

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	1	Verenigingsnieuws	14
Dr. E. W. Hellendoorn, De bereiding van modern fotografisch materiaal.		Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Secties.	
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	13	Mededelingen van verwante Verenigingen.	15
Korte economische berichten.	13	Mededelingen van verschillende aard.	15
Personalia.	13	Aangeboden betrekkingen.	16
		Verzoek van de Redactiecommissie aan de schrijvers.	16
		Agenda van vergaderingen.	16

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*De bereiding van modern fotografisch materiaal^{*)}

door E. W. Hellendoorn.

771.5

Een overzicht wordt gegeven van de verschillende factoren, die bij de bereiding van modern fotografisch negatiefmateriaal een rol spelen. Aan de hand van een voorbeeld wordt de receptuur behandeld met de verschillende variatiemogelijkheden. Vervolgens wordt de ontwikkeling van de chemie der sensibilisatoren geschetst; aan de hand van enkele voorbeelden wordt het verband aangegeven tussen structuur en sensibilisatie. In het kort wordt verder de supersensibilisatie besproken, de sensibilisatie met goudzouten en de stabilisatie. Wat uitvoeriger wordt ingegaan op de fotografisch actieve lichamen in de gelatine.

1. Inleiding.

Wanneer wij spreken over modern fotografisch materiaal dan verstaan wij daar stilzwijgend onder het moderne zeer gevoelige negatiefmateriaal. De minder spectaculaire resultaten, die zijn bereikt met positiefmateriaal zullen wij hier niet bespreken. Evenmin zullen wij het hier hebben over röntgen- en „nuclear track“-emulsies.

De vooruitgang van het fotografische negatiefmateriaal spreekt het meest in de toeneming van de gevoeligheid. Het is daarbij mogelijk gebleken die hoge gevoeligheden te bereiken met een relatief zeer fijne korrel en een goede houdbaarheid van de emulsie. De kléurgevoeligheid in het geel-groen is niet alleen belangrijk groter geworden dan de eigen gevoeligheid van het broomzilver, ook de sensibilisatie naar de langere golflengten gaat met een grote gevoeligheidsverhoging gepaard.

Deze vorderingen dankt de emulsiebereiding niet zozeer aan een verbeterde receptuur. De principes der bereiding waren reeds bij de eeuwwisseling bekend¹⁾.

De grote vooruitgang in het negatiefmateriaal in de

afgelopen 25 jaren, danken wij dan ook in hoofdzaak aan:

De buitengewone vlucht, die de chemie der kleursensibilisatoren heeft genomen, waardoor de gevoeligheid in het sensibilisatiegebied enige malen groter kan zijn dan de eigen gevoeligheid voor de sensibilisatie.

De nog krachtiger sensibilisatie, die door de z.g. supersensibilisatie wordt verkregen.

De sensibilisatie met goudzouten, die de gevoeligheid tot het drie- tot viervoudige heeft doen toenemen.

Het vinden van stabilisatoren, die de emulsie met opgedreven gevoeligheid helder en houdbaar maken.

De verbeterde gelatine, waardoor tot hogere gevoeligheden kan worden gerijpt.

2. Overzicht van de bereiding van de emulsie.

In algemene trekken heeft de bereiding als volgt plaats;

In het donker wordt een AgNO_3 -oplossing gegoten in een warme oplossing van een halogeenzout in overmaat, die tevens wat gelatine bevat. Deze gelatine zorgt er voor, dat het gevormde halogeenzilver niet als een kaasachtige massa precipiteert, maar direct na de vorming kolloïddispers verdeeld is. De overmaat halogeenzout maakt, dat het halogeenzilver beter op-

^{*)} Naar een voordracht, gehouden te Delft voor de Nederlandse Vereniging voor Fotografie en Fotochemie op 5 Juni 1953.

losbaar is, waardoor in deze warme oplossing de grotere korrels groeien ten koste van de kleinere korrels. Tijdens deze z.g. eerste rijping heeft dus een geleidelijke vergroving van de gemiddelde korrelgrootte plaats (principe van de Ostwald-rijping). Hiermede gaat een verhoging van de gevoeligheid gepaard:

Met deze rijping gaat men niet ongelimiteerd door, maar eindigt haar door de emulsie door afkoelen te gelatineren. De opgesteven emulsie wordt nu in kleine stukjes verdeeld, „Nudeln“ geheten en daarna met stromend water uitgetrokken, waarbij de oplosbare zouten verdwijnen. De emulsie wordt weer gesmolten en ten tweede male gerijpt, waarbij de gevoeligheid, de gradatie en de zwarting belangrijk toenemen. De eerste rijping (voorrijping) is hoofdzakelijk een fysische rijping door de toeneming van de korrelgrootte, de tweede rijping (narijping) is een chemische rijping. Door de sterk verlaagde broomionenconcentratie hebben nu de actieve verontreinigingen in de gelatine gelegenheid om met het halogeenzilver te reageren onder vorming van z.g. rijpingskiemen.

Na deze rijping is de eigenlijke emulsiebereiding afgelopen. In het geval van een negatiefemulsie wordt meestal in dit stadium de kleurensensibilisator toegevoegd. Alle emulsies krijgen nu hun toevoeging aan stabilisator, tevens wat hardingsmiddel en alcohol of een bevochtiger om het gieten op plaat, film of papier te vergemakkelijken.

3. Grondslagen van de emulsietechniek.

3.1. Recept voor een negatiefemulsie.

Als voorbeeld van een emulsie geven wij het recept van de *Agfa Kine Superpan emulsie*²⁾, een z.g. kookemulsie:

Opl. I 65—70°C	{	water	80	cm ³	Opl. II 20°C	{	water	88	cm ³
		K Br	7	g			AgNO ₃	8	g
		K I	0.4	g					
		Gelatine	0.75	g					

In het donker wordt de helft van oplossing II in 1 minuut bij oplossing I gegoten, vervolgens wordt de toevoeging van de tweede helft over een half uur verdeeld, waarna 20 g gelatine wordt toegevoegd en nog 5—20 minuten wordt doorgerijpt. Na opstijven wordt uitgewassen tot een bepaalde weerstand, daarna 60 minuten nagerijpt bij 50° C.

3.2. Invloed van KI.

Wij zien allereerst, dat in het recept naast het bromide wat KI voorkomt. In negatiefemulsies blijkt AgBr met ca. 3 molprocent AgI een wat grotere gevoeligheid te geven, of, wat op hetzelfde neerkomt, een wat meer heldere emulsie.

3.3. Hoeveelheid gelatine.

Verder zien wij, dat in het eerste stadium van de bereiding, bij het mengen, maar heel weinig gelatine aanwezig is. Dit is steeds het geval bij een recept voor een negatiefemulsie. Een grote hoeveelheid gelatine remt de Ostwaldrijping en daarmee de gevoeligheid.

De invloed van de hoeveelheid gelatine tijdens het precipiteren op de korrelgrootte zien wij in figuur 1³⁾.

De rest van de gelatine wordt pas aan het eind van het voorrijpen, of een deel ook nog pas tijdens het narijpen, toegevoegd. Deze gelatine heeft bovendien minder van de warmtebehandeling te lijden gehad.

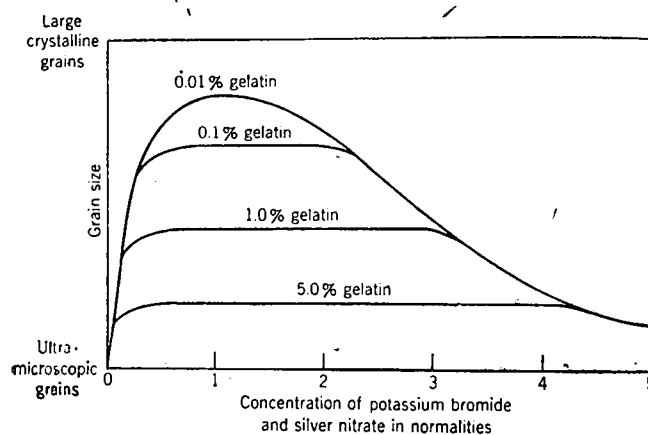


Fig. 1. Curven, die het verband aangeven tussen korrelgrootte en gelatineconcentratie bij gevarieerde zilvernitraat- en kaliumbromideconcentraties tijdens het mengen. (Trivelli & Sheppard).

3.4. Ostwaldrijping⁴⁾.

Bij de Ostwaldrijping groeien de grotere korrels ten koste van de kleinere door een verschil in oplosbaarheid. De kleine deeltjes bezitten per massa-eenheid een grotere oppervlakte-energie dan de grotere. Doordat dan de totale oppervlakte-energie kleiner kan worden, zullen de kleine deeltjes oplossen en het materiaal zal op de grote neerslaan.

Dat een overmaat broomionen de oplosbaarheid van zilverbromide kan verhogen lijkt volkomen in strijd met het principe van het oplosbaarheidsproduct. De zilverionenconcentratie neemt bij toenemende broomionenconcentratie inderdaad af volgens het principe van het oplosbaarheidsproduct. De totale oplosbaarheid van het broomzilver vertoont evenwel een meer gecompliceerd gedrag. Bij zeer geringe broomionenconcentraties neemt de totale oplosbaarheid van zilverbromide af bij toenemende broomionenconcentratie, maar een minimum in de oplosbaarheid wordt bereikt bij ca. 0.0002 M bromide. De oplosbaarheid neemt toe bij hogere bromideconcentraties, wordt ongeveer gelijk aan die in zuiver water bij een broomionenconcentratie van 0.05 M bij 25° C en neemt verder toe met stijgende bromideconcentratie. De oorzaak van dit gedrag ligt in de vorming van oplosbare complexe ionen als AgBr_2^- en AgBr_3^- . Bij geringe bromideconcentraties worden deze complexen niet gevormd en de oplosbaarheid neemt af volgens het effect van het oplosbaarheidsproduct. Bij hogere concentraties wordt de vorming van complexe ionen belangrijk genoeg om het effect van het afnemen van de zilverionenconcentratie te niet te doen.

Bij de praktische emulsiebereiding ligt de overmaat bromide gewoonlijk ruim in het gebied, waarbij de complexvorming optreedt, hetgeen van belang is om het rijpingsproces te versnellen.

Een verhoogde oplosbaarheid wordt in vele gevallen ook verkregen door ammoniak toe te voegen, meestal in de zilveroplossing als zilveroxyde-ammoniakoplossing. De voorrijping heeft in dit geval bij een veel lagere temperatuur plaats (ca. 40° C).

Bij doorrijpen wordt het proces van de Ostwaldrijping gevolgd door coalescentie- en rekristallisatieprocessen, die de korrelgroei bevorderen. Hiervan geeft figuur 2 een beeld.

Figuur 3 is een microfoto van de korrels van een z.g. kookemulsie.

