeimtheorie). Heute weiß man, daß das Silberbromidkorn als Struktur das einfache, kubische Raumgitter hat ($\alpha = 2,89 \cdot 10^{-8}$ cm). Die Lichtabsorption veranlaßt, als Wirkung eines inneren lichtelektrischen Effektes, eine Loslösung von Elektronen aus den Anionen des Kristallgitters. Diese Elektronen vereinigen sich dann mit den Silberionen des Gitters, so daß auf diese Weise Halogen- und Silberatome entstehen. Das Elektron legt vor seiner Stilllegung am Silberion erst noch eine gewisse Wegstrecke zurück, und es werden bei der Stilllegung insbesondere Störstellen am Gitter bevorzugt. Solche Störstellen werden z. B. durch Fremdmoleküle erzeugt, die an der Oberfläche des Silberbromidkorns adsorbiert werden. Solche Fremdmoleküle können auch selbst metallisches Silber oder z. B. Silbersulfid sein. Was die Quantenausbeute dieses Primärvorgangs der Belichtung anbetrifft, so entspricht bei Wellenlängen von etwa 5000 Å, also im sichtbaren Licht und dessen Nähe, jedem absorbierten Quant $h\nu$ die Bildung eines Silberatoms, während bei den sehr kurzen Wellenlängen der Röntgenstrahlen jedes absorbierte Quant etwa 1000 Silberatome erzeugt.

Die Absorption des Lichtes beginnt im reinen Silberbromid erst bei etwa 5000 Å und schreitet gegen kürzere Wellen fort; es sind also auch nur die diesen kurzen Wellen zugehörigen Lichtquanten photochemisch wirksam. Also nur das Licht kürzerer Wellenlängen, das dem Auge blau oder violett erscheint, oder wie das Ultraviolett ganz unsichtbar bleibt, ist bei der Bildung des latenten Bildes in reinem Silberbromid oder den beiden anderen Silberhalogeniden, dem Silberjodid oder Silberchlorid, wirksam, was ja bekanntlich zur Folge hatte, daß ursprünglich die Photographie die Helligkeitswerte farbiger Gegenstände ganz anders wiedergab, als sie vom Auge empfunden wurden. Bekanntlich konnte dieser grundsätzliche Mangel erst durch die Entdeckung der optischen Sensibilisierung von *H. W. Vogel* beseitigt werden. Silberhalogenid adsorbiert eine große Zahl von organischen Farbstoffen und läßt sich kräftig anfärben. In manchen Fällen erhält dann das Silberhalogenid eine zusätzliche Empfindlichkeit für die von dem Farbstoff in adsorbiertem Zustand absorbierten Lichtstrahlen. Es gehört dazu nun keine kräftige Anfärbung; sondern im Gegenteil, das Merkwürdige daran waren immer die außerordentlich geringen Mengen Farbstoff, die zu diesem Vorgang nötig sind. 1 mg eines Fluoresceinfarbstoffes kann vollauf genügen, um $1 \cdot 10^6$ cm², also 10 m² Silberhalogenidoberfläche optisch zu sensibilisieren. Diese geringe Menge genügt, weil man berechtigt ist anzunehmen, daß das adsorbierte Farbstoff-

¹⁾ „Photographische Probleme“, Halle 1907; „Kolloidchemie und Photographie“, Dresden 1908; „Kolloides Silber und Photohaloide von Carey Lea“, Dresden 1908; „Röntgenographie“, Halle 1909; „Das latente Bild“, Halle 1911; „Negativverfahren“ als Teilband von Eders Handbuch, Band II, Halle 1927.

²⁾ Vgl. Photographische Ind. 85, 453 [1937].

molekül nach der Absorption eines Lichtquants dieses durch einen Stoß zweiter Art an das Halogenion weitergibt und so seine Wirksamkeit immer wieder neu gewinnt. Sensibilisierungs-farbstoffe finden sich in fast allen Farbstoffklassen; die hochwirksamen sind aber alle chemisch nahe verwandt. Schon die ersten davon wurden in Deutschland aufgefunden, so der praktisch jahrzehntlang wichtigste, das Tetraiodfluorescein (J. M. Eder, Wien) und der erste Sensibilisator für Orange, das Lepidincyanin. Beginnend mit diesem Jahrhundert fand man dann, zuerst in den Höchster Farbwerken, eine immer größer werdende Reihe solcher Sensibilisierungsfarbstoffe, deren Zahl nach der Patentliteratur auf viele Tausende angewachsen ist, von denen aber nur eine ganz kleine Zahl praktische Verwendung gefunden hat. Es würde einen zu großen Raum beanspruchen, auf die Chemie dieser Farbstoffe einzugehen³⁾. Alle sind dadurch gekennzeichnet, daß zwei heterocyclische Ringe — Chinolin, Chinaldin u. ä. oder deren Derivate — durch eine oder mehrere Methingruppen ($-\text{CH}=\text{}$) verknüpft sind. Man kann so die lichtempfindliche Schicht über das ganze Spektrum empfindlich machen. Je länger die Methinkette ist (Polymethinfarbstoffe, mit 10 und mehr Methingruppen), um so weiter schreitet die Sensibilisierung nach langen Wellen fort und erreicht zuletzt 12000 Å und mehr im Ultrarot.

Wenn man die photographisch „Emulsion“ genannte Suspension von Silberhalogenid in einer Gelatinelösung durch Zugabe annähernd äquivalenter Mengen von Silbernitrat und Alkalihalogenid bei mäßiger Temperatur bereitet, so ist die erzielte Lichtempfindlichkeit sehr gering. Erwärmen der Suspension, mit oder ohne Zusatz von bestimmten Stoffen, z. B. Ammoniak, erhöht die Lichtempfindlichkeit u. U. auf das Mehrtausendfache. Man nennt den Vorgang Reifung. Er wurde rein empirisch gefunden und jahrzehntlang als eine Art Kunst geübt, deren Ausführung peinlich geheim gehalten wurde. Gerade auch Lüppo-Cramer war dafür bekannt, daß er diese Kunst der Reifung besonders gut verstand; er hat sie durch zahlreiche systematische Versuche gefördert. Beim Erwärmen der Silberhalogenidsuspension wachsen unter Aufzehrung kleinerer Körner andere zu größeren Körnern mit deutlicher kristallinischer Begrenzung heran (Ostwald-Reifung). Höchstempfindliche Emulsionen waren früher immer besonders grobkörnig (Korndurchmesser bis zu 5μ). Inzwischen ist es gelungen, auch recht hochempfindliche Emulsionen viel feinkörniger zu erhalten, und es hat sich ergeben, daß insbes. die Erreichung der höchsten Lichtempfindlichkeit noch eines ganz anderen Vorganges bedarf. Es müssen durch Adsorption von atomarem Silber und von Silbersulfid Störstellen am Silberbromidgitter entstehen, die im Sinne der oben beim latenten Bild gegebenen Erklärung durch Förderung der Quantenausbeute an der Kornoberfläche die Lichtempfindlichkeit erhöhen. Gelatine besitzt reduzierende Eigenschaften; sie kann auch Silber aus Silbersalzen abscheiden. Gelatine enthält auch schwefelhaltige Bestandteile, die beim Erwärmen der Lösung, insbes. bei höherem p_{H} , abgebaut werden, u. U. bis zu Thiosulfaten, die dann minimale Mengen von Silbersulfid an der Oberfläche des Silberhalogenidkorns erzeugen.

Die photographische Chemie der Gelatine hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Gelatine enthält nicht nur Reifungskörper, sondern auch die Reifung, u. zw. sowohl die Ostwald- als auch die Silber-Silbersulfid-Reifung verzögernden Hemmungskörper. Die natürliche oder auch künstliche Mischung der Reifungs- und Hemmungskörper in der Gelatine bestimmen weitgehend die Empfindlichkeit und auch die Gradation der damit hergestellten lichtempfindlichen Emulsionen. Bei der Reifung der Emulsionen wird nicht nur die Lichtempfindlichkeit des Silberhalogenids gefördert, sondern auch bewirkt, daß auch das nicht belichtete Silberhalogenid durch den Entwickler mehr oder weniger reduzierbar wird. Das Ergebnis dieses Vorgangs am fertigen negativen oder positiven Bild nennt man chemischen Schleier. Die Entstehung des chemischen Schleiers bei der Emulsionsbereitung begrenzt i. allg. auch die höchste erreichbare Empfindlichkeit, wobei es aber keineswegs etwa so ist, daß der Schleier genau proportional der Lichtempfindlichkeitszunahme wächst! Die Kunst der Emulsionsbereitung bestand und besteht auch heute noch zu einem wesentlichen Teil darin, auch bei hoher Emp-