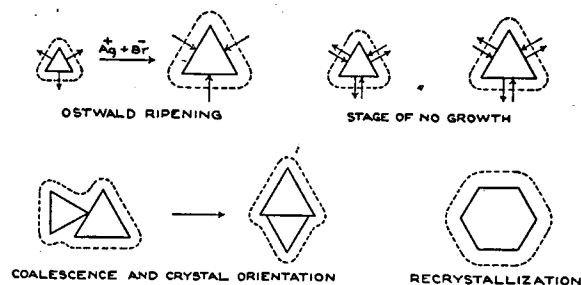


Fig. 2. Schematische weergave van de korrelgroei tijdens het voorrijpen (Sheppard & Lambert).

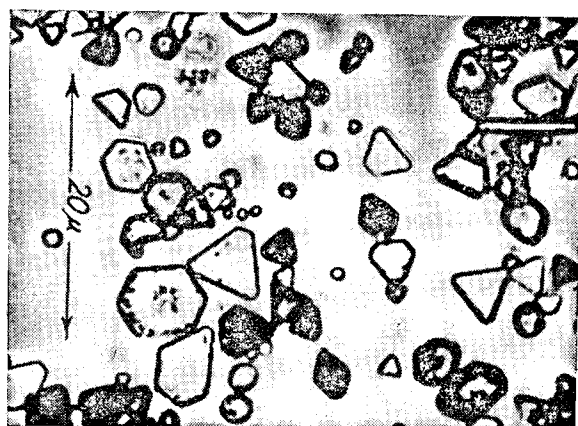


Fig. 3. Microfotografie van een verdunde neutraal gerijpte negatiefemulsie (Trivelli).

3.5. Mengsnelheid.

De snelheid, waarmee de zilveroplossing bij de halogeenzoutoplossing wordt gevoegd, is ook van zeer grote invloed op de gemiddelde korrelgrootte. Indien de zilveroplossing in één scheut bij de halogeenzoutoplossing wordt geschonken, krijgen wij een groot aantal zeer fijne korrels. Dit doen wij, wanneer het ons doel is een ongevoelige emulsie te maken met hoge dekkracht en een steile gradatie.

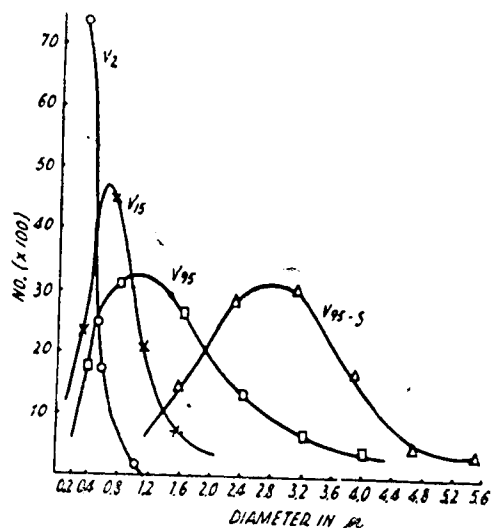


Fig. 4. Invloed van de rijpingstijd op de korrelgrootteverdeling. Emulsies, verkregen na 2, 15 en 95 min rijpen. Emulsie V_{95.5} is verkregen uit emulsie V₉₅ na verwijdering van de fijnste korrels (Meidinger). De invloed van de mengsnelheid op de korrelgrootteverdeling wordt door een gelijksoortig stel curven weergegeven.

Voor een negatiefemulsie evenwel kiezen wij een lange mengtijd, of door de zilveroplossing in een fijne straal toe te voegen, of door de menging in gedeelten te laten plaats hebben met tussenpozen van bijv. een kwartier of een half uur. Het eerst gevormde zilverbromide bevindt zich dan in een oplossing met een grote broomionenconcentratie en deze deeltjes hebben dan al een hele groeiperiode achter de rug, wanneer de volgende vorming van AgBr-deeltjes plaats heeft. Zo te werk gaande, krijgen wij een sterk uiteenlopende korrelgrootteverdeling.

Figuur 4 geeft een illustratie van het hier besprokene⁶⁾.

3.6. De narijping.

Tijdens het narijpen neemt de gevoeligheid buitengewoon toe en deze narijping wordt voor het bereiken van de hoogste gevoeligheid tot aan de sluiergrens voortgezet. De gelatine moet van zodanige hoedanigheid zijn, dat hoge gevoeligheden worden bereikt, alvorens die sluiergrens is benaderd.

4. De sensibilisatie met kleurstoffen.

4.1. De eigen gevoeligheid van het halogeenzilver⁷⁾.

In de normale toestand is de gevoeligheid van halogeenzilveremulsies naar de kant van de korte golflengten begrensd door de absorptie van de gelatine die het lichtgevoelige kristal omgeeft; deze absorptie is reeds belangrijk bij 2500 Å en deze is vrijwel totaal bij 2000 Å. In de richting van de lange golflengten wordt de grens van de gevoeligheid bijna geheel bepaald door de eigen spectrale gevoeligheid van het gebruikte halogeenzilver (of het mengsel van halogeniden), waarbij de praktische grens ligt bij ca. 5000 Å. Wij moeten daarbij wel bedenken, dat de gevoeligheid, hoewel zeer gering, zich tot in het rood uitstrekt. Wanneer wij de spectrale gevoeligheid van zilverbromide niet betrekken op de ingestraalde lichtenergie, maar op de werkelijke geabsorbeerde energie, dan is die gevoeligheid nagenoeg constant over het gehele zichtbare spectrum, om in het rood vrijwel te verdwijnen⁸⁾.

Gevoeligheid voor licht met golflengten, die langer zijn dan de praktische grens van de eigengevoeligheid

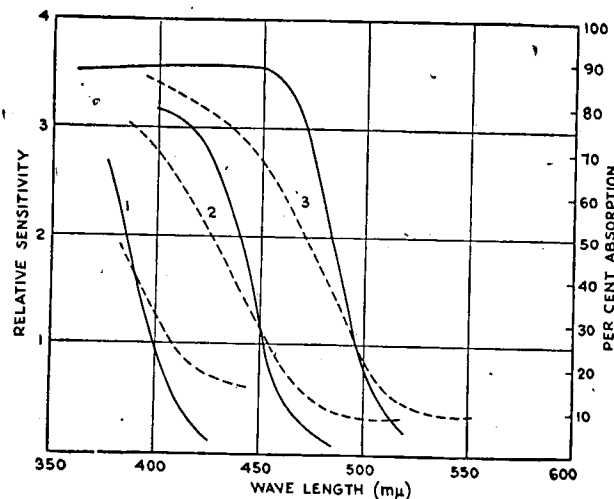


Fig. 5. Spectrale gevoeligheidscurven (—) en absorptiecurven (---) van (1) zilverchloride emulsie, (2) zuivere zilverbromide emulsie, en (3) zilverbromide emulsie met 5 1/2 mol procent zilverjodide (Mees).

van het halogeenzilver wordt verkregen door adsorptie van geschikte kleurstoffen aan het korreloppervlak van het zilverzout. De kleurstoffen worden optische sensibilisatoren, of beter kleursensibilisatoren genoemd; de zo verkregen emulsies heten orthochromatisch, wanneer zij gevoelig zijn voor het geel-groen en panchromatisch, wanneer zij gevoelig zijn tot in het rood; waarbij in alle gevallen de normale blauwgevoeligheid blijft bestaan.

4.2. Historisch overzicht ⁹⁾.

De ontdekking, dat de toevoeging van een kleurstof aan een zilverbromide emulsie daaraan een gevoeligheid verleent voor dat deel van het spectrum, dat door de kleurstof wordt geabsorbeerd, is in 1873 door Vogel gedaan. Bij het onderzoek van droge collodium-zilverbromide platen, waaraan kleurstoffen waren toegevoegd om ze tegen halo te beschermen, merkte hij op, dat ze, na belichten met het zonnenspectrum, een geringe gevoeligheid in het groen vertoonden. Hij zag in dat deze gevoeligheid voor groen zijn oorzaak vond in de aanwezigheid van een gele kleurstof. Hij kon het effect reproduceren, door een plaat te dopen in een coralline-oplossing, die groen licht absorbeert. Daarna breidde hij de proef uit, door nu ook kleurstoffen te gebruiken, die rood absorberen en onder de groene aniline kleurstoffen vond hij er enkele, die rood sterk absorbeerden, waarvan één de emulsie tot in het rood gevoelig maakte.

Vogel zag het belang van deze ontdekking duidelijk in ¹⁰⁾. Ook anderen zagen het belang er van in, hoewel eerst een aantal onderzoekers de resultaten van Vogel niet kon bevestigen.

In dezelfde tijd kwam de gelatine-zilverbromide-plaat in gebruik, maar daarmee verkreeg Vogel zulke slechte resultaten, dat hij deze platen ongeschikt achtte om te worden gesensibiliseerd. Het eerste commerciële gebruik van kleursensibilisatoren was met coralline voor voor groen gevoelige platen en chlorophyll voor voor rood gevoelige platen. Spoedig werd coralline door eosine (tetra broom fluoresceïne natrium) vervangen waarmee ook broomzilvergelatine platen konden worden gesensibiliseerd.

In 1883 onderzocht Eder systematisch de phtaleïne-kleurstoffen en vond, dat erythrosine (tetra broom fluoresceïne natrium) speciaal geschikt was als sensibilisator voor groen voor gelatine-emulsies en dat dit te verkiezen was boven eosine. Uit een onderzoek uit 1936 van 12 orthochromatische emulsies uit de handel, bleken er toen nog 6 met erythrosine gesensibiliseerd te zijn. In 1884 vond Vogel, dat het toen pas ontdekte chinolinerood als sensibilisator voor groen kon worden gebruikt in combinatie met cyanine (4.4'-cyanine) als sensibilisator voor rood ¹¹⁾. Hij verkreeg zodoende een panchromatische kleurensensibilisatie en hield zijn mengsel geheim onder de naam azaline. Hoewel hieraan nog vele fouten kleefden, heeft men het toen toch de moeite waard gevonden om langs slinkse wegen achter zijn geheim te komen.

Vele van de toen onderzochte kleurstoffen bezaten het grote nadeel, dat zij, hoewel zij de gevoeligheid uitbreidden naar langere golflengten, tevens desensibiliseerden, d.w.z. de algemene gevoeligheid verlaagden. De volgende grote stap voorwaarts danken wij aan Miethe en Traube, die in 1901 kleurstoffen synthetiseerden, speciaal bedoeld als kleurensensibilisatoren. Zij maakten homologen van cyanine en ver-

kregen o.a. blauw-rode kleurstoffen door lepidine door chinaldine te vervangen. Deze kleurstoffen waren reeds, hetgeen later bleek, o.a. door Spalteholz en door Hoogewerff & van Dorp gesynthetiseerd en door deze laatsten isocyaninen (2.4'-cyaninen) genoemd. De N-N'-dimethyl en -diathyl homologen bleken het meest bevredigend; de laatste werd aethylrood genoemd, dat een goede sensibilisator voor geelgroen was. Van toen af aan werd alle aandacht aan de cyaninen besteed, die de beste sensibilisatoren gaven. De belangrijkste vorderingen zijn verbonden aan de naam van E. König, die werkzaam was bij de kleurstoffenfabriek te Hoechst. Miethe & Traube waren niet in staat geweest om het gevoeligheidsgebied van hun isocyaninen tot in het rood uit te breiden door de complexiteit te vergroten van de aan de N gebonden alkylgroepen, maar König verkreeg het gewenste resultaat door substituenten in te voeren in de chinoline kernen, daarmee het molecuul zwaarder makend. Van de zo gesubstitueerde isocyaninen had pinaverdol een methylgroep als substituent en orthochroom twee; deze bleken goede sensibilisatoren voor groen en geel. Met pinachroom (2 aethoxygroepen) en pinachroomviolet (nog 2 dimethylaminogroepen) werd een sensibilisatie naar langere golflengten verkregen.

In 1905 verkreeg Homolka, een collega van König, een goede sensibilisator voor rood, pinacyanol, waarvan de structuur pas in 1920 door Mills & Hamer werd gegeven, die aantoonde, dat hiermede een andere groep, door hen carbocyaninen genoemd, was geboren, waarbij de kernen door de keten $=CH-CH=CH-$ is verbonden, vergeleken met de $=CH-$ band van de oudere cyaninen. Platen, die met pinacyanol in combinatie met pinachroom gesensibiliseerd waren, kwamen in 1906 als panchromatische platen in de handel, die veel gevoeliger waren dan Vogels platen. Een grote stimulans voor de bereiding van dergelijke cyaninen gaf W. König in 1921 door een nieuwe synthesemethode.

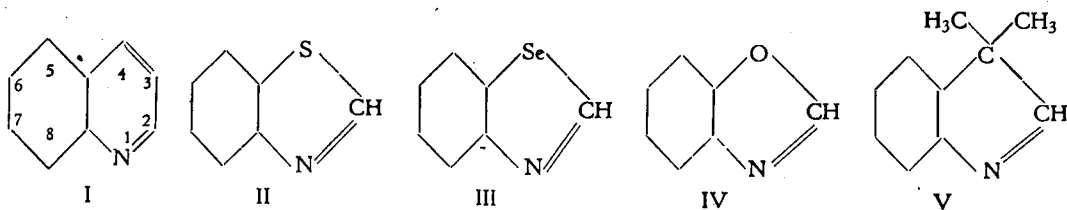
In Cambridge werd in 1914 door Sir William Pope en Mills de studie van deze kleurstoffen opgevat en werd tussen 1920 en 1928 door hen de structuur van alle cyaninen opgehelderd, waarbij de weg werd aangegeven om de verbindende keten te verlengen.

De isocyaninen van König en de kleurstoffen als pinacyanol, dicyanine en cryptocyanine zijn derivaten van chinoline; maar nu werd gevonden, dat belangrijke sensibilisatoren ook konden worden verkregen door heterocyclische kernen te gebruiken.

Miss Hamer (Ilford, 1928) gaf ook een verbeterde bereidingsmethode van de pseudocyaninen (2.2'-cyaninen), waarbij een 2-chinoline kern aan een tweede kern verbonden is, die gelijk is of heterocyclisch kan zijn. Zij substitueerde ook in de keten van thiocarbo-cyaninen en deze kleurstoffen vormden in 1929 de grondslag voor de supergesensibiliseerde panchromatische emulsies, waarbij ongekende gevoeligheden werden bereikt. Het aantal sensibilisatoren is nog belangrijk uitgebreid door de ontdekking door Kendall (Ilford) en Brooker (Kodak) van de merocyaninen in 1935.

4.3. Constitutie der cyaninen.

Zonder te willen ingaan op de bespreking van verschillende sensibilisatoren, willen wij hier wel de constitutie van de cyaninen in het algemeen behandelen ¹²⁾.

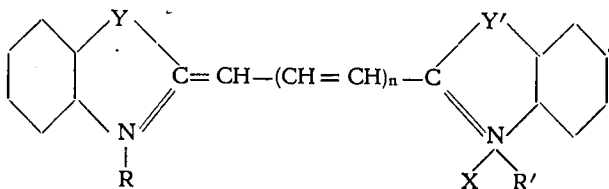


De cyaninen zijn opgebouwd uit twee gelijke of ongelijksoortige heterocyclische kernen, die door een meer of minder lange keten van methenylgroepen ($-\text{CH}=\text{CH}-$), steeds van een oneven aantal, zijn verbonden.

Van de beide cyclisch gebonden stikstofatomen is formeel de ene driewaardig, de andere vijfwaardig. Deze laatste is met een molecuul van een éénbasisch zuur onder zoutvorming verbonden. Als heterocyclische ringen (de z.g. kernen, in tegenstelling tot de keten) worden meestal gebruikt: chinoline (I), benzo-thiazol (II), benzoselenazol (III), benzoxazol (IV) en 3,3-dimethyl indolenine (V):

Daarvan worden afgeleid de chino-, thio-, seleno-, oxo- en indocyaninen.

De volgende algemene formule omvat alle tot nu toe bekende en in de toekomst bekend te worden cyaninen met bovengenoemde kernen:



$Y, Y' = -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{S}-, -\text{Se}-, -\text{O}-, =\text{C}=(\text{CH}_3)_2$.

$R, R' = \text{alkyl-, aryl- of aralkyl-groep.}$

$X = \text{eenwaardige zuurrest, meestal jodide of bromide.}$

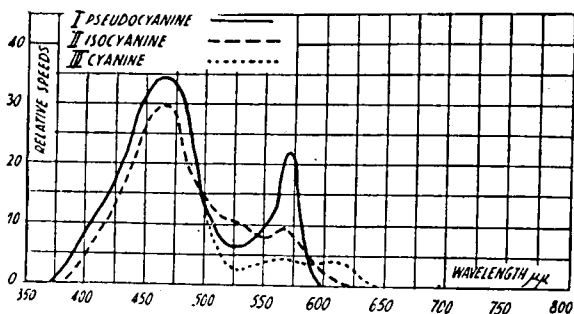
$n = 0, 1, 2, 3, \dots \text{enz.}$

De waterstof van de kernen en van de ketens kunnen naar believen gesubstitueerd zijn.

Bij de heterocyclische kernen is steeds maar één bindingsmogelijkheid aanwezig en wel aan het C-atoom, dat grenst aan het N-atoom¹³). Bij de chinoline-kern is dit anders, aangezien twee aangrijpingspunten aanwezig zijn op de plaatsen 2 en 4.

4.4. Structuur en sensibilisatie¹⁴).

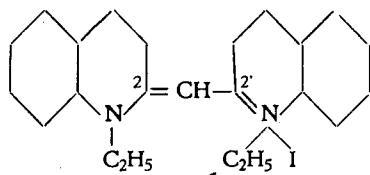
Een vergelijking van de spectrale gevoeligheidscurven (zie fig. 6A) van emulsies, die met drie isomere



A. — Pseudocyanine (I); --- Isocyanine (II); ... cyanine (III).

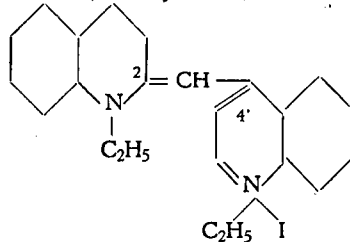
Fig. 6A. Sensibilisatiecurven van verschillende cyanine-kleurstoffen (Hamer & Bloch).

chinocyaninen zijn gesensibiliseerd, nl. een pseudocyanine I (2,2'-cyanine),



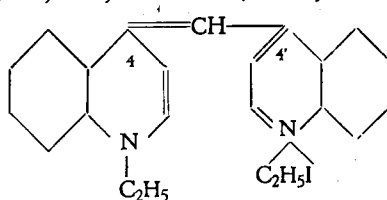
I. N,N'-diaethylpseudocyaninejodide.

een isocyanine II (2,4'-cyanine),



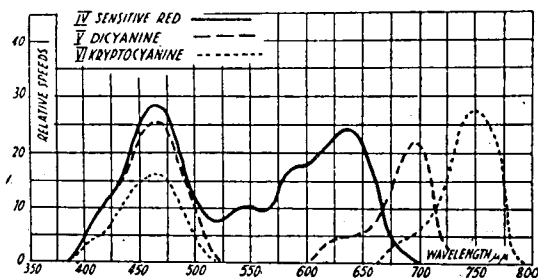
II. N,N'-diaethylisocyaninejodide.

en een eigenlijke cyanine III (4,4'-cyanine),



III. N,N'-diaethylcyaninejodide.

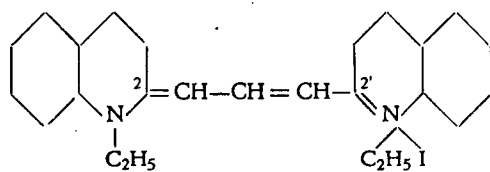
toont aan, dat de verkregen spectrale gevoeligheid zich verder in het rood uitstrekt, naarmate de N-atomen door een langere keten van koolstofatomen met geconjugeerde dubbele bindingen van elkaar zijn gescheiden.



B — Pinacyanol (IV); --- Dicyanine (V); ... Kryptocyanine (VI).

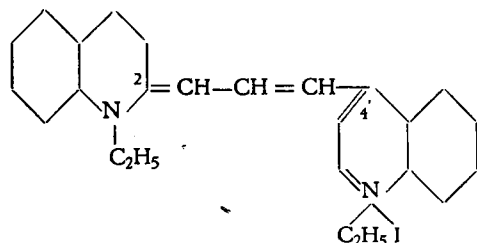
Fig. 6B. Sensibilisatiecurven van verschillende cyanine-kleurstoffen (Hamer & Bloch).

Hetzelfde verschijnsel (zie fig. 6B), maar wat meer geprononceerd, zien wij optreden bij drie isomere carbocyaninen, die van de voorgaande cyaninen alleen daarin verschillen, dat zij door drie methenylgroepen van elkaar zijn gescheiden, nl. een 2,2'-carbocyanine IV



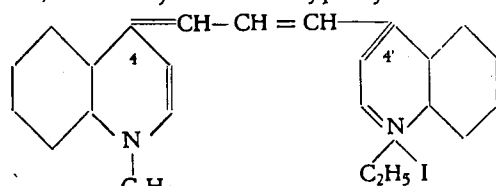
IV. N,N'-diaethyl 2,2'-carbocyaninejodide (Pinacyanol of Sensitol red).

een 2,4'-carbocyanine of dicyanine V,



V. N,N'-diaethyl 2,4'-carbocyaninejodide.

en een 4,4'-carbocyanine of cryptocyanine VI,



VI. N,N'-diaethyl 4,4'-carbocyaninejodide.

Een vergelijking van de beide figuren toont aan, dat de twee bijgekomen C-atomen het maximum in de gevoeligheid naar langere golflengten verplaatsen over een gebied van ca. 100 m μ .