findlichkeit gegen Licht den Schleier niedrig zu halten, der sich auch bei Lagerung des fertigen lichtempfindlichen Erzeugnisses bildet. Es gibt nun zahlreiche Zusätze zur Emulsion, welche die Schleierbildung fördern; es gibt aber auch solche, die diese Neigung unterdrücken oder wenigstens vermindern; sie erhöhen dann auch die Lagerhaltbarkeit der Schichten. Man nennt sie „Stabilisatoren“. Thiazole, Imidazole und deren Abkömmlinge sind z. B. solche Stabilisatoren. In den Imidazolen ist der Imidwasserstoff durch Silber ersetzbar. Es scheint eine Voraussetzung für einen Stabilisator zu sein, daß er Silberverbindungen bildet, die in Wasser ebenso schwer, oder besser noch schwerer löslich sind als das zu stabilisierende Silberhalogenid. Deshalb ist auch Alkalibromid ein schon immer praktisch verwendeter Stabilisator für Silberbromidschichten gewesen. Die Hemmungskörper in der Gelatine sind wahrscheinlich mit den Stabilisatoren verwandt. So ist eine histidinhaltige Gelatine eine gehemmte Gelatine; Histidin ist ein Imidazolderivat.

Der Entwicklungsvorgang. Es gibt einen außerordentlich eindrucksvollen Versuch, der für die Aufklärung des Wesens des latenten Bildes und der Entwicklung in den Händen von Lüppo-Cramer von größter Bedeutung geworden ist. Eine latent belichtete Silberbromidschicht, sogar eine käufliche Bromsilberplatte kann man durch eine Natriumthiosulfatlösung vollständig vom Silberbromid befreien. Es bleibt anscheinend nur eine klare Gelatineschicht zurück. Auch das Elektronenmikroskop, das bei 75000facher Linearvergrößerung so instruktive Bilder stark belichteter Silberbromidkörner und ihrer Auswüchse aus metallischem Silber gibt, reicht noch nicht aus, um die sicher vorhandenen Silberkeime zu zeigen! Legt man aber die Schicht in eine stark übersättigte Lösung von atomarem Silber, die man z. B. erhält, wenn man Silbernitratlösung mit einer Entwicklersubstanz mischt und die bei niedrigerem p_{H} einigermaßen stabil ist, so baut sich rasch das photographische Bild in der Schicht auf. Jeder Silberkeim lagert das Mehrmillionenfache seines Gewichts an metallischem Silber an. Von alters her nennt man diesen Vorgang, der schon im ältesten Negativverfahren der Photographie Verwendung fand, „Physikalische Entwicklung“. Silberhalogenidschichten werden aber „chemisch entwickelt“; darunter versteht man, daß das zum Bildaufbau notwendige Silber nicht von außen zugeführt wird, sondern unmittelbar durch Reduktion des in der Schicht vorhandenen Silberhalogenids entsteht. Im Grunde genommen besteht zwischen den beiden Entwicklungsformen nur ein gradmäßiger Unterschied. Bekanntlich besteht ein photographischer Entwickler aus einer wäßrigen Lösung einer reduzierenden Substanz und Alkalisulfid. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit des Entwicklungsvorgangs erhöht man das p_{H} der Lösung durch Zugabe von Alkalien. Nach einer älteren Anschauung Ostwalds geht zuerst Silberhalogenid in Lösung; unterstützt wird dieser Vorgang durch die Anwesenheit des Alkalisulfids, dem ja ein großes Lösungsvermögen für Silberhalogenide zukommt. Das anwesende Reduktionsmittel verursacht dann wieder stark übersättigte Lösungen von Silber, das in gleicher Weise wie bei der physikalischen Entwicklung an die Silberkeime des latent belichteten Silberhalogenkorns wandert. Heute bezweifelt man, daß so eine so starke — etwa 2000fache — Übersättigung an Silber zustande kommen kann und neigt dazu, eine katalytische Wirkung des Primärsilbers des latenten Bildes auf den Reduktionsvorgang anzunehmen. Es wird ja auch unbelichtetes Silberhalogenid allmählich vom Entwickler völlig reduziert, wenn auch erst nach langer Zeit. Das belichtete wird nur viel schneller reduziert, und das geschieht eben unter dem Einfluß der katalytischen Wirkung der Silberkeime. Man hat aber auch angenommen, daß die Entwicklersubstanzen als negativ geladene Ionen am Silberbromid adsorbiert werden, ehe sie ihre reduzierende Tätigkeit entfalten, und daß der Zerfall des Adsorptionskomplexes in Silber und oxydiertes Entwicklermolekül die große notwendige Menge metallisches Silber liefert. Möglich ist, daß Ostwald-Entwicklung und chemische Entwicklung nebeneinander verlaufen. Kürzlich gezeigte Mikrokino-gramme von Silberbromidkörnern während der Entwicklung sprechen für ein Überwiegen der chemischen Entwicklung.