Een verschuiving van dezelfde orde van grootte heeft plaats door invoering van elke nieuwe —CH=CH— groep in de keten. De meest complete serie, die bekend is om dit verschijnsel te demonstreren, is die van de thiocyaninen en symmetrische thiocarbocyaninen, te beginnen bij de echte thiocyanine A (Fig. 7) die ongekleurd is en UV absorbeert en van deze uit successievelijk opklimmend via gele en blauwe kleurstoffen; de sensibilisatie strekt zich uit tot ruim 1100 m μ .

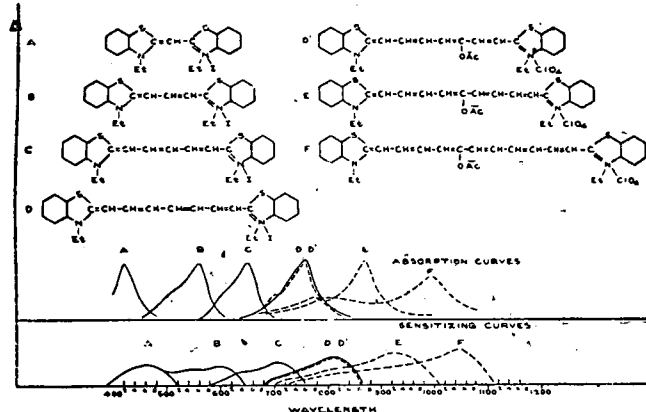
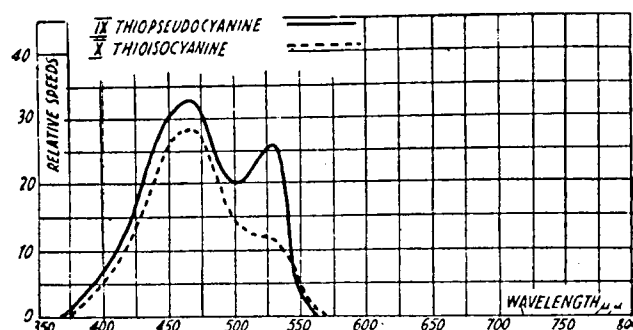


Fig. 7. Absorptiecurven (boven) en gevoeligheidscurven (onder) van symmetrische thiocarbocyaninen. De letters hebben betrekking op bovenstaande formules (Davies).

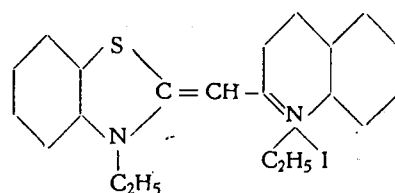
Door vervanging van Y door zwavel (Mills, Hamer, König) door seleen (Clark), door zuurstof (König) en door C(CH₃)₂ (König) wordt de absorbtie en sensibilisatie van de kleurstoffen tegenover de chinocyaninen hypsochroom, d.w.z. naar het gebied van de kortere golflengten verschoven.



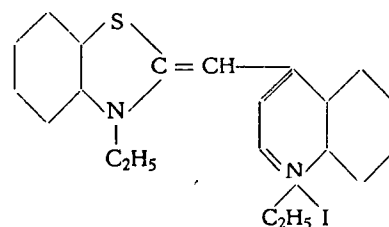
D. — Thiopseudocyanine (IX); ··· Thioisocyanine (X).

Fig. 6D. Sensibilisatiecurven van verschillende cyanine-kleurstoffen (Hamer & Bloch).

In fig. 6D zien wij de sensibilisatiecurven van twee cyaninen, waarvan alleen de kern uit de ene helft door zwavel gesubstitueerd is:



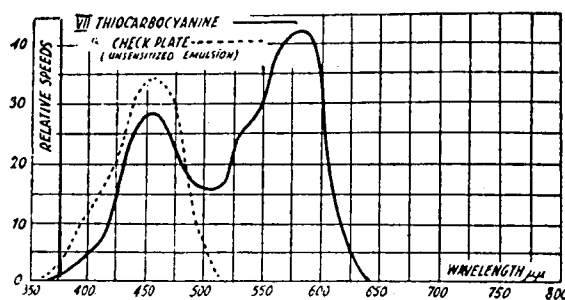
IX. N,N'-diaethylthiopseudocyaninejodide.



X. N,N'-diaethylthioisocyaninejodide.

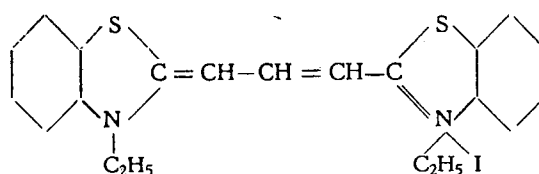
Deze curven moeten dus vergeleken worden met de curven van de chinocyaninen uit fig. 6A.

Daarnaast geven wij in de figuren 6C en 6E nog de sensibilisatiecurven van de symmetrische carbocyaninen,

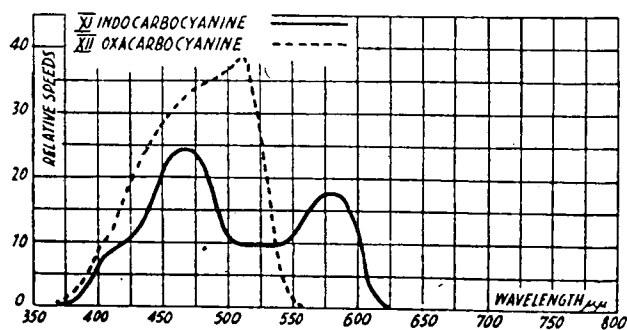


C. — Thiocarbocyanine (VII); ··· Control (non-sensitized plate).

Fig. 6C. Sensibilisatiecurven van verschillende cyanine-kleurstoffen (Hamer & Bloch).

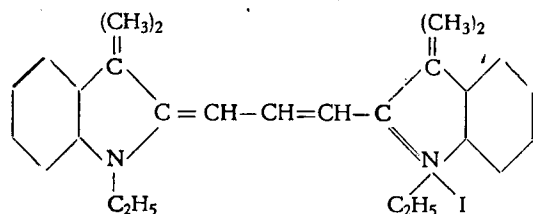


VII. N,N'-diaethylthiocarbocyaninejodide.

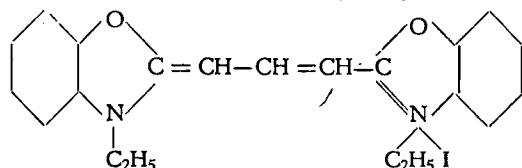


F. — Indocarbocyanine (XI); ··· Oxocarbocyanine (XII).

Fig. 6E. Sensibilisatiecurven van verschillende cyanine-kleurstoffen (Hamer & Bloch).



XI. N,N'-diaethylyndocarbocyaninejodide.



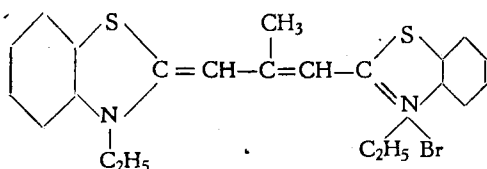
XII. N,N'-diaethyloxocarbocyaninejodide.

die wij moeten vergelijken met de curven van de chinocarbocyaninen uit Fig. 6B.

De thiocarbocyaninen bezitten een krachtige sensibilisatie in het geel. De sensibilisatie van de indo- en oxocarbocyaninen, vooral van deze laatste, liggen vlak bij het gebied van de eigengevoeligheid van het broomzilver. Deze laatste kleurstoffen kunnen o.a. gebruikt worden voor de gevoeligheidsverhoging van chloorzilverpapier voor het maken van vergrotingen.

Vooral de thio- en selenocyaninen zijn goede sensibilisatoren, die aan sensibiliserend vermogen de chinocyaninen met hetzelfde spectraalgebied belangrijk overtreffen. Het is echter niet alleen deze eigenschap, die deze kleurstoffen voor de techniek zo belangrijk heeft gemaakt, maar wel vooral het feit, dat met behulp van de thio-, seleno-, indo- en oxocyaninen heldere en beter houdbare gesensibiliseerde emulsies zijn te maken.

De laatste fundamentele ontdekking voor de verdere ontwikkeling van nieuwe cyanine sensibilisatoren werd in 1928 door Miss Hamer gedaan toen zij vaststelde, dat door substitutie van het waterstofatoom van de middelste methenylgroep van de keten door een alkylgroep het sensibiliserend vermogen in veel sterkere mate kan worden beïnvloed dan door substitutie in de kern. Een van de door haar genoemde kleurstoffen

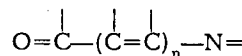


N,N'-diaethyl 8-methylthiocarbocyaninebromide.

wordt veel in de techniek toegepast¹⁵), aangezien hierbij de „Grünücke” van het niet gesubstitueerde product opgeheven is (zie Fig. 6C).

De ontwikkeling van de sensibiliseringschemie na 1930 beruiste op het gebruik maken van de mogelijkheden, die nu in principe waren gevonden.

Bij de door Kendall en Brooker ontdekte groep van de merocyaninen bestaat de auxochromophore keten niet uit twee N-atomen verbonden door een keten van C-atomen met geconjugeerde dubbele bindingen, maar uit de keten



Deze kleurstoffen zijn niet geïoniseerd en vormen krachtige sensibilisatoren voor het gebied van de kortere golflengten. De derde mogelijkheid, twee zuurstofatomen verbonden door een keten van geconjugeerde dubbele bindingen, komt voor bij de phtaleinen, die matige sensibilisatoren vormen.

4.5. Invloed van de kleurstofconcentratie.

In alcoholische of in verdunde waterige oplossing vormen de cyaninekleurstoffen ware oplossingen. Bij vergroting van de kleurstofconcentratie in waterige

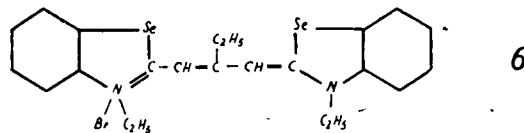
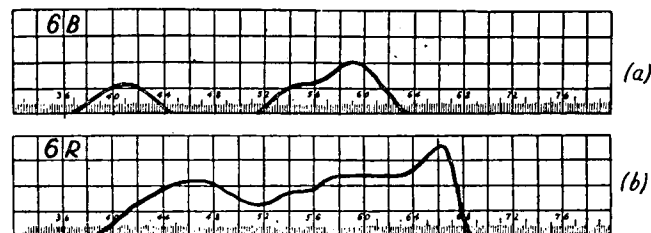


Fig. 8. De invloed van de kleurstofconcentratie op de kleurgevoeligheid.

- (a) Geringe concentratie, drie maxima met een geleidelijke afneming tot 620 mμ.
(b) Grotere concentratie, vier maxima, gevoeligheid sterk afnemend bij 680 mμ.

(Schwarz).

oplossing, geven dezelfde cyaninen een ander absorptiespectrum, hetgeen een gevolg is van het feit, dat de kleurstof niet meer molecuuldispers, maar in geaggregeerde toestand voorkomt. Een emulsie kan ook een sterk naar het rood uitgebreide sensibiliseringsgebied geven, dat plotseling afbreekt na een duidelijk uitgesproken maximum, wanneer de kleurstof in wat grotere concentratie gekozen wordt (sensibilisatie volgens de eerste of de twee soort, Schwarz, 1939)¹⁶).

4.6. Hypersensibilisatie.

Wassen van de gegoten emulsie kan deze verhoogde sensibilisatie eveneens teweeg brengen. Wij zijn daarmee gekomen op het gebied, dat hypersensibilisatie van de emulsie wordt genoemd. De verhoogde gevoeligheid wordt veroorzaakt door de verwijdering van de overmaat broomionen uit de emulsie, die voor het grootste deel aan het korreloppervlak geadsorbeerd zijn en de photolyse tegenwerken. Deze verwijdering kan in de vloeibare emulsie voor het gieten

plaats hebben door sporen zilverzouten al of niet in combinatie met ammoniak toe te voegen. Een verhoging van de alcaliteit werkt in dezelfde zin. De emulsies, die op deze wijze zijn behandeld, hebben een verminderde houdbaarheid.

De I.G. Farbenindustrie heeft in de jaren 1928—1932 een hypergesensibiliseerde film in de handel gebracht onder de naam van Agfa Superpan.

4.7. Supersensibilisatie.

Een zeer grote rol in de techniek speelt de supersensibilisatie. Bloch en Renwick (Ilford) vonden in 1920, dat de gevoeligheid over het gehele gebied van een met kleurstof gesensibiliseerde emulsie verhoogd kon worden door toevoeging van auramine, een gele kleurstof, die voor zich vrijwel inert is als sensibilisator. Later ontdekte Mees (1932), dat de sensibilisatie van enkele carbocyaninen in een bepaald spectraal gebied buitengewoon versterkt kan worden door toevoeging van een andere kleurstof, die zelf geen sensibilisator behoeft te zijn. Zijn resultaten zijn de aanleiding geworden voor een menigte octrooien. Al die toevoegingen vergemakkelijken de sensibilisatie van de tweede soort; bovendien zijn deze emulsies helder en goed houdbaar.

4.9. Indeling van de gesensibiliseerde emulsies.

De curven uit bijgaande figuur 9 geven de grenzen van de sensibilisatie aan, opgenomen met gloeilicht, voor verschillende typen gesensibiliseerde emulsies.

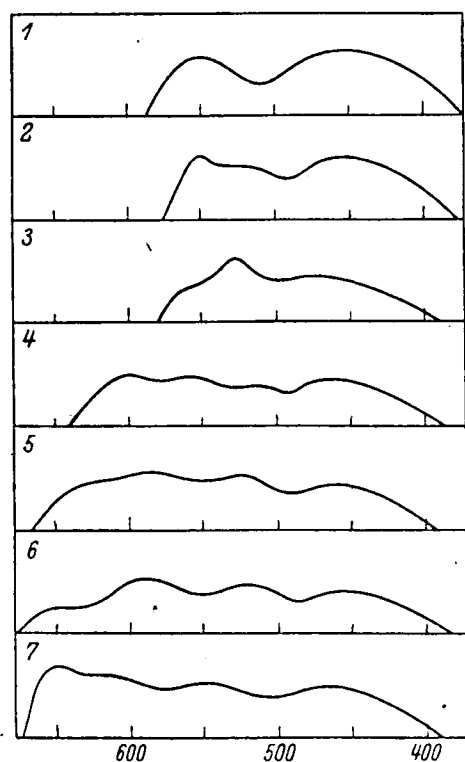


Fig. 9. Typische sensibilisatiecurven van fotografisch negatiefmateriaal.

1—3 stellen orthochromatische emulsies voor.

1 is een oud type van een met erythrosine gesensibiliseerde emulsie; uit 2 en 3 kan men zien, dat men de z.g. „Grünlucke” heeft proberen op te heffen en de voorkeur aan die kleurstoffen heeft gegeven, die

zo krachtig mogelijk in het groen en het geel sensibiliseren.

4, 5 en 6 zijn vertegenwoordigers van de z.g. orthopanchromatische emulsies waarbij de roodgevoeligheid niet tot het uiterste is opgedreven. De gevoeligheid strekt zich bij deze typen uit tot ca. 650 mμ, maar dringt zich in het rood niet zo sterk op door het vrij vlakke verloop van de curve in dat gebied.

7 stelt een superpanchromatische emulsie voor, die in het rood zeer krachtig sensibiliseert met een sterke begrenzings.

Het aandeel in de totale gevoeligheid, dat afkomstig is van de sensibilisatie, bedraagt bij moderne orthochromatische emulsies gemiddeld 30—35 %, bij de orthopanchromatische emulsies 50—60 % en bij de sterkst gesensibiliseerde superpanchromatische emulsies tot 80 % toe.

5. De sensibilisatie met goudzouten.

Vele jaren lang hebben onderzoekers getracht om de gevoeligheid van fotografische emulsies te verhogen door bij de bereiding aan de emulsie colloïdaal zilver, zilver sulfide, goud of platina toe te voegen. Men hoopte daarbij, dat deze partikeltjes nieuwe gevoeligheidscentra zouden geven, of de reeds aanwezige kiemen zouden vergroten. Deze proeven hebben nooit tot enig resultaat geleid.

In 1936 heeft Koslowsky bij de Agfa waargenomen, dat een permanente gevoeligheidsverhoging van twee- tot driemaal kon worden verkregen door aan de emulsie (het best bij de z.g. kookemulsie zonder ammoniak) tijdens het narijpen of vlak voor het gieten een aurothiocynaat complex $\text{NH}_4\text{Au}(\text{SCN})_2$ toe te voegen. Koslowsky verklaart deze sensibilisatie daardoor, dat de overmaat thiocynaat de halogeenzilverkorrel oppervlakkig oplost, waardoor kiemen worden blootgelegd, die dan gedeeltelijk door goud worden vervangen¹⁷⁾.

Deze sensibilisatiemethode werd direct toegepast bij de emulsies van de Agfa en van de Agfa Ansco Corp. Zonder dat door Agfa octrooien waren aangevraagd, paste Kodak de methode sinds 1938 toe, nadat zij in de verbeterde Agfa-emulsies sporen goud hadden kunnen aantonen. Nadat de methode in 1945/46 openbaar was geworden door de publicaties van de geallieerde onderzoekings-teams, wordt zij vrijwel algemeen toegepast. Het is niet te veel gezegd, dat de grote vooruitgang bij de bereiding van fotografisch negatief-materiaal in de laatste 15 jaren grotendeels te danken is aan het gebruik van bepaalde complexe aurozouten als sensibilisator. Daarmee werd het mogelijk de gevoeligheid te verviervoudigen of om fijnkorrelige emulsies te maken met een gevoeligheid, die tot die tijd bij die korrelgrootte voor onmogelijk werd gehouden.

6. De stabilisatie van de emulsie.

Bij het bewaren van een gevoelige emulsie treedt na ontwikkeling sluier op, ook op die delen, die geen lichtindruk hebben ontvangen. De gevoeligheid, de kleurgevoeligheid en de gradatie nemen tijdens het bewaren meestal langzaam af. Om de conservering te bevorderen wordt aan de emulsie wat bromide toegevoegd. Voor een goede houdbaarheid mag de zilverionenconcentratie 0.5×10^{-8} niet te boven gaan, hetgeen neerkomt op een toevoeging van 2.5 mol KBr

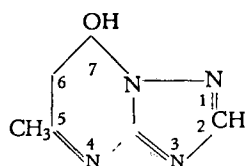
op 1000 mol AgBr. Deze concentratie mag evenwel ook niet lager worden dan 0.8×10^{-9} , d.w.z. 10 mol. KBr op 1000 mol. AgBr, want dan begint de gevoeligheid belangrijk af te nemen, zonder dat de houdbaarheid verder verbetert. De stabilisering, die verkregen wordt enkel door regeling van de zilverionenconcentratie, is echter volkomen onvoldoende voor zeer gevoelige emulsies¹⁸⁾.

Nadat Sheppard in 1925 had gevonden, dat bepaalde zwavelhoudende verontreinigingen in de gelatine verantwoordelijk zijn voor de gevoeligheid van de gelatine, heeft men allereerst allerhande organische zwavelverbindingen op hun fotografische werkzaamheid onderzocht. Daarbij bleek het reeds aan Sheppard zelf, dat bijv. de thioaniliden een conserverende werking uitoefenen.

Nadien zijn tientallen octrooien verschenen over de conserverende werking van organische verbindingen, die stammen uit totaal verschillende gebieden der organische chemie. Twee stoffen, die een ruimere bekendheid hebben gekregen, omdat zij toepassing hebben gevonden als sluierwerende stof in de ontwikkelaar, zijn 6-nitrobenzimidazol en benzotriazol.

Al deze stoffen hebben echter meer of minder de eigenschap om de helderheid ten koste van de gevoeligheid, van de gradatie of van de sensibilisatie, op peil te houden.

Door Birr werd in 1935 bij de Agfa de bijzondere werkzaamheid van de aza-indolazinen ontdekt en praktisch toegepast¹⁹⁾. Er werden toen in deze groep van verbindingen voor de eerste keer stoffen gevonden met het vermogen om de fotografische emulsie vergaand te stabiliseren zonder daarbij de bovengenoemde ongewenste eigenschappen te tonen. De betekenis van deze lichamen was des te groter, aangezien kort daarop de ontdekking en praktische toepassing van de sensibilisatie met goud en het Agfa-colorproces belangrijk hogere eisen aan de houdbaarheid van de emulsies stelden. Om de vondst geheim te houden is deze klasse van verbindingen niet geöctrooieerd. Later werd uit prioriteitsoverwegingen in Duitsland wel octrooi aangevraagd, maar de aanvraag werd voor de openbaarmaking weer ingetrokken. Een geschikte stof kwam tijdens de oorlog in handen van de Amerikanen, toen de Agfa Ansco (U.S.A.) tijdelijk werd overgenomen. Na 1945 kwam deze stof onder aller ogen²⁰⁾.



5-methyl-7-oxy-1,3,4-triazaindolazine.

Ook de algemene bereidingsmethoden zijn nu door Birr gepubliceerd.

7. Fotografische Gelatine.

7.1. De technologie van de gelatinebereiding.

Als grondstoffen voor de gelatinebereiding doen zowel de beenderen als huiden dienst.

Het eiwitmateriaal uit de beenderen (osseïne) en uit de huiden (collageen) wordt aan een langdurige behandeling met kalkmelk onderworpen. Dit natieve eiwit kunnen wij ons denken een netstructuur te be-

zitten. Tijdens de kalkbehandeling wordt niet-collageen eiwit (albuminen, keratine, mucine, elastine) opgelost, dat als z.g. kitsubstantie in het materiaal aanwezig is. Tevens nemen wij aan, dat in het collageen zelf dwarsverbindingen (o.a. cystinebindingen) tussen ketenmoleculen worden verbroken, waardoor deze lange moleculen als gelatine in oplossing kunnen gaan en daarbij hun gestrekte gedaante verliezen. De duur van deze kalkbehandeling wordt zodanig gekozen, dat het materiaal daarna in heet water in oplossing gaat; een te lange behandeling heeft verlies aan eiwit ten gevolge, doordat nu ook te veel hydrolyse van peptidebindingen plaats heeft, m.a.w. degradatie van de ketenmoleculen van de lengterichting.