Welche reduzierenden Substanzen als photographische Entwickler brauchbar sind, wurde schon am Ende des vorigen Jahrhunderts (in Deutschland von dem heute noch lebenden M. Andresen) erkannt. Benzol- oder Naphthalinderivate, die

³⁾ Vgl. hierzu Götz u. Socher, „Zum Problem der Sensibilisierung des Halogensilbers durch Cyaninfarbstoffe“, Beihft. zu der Ztschr. des VDCh. Nr. 40; auszugsweise veröffentlicht diese Ztschr. 53, 499 [1940].

entweder zwei OH-Gruppen oder zwei NH₂-Gruppen oder eine OH- und eine NH₂-Gruppe in ortho- oder para-Stellung enthalten, sind Entwicklersubstanzen. Es ist auch wahrscheinlich gemacht worden, daß nur solche Reduktionsmittel, die der obigen Regel folgen, Entwicklersubstanzen sein können, die mit ihren nächsthöheren Oxydationsprodukten Additionsverbindungen bilden (z. B. Hydrochinon + Chinon = Chinhydron), und daß sich erst gewisse kleine Mengen dieser Additionsverbindungen bilden müssen, ehe der Entwicklungsvorgang einsetzen kann. Substitutionen am Kern oder in der Aminogruppe modifizieren die praktischen Entwicklereigenschaften. Monomethylparaminophenol (Metol) ist seit mehr als 40 Jahren im Gebrauch und heute die meist verwendete Entwicklersubstanz geworden, allerdings meist in Mischung mit Hydrochinon. Dies, obwohl inzwischen recht viele Körper, die nach der erwähnten, auch heute noch streng gültigen Regel Entwicklersubstanzen sein müssen, aufgefunden und auch geprüft wurden. *Lüppo-Cramer* fand schon zu Beginn seiner photographisch-chemischen Laufbahn, daß z. B. das leicht darstellbare Monobromhydrochinon (Adurol) photographisch oft besser wirkt als Hydrochinon selbst. Eine der ältesten Entwicklersubstanzen, das Paraphenyldiamin bzw. auch Derivate davon, sind in den sog. Feinkornentwicklern und auch bei der Farbenentwicklung jetzt wieder zu Ehren gekommen.

Photographische Entwickler werden durch Luftsauerstoff oxydiert und naturgemäß auch durch den Entwicklungsvorgang selbst. In wäßriger Lösung bilden sich durch diese Oxydation Chinone und Chinonimide. Ist aber, was praktisch fast ausnahmslos der Fall ist, Alkalisulfit zugegen, so entstehen Mono- und Disulfonate. Bei der Luftoxydation des Hydrochinons entsteht so zuerst das Monosulfonat und erst später das Disulfonat; bei der Entwicklung entstehen beide Sulfonate gleichzeitig. Beim Metol wird in beiden Fällen hauptsächlich die 4-Methylamino-2-sulfonsäure (Metolmonosulfat) gebildet.