Na de kalkbehandeling wordt het materiaal zo goed mogelijk kalk-vrij gewassen en wordt met wat zuur de chemisch gebonden kalk opgelost. De gelatine wordt uit het zwak zure materiaal met water in verschillende aftreksels opgelost, waarbij de eerste aftreksels de beste gelatine geven, zowel uit fysisch als uit fotografisch oogpunt.

7.2. Fotografische gelatine.

Nadat Maddox in 1871 gelatine als bindmiddel bij het maken van fotografische emulsies had geïntroduceerd, heeft gelatine zijn belangrijke positie bij de emulsiebereiding behouden. Het is tot nu toe alleen met gelatine mogelijk gebleken door middel van de rijping van de emulsie de gevoeligheid op te voeren tot een waarde, die vele malen hoger ligt dan die vlak na het mengen.

Wanneer gesproken wordt over fotografische gelatine dan is dat geen gelatine waarvan de fotografische eigenschappen geheel vast staan. De fotografische eigenschappen van de gelatines lopen zo uiteen, dat voor zeer gevoelige negatiefemulsies alleen gelatines met bepaalde eigenschappen gebruikt kunnen worden, voor positiefemulsies weer andere gelatines met andere eigenschappen. Omgekeerd tracht de gelatinefabrikant die differentiëring juist zo sterk mogelijk door te voeren om gelatinesoorten te verkrijgen, die optimale resultaten geven in een recept voor een bepaald emulsietype. Deze differentiëring in fotografische eigenschappen van de gelatine is een gevolg daarvan, dat niet de zuivere gelatinemoleculen (het glutine) deze eigenschappen bepalen, maar de degradatie- en oxydatieproducten van de in het collageen aanwezige niet-collagene bestanddelen, die tijdens het bereidingsproces, vooral tijdens de kalkbehandeling, ontstaan.

Tegenwoordig onderscheiden wij daarin *rijpingsversnellers en rijpingsvertragers en contrastvormers*.

De aanwezigheid van de eerste twee soorten verontreinigingen staat nu wel vast; of de contrastlichamen hun werking ontleen aan de wisselwerking van de twee eerstgenoemden, of een eigen werkzaamheid bezitten, is nu nog niet geheel te overzien.

7.3. Onderzoekingen van Sheppard²¹⁾.

Gedurende de periode van 1920—1925 raakten de fotografische chemici er van overtuigd, dat er in z.g. „goede” gelatine één of meer sensibiliserende stoffen moesten zitten, die de gevoeligheid van de zilverbromidekorrel belangrijk konden beïnvloeden.

In 1925 verscheen er een publicatie van Sheppard²²⁾, waarin hij de isolatie beschreef van zwavel bevattende

sensibilisatoren, die als natuurlijke verontreiniging in sommige gelatines zouden voorkomen.

Als actief bestanddeel vond hij allylmosterdolie (allylthiocyanaat of thiocarbimide). Onder invloed van ammoniak of vrije aminogroepen uit de gelatine zou dit tijdens de emulsiebereiding thiocarbamide (allylthioureum of thiosinamine) geven, dat met het zilverbromide zou reageren onder vorming van zilver-sulfide.

Door Sheppard's werk is definitief het belang aange-toond van zwavel bevattende verontreinigingen in de gelatine, die tijdens het maken van de emulsie Ag_2S geven op het oppervlak van de halogeenzilverkorrel. Het gaat er dus niet om of de gelatine veel of weinig zwavel bevat, maar om de z.g. labiele zwavel, dat is dat deel van de aanwezige zwavel, dat onder de voorwaarden van de emulsiebereiding met het halogeenzilver reageert onder Ag_2S -vorming. Zwavel als sulfide-ion in de gelatine geeft aanleiding tot de vorming van z.g. geelsluis in positiefemulsies. Een te veel aan sensibilisator geeft normale ontwikkelsluis. Cystine- of cysteine-zwavel zal onder de normale emulsievoorwaarden wel geen Ag_2S geven, aangezien een sterk reductiemiddel als een stanniet-oplossing nodig is om het met Ag-ionen te laten reageren tot de vorming van Ag_2S . Daarnaast bestaat de labiele zwavel in verschillende vormen, enkele daarvan verhogen de gevoeligheid, anderen daarentegen geven aanleiding tot de vorming van chemische sluis.

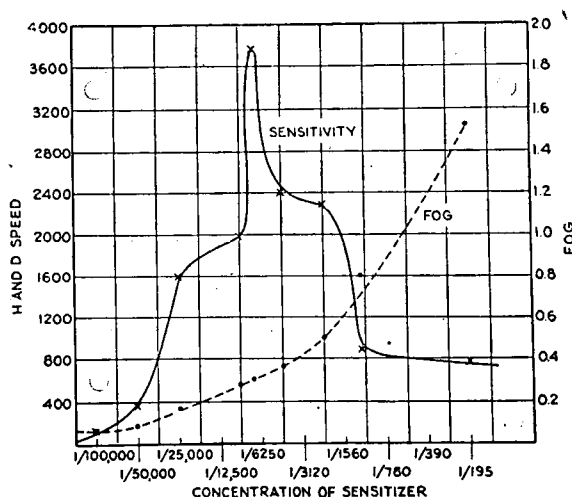


Fig. 10. Gevoeligheid en sluis in afhankelijkheid van de concentratie aan zwavelsensibilisator (Sheppard).

Octrooien zijn genomen op allerlei verbindingen, waarbij de zwavel in dubbel gebonden vorm voorkomt, o.a. ook thiosulfaat, waarop toen niet de aandacht is gevallen.

De werkzaamheid van deze stoffen zou dus daarmee verklaard zijn, dat zij, gebruikt in minimale hoeveelheden, langzaam met het broomzilver ultramicroscopische rijpingskiemen van Ag_2S vormen, op welke plaats zich bij het belichten de kiemen vormen, die de korrel ontwikkelbaar maken.

7.4. Het werk van A. Steigmann over fotografische gelatine.

Steigmann wees er in die jaren op, dat al deze onderzoeken over de invloed van genoemde toevoegingen het probleem van de fotografische gelatine in het geheel niet tot een oplossing brachten. Nadat

men in navolging van Sheppard begonnen was om bij verschillende soorten gelatine de sensibilisatoren volkomen te verwijderen (bijv. door oxydatie, z.g. „inertisatie” volgens Sheppard) bleek het, dat er buitengewoon grote verschillen in rijpingsvermogen resulteerden. Daarmee was zonneklaar bewezen, dat naast de zuivere glutine en naast de zwavelsensibilisatoren in de gelatine nog stoffen voorkomen, die voor het fotografische gedrag van de gelatine van de grootste invloed zijn.

In 1927 beschrijft hij²³⁾ hoe bij een chloorbroomzilveremulsie kunstmatig toegevoegd serumalbumine, vooral bij toevoeging voor het mengen, dus voor de Ostwaldrijping, sterk desensibiliseert en de gradatie vervlakt, waarbij dit, blijkbaar door sterke adsorptie en beschermende werking, de rijping tegengaat. Intacte aminozuren als cystine en tyrosine desensibiliseerden eveneens, de eerste heel sterk, vooral wanneer het als boven voor de Ostwaldrijping aanwezig was. Zo komt hij tot de definitie van de z.g. „Hemmungskörper” in de gelatine, waaronder hij eiwitachtige stoffen verstaat, die de Ostwaldrijping van het halogeenzilver tegengaan en ook bij bepaalde reductieprocessen (reductie van goud- en zilverzouten) de vorming van reductiekiemen. De natuurlijke „Hemmungskörper” zouden volgens hem in nauw verband staan tot de modellichamen cystine, ei-albumine, keratosen, keratinaten enz.

7.5 De remlichamen uit de gelatine²⁴⁾.

Zij zijn aan te tonen, doordat zij de toeneming van de troebeling van een met beendergelatine gemaakte zilverarme emulsie (van chloorzilver, broomzilver of calomel) gedurende het rijpen vertragen. Bepaalde soorten beendergelatine bevatten nl. weinig remlichamen. De troebelingstoename van een met beendergelatine aangemaakte en bij een hoge temperatuur gedurende lange tijd gerijpte emulsie is des te geringer, naarmate wij aan de gelatine of de daarmee aangemaakte emulsie meer natuurlijke remlichamen hebben toegevoegd. De eenvoudigste manier om remlichamen toe te voegen, bestaat daarin om aan de beendergelatine 10—115 % van een sterk geremde huidgelatine toe te voegen. In de praktijk vinden alle graden van remming van de gelatine toepassing, zowel de extreem remlichamen-, arme beender-, als ook de extreem geremde huidgelatine. Zeer veel soorten fotografische gelatine kunnen door mengen van zulke extreme typen verkregen worden.

I.h.a. zijn de uit de huiden en uit huidafval van jonge dieren, voornamelijk de uit afval van de haar dragende epidermrijke lederhuid verkregen gelatines, rijker aan remlichamen dan gelatines uit huidafval van oudere dieren en split (corium). Het armst aan remlichamen zijn gewoonlijk de beendergelatines; evenwel bestaan er tussen de gelatines uit verschillende beendermateriaal grote verschillen, zodat er een geleidelijke overgang bestaat naar de matig geremde huidgelatines.

Men is ook in staat om de remlichamen door adsorptie af te zonderen. Een gering deel van de remlichamen (het gaat hierbij waarschijnlijk om de sterk afgebroken producten) laat zich door uitwassen van de gelatine met koud water verwijderen; het grootste deel is echter niet uitwasbaar.

Over de chemische natuur van de natuurlijke rem-

lichamen is nog heel weinig bekend, maar het is niet onwaarschijnlijk om de remlichamen uit de gelatine, tenminste voor het overgrote deel, voor globulinen aan te zien.

De chemische bestudering van de remlichamen wordt vooral daardoor bemoeilijkt, omdat ze zich ook fysisch niet eender gedragen. Dit is duidelijk, wanneer wij bedenken, dat de remlichamen behoren tot de hoogmoleculaire afbraakproducten van zwavel bevattende eiwitten, waarbij de mogelijkheid bestaat, dat ze geheel of gedeeltelijk hun cystinecomponenten verloren hebben. Daarbij oefenen de niet in koud water oplosbare remlichamen de sterkste werking uit op de Ostwaldrijping.

7.6 Gradatielichamen.

De in koud water oplosbare eiwit-afbraakproducten bezitten een tussenpositie tussen eigenlijke hoogmoleculaire remlichamen en de rijpingsversnellers. Deze tussenproducten oefenen eveneens een remming uit op de Ostwaldrijping en op de rijpingskiemvorming, die zich fotografisch uit in een ongevoeliger emulsie; echter hebben deze lichamen de eigenschap om een grote zwarting te geven, zodat de gradatie krachtig wordt. Deze lichamen worden door *Steigmann* daarom gradatielichamen genoemd. Deze lichamen schijnen zeer rijk aan cystine te zijn en gedragen zich in menig opzicht als synthetische condensatieproducten van cystine met aldehyden. Ze zijn gemakkelijk uit gebruikte kalkbaden af te zonderen. In zeer geringe dosering kunnen deze gradatiegevende lichamen, vooral wanneer zij bij inerte gelatine worden gevoegd, als rijpingslichamen werken. In grotere hoeveelheden geven ze bij voortgezet rijpen een sterke teruggang van de gevoeligheid.

7.7. Rijpingslichamen.

Over de natuurlijke rijpingslichamen huldigt *Steigmann* ook een andere opvatting dan *Sheppard*²⁵⁾. Deze laatste nam aan, dat allylmosterdolie, resp. thiosinamine, de natuurlijke sensibilisator uit de gelatine was. Het thiosinamine bleek echter de natuurlijke sensibilisatoren niet te kunnen vervangen. De eerste pogingen van *Steigmann* om het probleem van de fotografisch actieve onzuiverheden van de gelatine op te lossen, waren zuiver hypothetisch. Hij beschouwde de cystine als de bron van alle sulfurerende sensibilisatoren en ook als bestanddeel van alle andere actieve onzuiverheden (pro-remlichamen, resp. remlichamen zelf). Zonder twijfel is cystine de voornaamste zwavel bevattende bouwsteen van de albuminoiden (skleroproteïnen) en i.h.b. van het keratine. Het is echter niet direct duidelijk hoe cystine tot de vorming van sensibilisatoren aanleiding kan geven. Indien men gist, ovalbumine, bloedalumine, cystine, osseïne, huidafval of veren aan een kalkmelk-behandeling onderwerpt, verkrijgt men steeds sulfiden en polysulfiden. Zo'n kalkbehandeling is, zoals wij zagen, een steeds voorkomend proces bij de gelatinebereiding. Maar de polysulfiden zijn geen sensibilisatoren; zij doen slechts sluier ontstaan en gedragen zich helemaal niet als z.g. „natuurlijke” sensibilisatoren. Een eenvoudige overweging doet daarbij echter zien, dat bij dergelijke proeven niet voldoende aandacht is besteed aan de factoren concentratie en tijd. De kalkbehandeling van gelatine is van zeer lange duur en de

concentratie aan polysulfide in een gebruikt kalkbad is zeer gering. Het is bekend, dat verdunde oplossingen van sulfiden in contact met de zuurstof uit de lucht snel geoxydeerd worden, waarbij thiosulfaat, ev. polythionaten ontstaan. *Ammonium thiosulfaat* wordt daarom aangezien als de meest waarschijnlijke „natuurlijke” sensibilisator uit de gelatine en deze hypothese is daarna door fotografische proeven bevestigd. De thiosulfaten hebben zich doen kennen als universele sensibilisatoren, die zich, evenals de natuurlijke sensibilisatoren, evengoed gedragen in alcalische emulsies als in zwak zure negatief-emulsies en in positief-emulsies. Zij verdienen de voorkeur boven het allylthiocyanaat of het thiosinamine en hebben in de praktijk wel toepassing gevonden. Het thiosulfaat kan zijn oorsprong vinden in de zwavelhoudende eiwitten, maar het kan ook ontstaan uit de sulfiden, die de leerlooiers gebruiken voor het ontharen van de huiden.

Tenslotte geeft *Steigmann* nog aan, dat thiosulfaat kan worden aangetoond in sensibilisatorrijke gelatines, die in het geheel geen toevoegingen hebben gekregen. Door poedergelatine te behandelen met een lauwe verzadigde ammonium- of Na-sulfaatoplossing lost men slechts de peptiden op met laag moleculgewicht, verder de aminozuren, de thiosulfaten en de trithionaten; de peptiden worden geëlimineerd door filtratie over magnesiumsilicaat en de thiosulfaten en tri-thionaten kunnen in het filtraat worden aangetoond na uitkristallisatie van het grootste deel van het sulfaat. De trithionaten kunnen bij pH 9.0 aan actieve kool worden geadsorbeerd, terwijl bij die pH de thiosulfaten niet worden geadsorbeerd.

7.8 Papier-chromatografie.

Door *Wood* (Ilford) zijn in 1951 proeven besproken om de kwestie van de sensibilisator op te lossen langs de directe weg van de verdelingschromatografie²⁶⁾. Het lukte daarbij niet om in het waterige gelatine-extract de sensibilisatoren te scheiden van de opgeloste peptiden. Hij kende dus blijkbaar nog niet de zo juist genoemde afzonderingsmethode van *Steigmann*.

Wanneer het eiwit op de een of andere manier werd neergeslagen, verdween daarmee tevens de sensibilisator uit de oplossing. Dit zou suggereren, dat het een integrerend bestanddeel van het polypeptide molecuul vormt. Modelproeven met mengsels van inerte gelatine en sensibilisatoren lieten echter zien, dat thiosulfaat steeds uit de oplossing verdween, wanneer een van de precipitatiemethodes werd toegepast. Aan de andere kant bleven thioureum, allylthioureum en allylthiocyanaat in oplossing. Hoewel het resultaat van de scheiding dus onbevredigend was, gaf het toch een indicatie, dat de natuurlijke sensibilisator meer de natuur van thiosulfaat bezit dan van thiosinamine. Het gelatine-extract gaf, als zodanig zonder verdere zuivering aan de analyse onderworpen, geen vlekken op plaatsen, die karakteristiek waren voor thioureumderivaten, maar gaf een vlek, die correspondeerde met thiosulfaat. Wanneer thioureum en thiosinamine aan het extract werden toegevoegd, konden zij direct worden aangetoond. *Wood* spreekt zich dan ook uit ten gunste van de opvattingen van *Steigmann*. In antwoord op de vraag hoe het mogelijk kan zijn geweest, dat *Sheppard* allylmosterdolie heeft kunnen vinden, opperde *Wood* de veronderstelling, dat toen een ander ontharingsmiddel werd gebruikt,

dat aanleiding kan hebben gegeven tot de vorming van de gevonden sensibilisator.

7.9. Gelatinekarakteristieken.

Om een oordeel te vellen over de fotografische geschiktheid van een gelatine voor een bepaalde emulsie is het nodig om de gelatine in die emulsie te beproeven. Door vergelijking met een standaard-gelatine kunnen zowel de fabrikant van fotografisch materiaal als ook de gelatinefabrikant uitmaken, of een gelatine aan de eisen van de fotofabrikant voldoet. Dit emulsieonderzoek is een tijdrovend werk, vandaar, dat van beide zijden reeds lang is uitgekeken naar een methode, die gelatine op snelle wijze karakteriseert.

Ammann heeft een dergelijke methode ontwikkeld²⁷⁾. Weliswaar kunnen niet alle fotografische eigenschappen afgelezen worden, maar toch kan een indruk worden verkregen over de remmende en sensibiliserende factoren in de gelatine.

Zijn methode gaat terug op de waarneming van Steigmann, dat de toeneming van de troebeling in een verdunde chloorzilveremulsie als gevolg van de korrelgroei belemmerd wordt door de remlichamen in de gelatine. Door enige emulsies met hetzelfde recept, alleen verschillend in gelatinegehalte, gelijktijdig te rijpen en op gezette tijden hieraan proefjes te ontnemen voor de troebelingsmeting, kan een grafiek verkregen worden over de troebelingstoename bij het rijpen in afhankelijkheid van de gelatineconcentratie.

Figuur 11 geeft hiervan een illustratie.

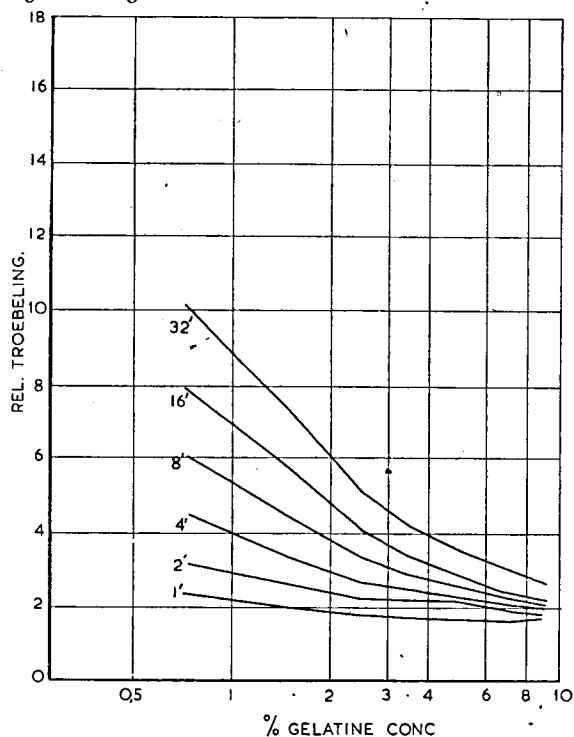


Fig. 11A. Gelatinekarakteristiek van gelatine „Delft” H-902.

H-902 is een sterk geremde gelatine.

De toeneming van de troebeling tijdens het rijpen bij een geringe gelatineconcentratie is reeds niet groot. Bij grotere gelatineconcentraties neemt de remming dermate toe, dat de toeneming van de troebeling zeer gering blijft. Bij J-115 treffen wij gemiddelde eigenschappen aan. Een matige troebelingstoename bij een geringe gelatineconcentratie met een toenemende invloed van de remmingsgraad bij een wat hogere

gelatineconcentratie om bij nog hogere gelatineconcentraties weer een toeneming van de troebeling te vertonen onder invloed van de aanwezige rijpings-

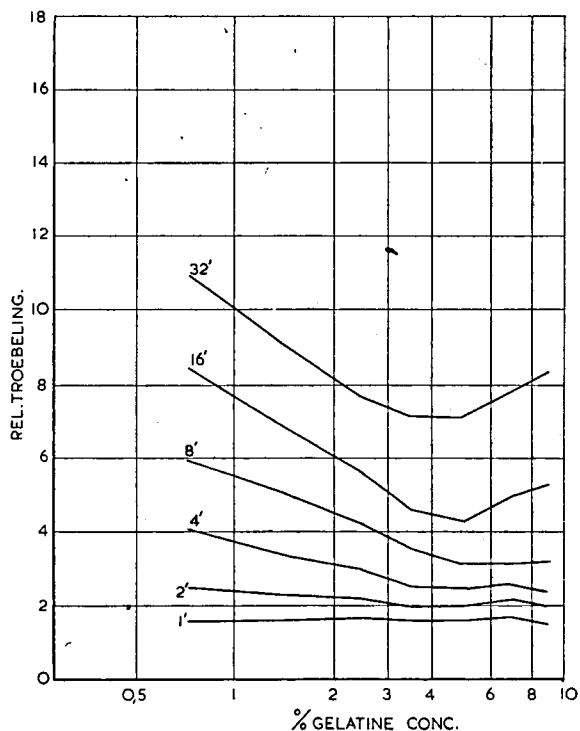


Fig. 11B. Gelatinekarakteristiek van gelatine „Delft” J-115.

lichamen, die de invloed van de remlichamen overvleugelen.