Aber ein schon im Jahre 1911 erfundenes Entwicklungsverfahren hat in den letzten Jahren eine schon damals von seinem Erfinder (*R. Fischer*) vorausgesehene, ganz außerordentlich wichtige Anwendung gefunden. Gemeint ist die farbige Entwicklung, wie sie im Agfacolor-Neu-Verfahren benutzt wird. Einige Entwicklersubstanzen, insbes. das Paraphenyldiamin und seine Derivate, geben bei gemeinsamer Oxydation mit Phenolen, Naphtholen und anderen Kupplungskörpern Farbstoffe: Indoaniline, Indophenole, Indamine usw. So liefern z. B. Dimethylparaphenyldiamin (Aminodimethylanilin) und α -Naphthol als Kupplungskörper bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit α -Naphtholblau, das in Wasser unlöslich ist. Zur Bildung solcher Farbstoffe bedarf es aber gar nicht so drastischer Oxydationsmittel wie der Hypochlorite, sondern es genügt die Oxydationswirkung des Silberbromids bei seiner Reduktion durch die Entwicklersubstanz, um diesen und zahlreiche Farbstoffe entstehen zu lassen. Der gebildete Farbstoff schlägt sich gemeinsam mit dem metallischen Silber am Bildort nieder. Das Silber kann durch Kaliumferricyanid und Natriumthiosulfat entfernt werden, und zurück bleibt das reine, leuchtende Farb-

stoffbild. Von diesen einfachen chemischen Grundlagen bis zum fertigen naturfarbigen Bild war ein weiter Weg zu gehen, dessen Bezwungung die Bewunderung der Chemiker verdient.

Dieser Überblick über die Entwicklung der photographischen Chemie nach ihrer wissenschaftlichen Seite konnte nur das Allerwichtigste behandeln. Solarisation, Regression des latenten Bildes, Keimbloßlegung, Herschel-Effekt u. ä. Sonderwirkungen sehr kurzweiliger Strahlen und vieles andere, was auch jahrzehntelang für *Lüppo-Cramer* Freuden und Sorgen gleichzeitig bedeutete, konnten auch nicht einmal andeutungsweise behandelt werden.

Aber etwas sei doch noch genannt, die Desensibilisierung. Adsorbiert man gewisse Farbstoffe am Silberhalogenidkorn, so wird die Lichtempfindlichkeit dieses u. U. stark herabgesetzt. Das schon vorhandene, durch eine vorherige Belichtung entstandene latente Bild wird nicht beeinflusst, sondern nur die Bildung eines neuen latenten Bildes erschwert. Die Abschwächung der Lichtempfindlichkeit durch Desensibilisatoren erstreckt sich nicht nur auf die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids für kurze Wellen, sondern auch auf die durch optische Sensibilisierung erreichte für längere Wellen. Dagegen ist sie ohne Einfluß auf die ganz kurzen Wellen der Röntgen- und α -Strahlen. Desensibilisatoren werden in allen Farbstoffklassen gefunden; sie können sogar chemisch sehr nahe verwandt mit guten optischen Sensibilisatoren sein, ja sie können gleichzeitig, bei genügend langer Belichtung, sogar optisch sensibilisieren. Der erst aufgefundene Desensibilisator war der Chinonimidfarbstoff, der bei der Oxydation von 2,4-Diaminophenol, also einer Entwicklersubstanz, während der Entwicklung entsteht. Man verwendet die Farbstofflösungen zur Desensibilisierung in etwas höherer Konzentration als zur Sensibilisierung; aber trotzdem handelt es sich nicht etwa um eine Filterwirkung der gleichzeitig mit angefärbten Gelatine. Es gibt nämlich auch sehr wirksame fast farblose Desensibilisatoren von Farbstoffcharakter, z. B. das Pina-Weiß. Die Deutung der Desensibilisierung ist immer noch schwierig. Das latente Bild hat an sich eine gewisse Neigung, zurückgebildet zu werden. In der Schicht anwesendes lösliches Halogenid befördert diesen Regression des latenten Bildes genannten Vorgang. Die Desensibilisierung verhält sich nun so, als ob der adsorbierte Farbstoff diese Regression begünstige, seine Wirkung aber nicht auf das schon vorhandene Bild erstreckt, sondern sich auf die Regression des unter einer neuen Belichtung sich bildenden latenten Bildes beschränke. Bei Bestrahlung einer desensibilisierten Schicht mit rotem Licht wird auch das primäre latente Bild abgeschwächt. Desensibilisierung und optische Sensibilisierung sind sicher in ihrem inneren Mechanismus nahe verwandt. *Lüppo-Cramer*, der Entdecker und unermüdliche Aufklärer der Desensibilisierung, ist geneigt, die Desensibilisierung als eine oxydierende Wirkung des Farbstoffs auf den neu gebildeten Silberkeim zu deuten. Die Desensibilisierung hat auch Eingang in die photographische Technik gefunden, um die Entwicklung bei wesentlich hellerem Licht zu ermöglichen. Manche Desensibilisatoren sind noch wirksam, wenn man sie auch erst dem Entwickler selbst zusetzt.

K. Kieser.

[A. 10.]

Der Stand der heutigen Qualitätszellstoffe*)

Von Direktor Dr. H. MÜLLER-CLEMM, Zellstofffabrik Waldhof

Viele Jahre hindurch hat die Zellstoffindustrie nach gewissen Rezepturen gearbeitet, die auf den Erkenntnissen von *Mitscherlich* aufgebaut waren, und jedes Werk stellte mehr oder weniger empirisch nach seinen eigenen Rezepten mit viel Geheimniskrämerei seinen Zellstoff her. Der Chemiker fand nur relativ langsam Eingang in diese Industrie. Das ging gut, solange der Zellstoff nur zur Papierherstellung gebraucht wurde und der Papiermacher die verschiedenen Zellstoffe für seine Zwecke ausprobierte und sich an seine alten Zellstofffabrikanten und seine ihm bekannten Sorten hielt. Eine Wandlung trat erst, und zwar ziemlich plötzlich, ein, als Industrien entstanden, die den Zellstoff chemisch weiter zu Kunstfasern, Nitrocellulose, Nitrolacken u. ä. verarbeiteten und gleichzeitig auch die Qualitätsansprüche in der Papierindustrie immer mehr anstiegen, die sich allerdings zuerst vor allem auf Farbe und Reinheit und auf die physikalischen Eigenschaften der Zellstoff-

faser bezogen. Nun griff auch in der Papierindustrie immer mehr die Forderung um sich, durch Analysenmethoden und Normen Qualitäten festzustellen und genau zu umreißen. Da die Zellstoffindustrie heute immer noch ungefähr 80% Zellstoff an die Papierindustrie und die restlichen 20% an die Kunstfaser- oder chemisch verarbeitende Industrie liefert, seien zuerst die Forderungen der Papierindustrie besprochen.

Die Entwicklung der schnellaufenden Papiermaschinen und der schnellaufenden Kalandrier brachte die Forderung einer besonderen Festigkeit der Papierfaser; ebenso verlangten die schnellaufenden Druckereimaschinen besondere Festigkeiten und schnelle Farbaufnahmen von seiten der Druckpapiere. Dabei sind für die einzelnen Arten von Druckpapier z. T. die Forderungen grundsätzlich verschieden, je nach der Leimung, der Paßfähigkeit, der Oberflächenbeschaffenheit.

Von Sackpapieren wird eine mittlere Reißlänge von mindestens 5000 m verlangt, bei welcher aber die Querreißlänge nicht unter 4000 liegen soll. Die Dehnung darf nicht unter 3% liegen; die mittlere Falzzahl, die je nach dem Verwendungszweck verschieden eingesetzt ist, muß eingehalten werden. Die Luftdurchlässigkeit muß 180–400 cm³ pro 10 cm² in 1 min sein, richtet sich aber nach den

*) Nach einem Vortrag auf der Arbeitstagung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure am 6. Dezember 1940 in München. Ausführliche Fassung vgl. Papierfabrikant 38, 309 [1940].