G-617 is een type van een weinig geremde, vrij sterk gesensibiliseerde gelatine. De curven geven een sterke troebeling aan, nog sterker toenemend met hogere gelatineconcentratie.

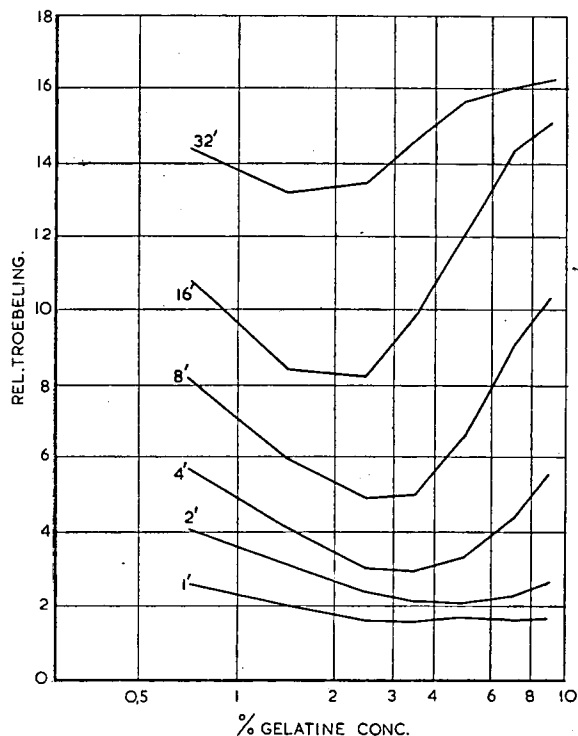


Fig. 11C. Gelatinekarakteristiek van gelatine „Delft” G-617.

Dit laatste type gelatine is meer in gebruik voor ammoniakale negatief- en röntgenemulsies, het eerste

type meer voor neutrale en zwakzure negatief- en positiefemulsies.

De wensen van de fabrikant gaan voor de gevoelige negatiefemulsies steeds meer uit naar de weinig gesensibiliseerde gelatines. Door een krachtige narijping kunnen toch hoge gevoeligheden worden bereikt bij één betere houdbaarheid van de emulsie. Eveneens kunnen dergelijke emulsies beter met goud gesensibiliseerd worden.

Deze curven geven ons direct enig inzicht in het type gelatine, waarmee wij te maken hebben. Echter kunnen deze karakteristieken ons nog niet alles leren over gevoeligheid, gradatie en sluier. Daarvoor blijft het nog noodzakelijk om de gelatine in de emulsie zelve te beproeven.

N.V. 'Lijm- en Gelatinefabriek „Delft”.

- 1) Eder, J. M., *Ausf. Handb. der Photographie*, Bd. III, 5e Aufl. 1903.
- 2) F.I.A.T. Final Report No. 355, pag. 9.
- 3) Trivelli, A. P. H. en Sheppard, S. E., *The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions* (1921), pag. 35.
- 4) James, T. H. en Higgins, G. C., *Fundamentals of Photographic Theory* (1948), pag. 23.
- 5) Sheppard, S. E. en Lambert, R. H., *Colloid Symp. Mon.* 6, 265 (1928); Mees, C. E. K., *The Theory of the Photographic Process* (1942), pag. 29; *Ammann-Brass, H., Sc. & Ind. Phot.* 23, 249 (1952).
- 6) Meidinger, W., *Phys. Z.* 38, 564 (1938).
- 7) Mees, I. c., pag. 962.
- 8) Eggert, J. en Biltz, M., *Trans. Faraday Soc.* 34, 892 (1938).
- 9) Mees, I. c., pag. 961. Eder, J. M. en Epstein, E., *History of Photography* (1945), pag. 457.
- 10) „Aus diesen Versuchen glaube ich mit ziemlicher Sicherheit schliessen zu dürfen, dass wir im Stande sind, Bromsilber für jede beliebige Farbe absorbirt, die ändern nicht: resp. die bereits vorhandene Empfindlichkeit für gewisse Farben zu steigern; es ist nur nöthig einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe absorbirt, die ändern nicht: Vielleicht kommen wir noch dahin, Ultraroth zu photographiren, wie man bisher Ultraviolett photographirte. Meine Versuche lehren, dass in der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten nicht nur die optische Absorptionsfähigkeit der empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die optische Absorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spielen”.
Vogel, H., *Ber.* 6, 1302 (1873).
- 11) Het „cyanine” van Williams (1856) of het „chinolineblauw” van Schnitzler (1861) is het joodamylaat van cyanine.
- 12) Meyer, K., *Fortschritte der Photographie, Ergebnisse der angew. Physik. Chemie*, Bd. V (1938), pag. 180; Götz, J., en Socher, H., *Beih. Z. angew. Chemie* 53, 1 (1940); Mees, I. c., pag. 961; James en Higgins, I. c., pag. 259; *Glaflkidès, P., Chimie Photographique* (1949), pag. 292.
- 13) In de Duitse literatuur wordt meestal van het N-atoom af geteld, in de Franse literatuur van het brugvormende C-atoom af, in de Angelsaksische literatuur meestal van het bijgekomen heterocyclische atoom, resp. atoomgroep af.
- 14) Clerc, L. P., *Properties of Photographic Materials* (1950), pag. 85; Hamer, F. M. en Bloch, O., *Photogr. J.* 68, 21 (1928); Davies, E. R., *Chem. Ind. Rev.* 57, 309 (1938).
- 15) B.I.O.S. Final Report No. 658, Item no. 9; F.I.A.T. Final Report No. 354; *Glaflkidès, I. c.*, pag. 348.
- 16) Schwarz, G., *Sc. & Ind. Phot.* 10, 233 (1939).
- 17) Koslowsky, R., *Z. wiss. Phot.* 46, 65 (1951); Müller, F. W. H., *Sc. & Ind. Phot.* 20, 281 (1949). *Formstecher* had in 1921 gevonden, dat vervanging van zilver door een edeler metaal bij Au 0.30 V vrijmaakt, bij Pt 0.08 V en bij Pd 0.01 V. Reeds veel vroeger was waargenomen, dat een auro-zout driemaal zoveel goud neerslaat dan een auri-zout.
- 18) *Glaflkidès, I. c.*, pag. 244; *Fortschritte*, pag. 61.
- 19) Birr, E. J., *Z. wiss. Phot.* 47, 2 (1952).
- 20) B.I.O.S. Final Report No. 1355, Item no. 22, pag. 100.
- 21) Mees, I. c., pag. 93.
- 22) Sheppard, S. E., *Phot. J.* 65, 380 (1925).
- 23) Steigmann, A., *Kolloid-Z.* 43, 400 (1927).
- 24) Steigmann, A., *Sc. & Ind. Phot.* 6, 1 (1935).
- 25) Steigmann, A., *Impuretés actives des gélatines*, *Sc. & Ind. Phot.* 22, 443 (1951).
- 26) Wood, H., *Sc. & Ind. Phot.* 23, 209 (1952).
- 27) *Ammann, H., Kolloid-Z.* 110, 105, 161 (1948).

Allerlei nieuws

op chemisch en aanverwant gebied

Ingebruikneming nieuwe fabrieks- en kantoorpand van de Fa. Droogtechniek en Luchtbehandeling.

Op 10 December j.l. vond te Rotterdam de officiële ingebruikneming plaats van het nieuwe fabrieks- en kantoorpand van de Fa. „Droogtechniek en Luchtbehandeling”, aan de Nieuw Mathenesserstraat 39.

In de ochtenden werd door het gezamenlijke personeel aan de Directie een gebrandschilderd raam aangeboden, voorstellende de verschillende jaargetijden waarvan de overeenkomstige luchtcondities door middel van luchtbehandeling naar believen geschapen kunnen worden.

Des middags recipieerde de Directie en konden de talrijke relaties het bedrijf in ogenschouw nemen.

Droogtechniek en Luchtbehandeling in 1936 als N.V. opgericht, in 1941 als persoonlijke onderneming voortgezet, ving klein aan met de ontwikkeling van een automatisch werkend droogtoestel met gebruik van Silica gel. Thans zijn er in dit bedrijf, dat ca. 3000 m² beslaat, ca. 100 personen werkzaam.

Op het gebied van drooginstallaties, waarin een hygroscopische stof, zoals silicagel of aluminiumoxyde wordt toegepast is Droogtechniek en Luchtbehandeling het enige bedrijf hier te lande.

Op het productieprogramma komen thans o.a. voor: persluchtdrogers en roterende luchtdrogers waarmee continu lucht van elke gewenste constante relatieve vochtigheid geleverd kan worden; installaties voor laboratoria waar constante of volgens een programmaregeling bepaalde condities worden geëist; beproevingskasten al of niet met vacuum en regeling der relatieve

vochtigheid, waarin de temperatuur van -70 tot 120° C kan worden gevarieerd, bevochtigingsinstallaties voor de textiel-, de grafische- en de tabaksindustrie; luchtzuiveringsinstallaties voor stof en bacteriën, en pneumatische transportinrichtingen.

De speciale soorten silicagel, welke in deze installaties worden toegepast, moesten voor de oorlog uit het buitenland worden geïmporteerd. Gedurende de oorlogsjaren zijn proeven genomen om deze speciale silicagel-soorten zelf te vervaardigen en na de oorlog werd met de productie in eigen fabriek begonnen.

Thans kan Droogtechniek en Luchtbehandeling de gehele binnenlandse markt van Silicagel voorzien, terwijl tevens in belangrijke mate geëxporteerd wordt.

Korte economische berichten

Nederlandsch-Zwitserse Kamer van Koophandel.

De heer Beelaerts van Blokland, algemeen secretaris en leider van de organisatie van bovengenoemde Kamer zal deze functies per 1 Januari 1954 neerleggen, doch als adviseur aan deze Kamer verbonden blijven.

Met ingang van dezelfde datum wordt de leiding van de Kamer toevertrouwd aan de heer J. Luteraan als directeur, bijgestaan door de heer Mr. J. Verheus aan wien het secretariaat zal worden overgedragen.

Personalia

Mejuffrouw Dr. Ir. A. E. Korveze, is met ingang van 1 Januari benoemd tot buitengewoon hoogleraar aan de Tech-

nische Hogeschool te Delft om onderwijs te geven in de theoretische scheikunde.

* * *

Dr. W. Stevens, hoofdassistent aan het Laboratorium voor organische scheikunde aan de R.U. te Leiden, is benoemd tot hoogleraar aan de Universiteit te Bandung, om les te geven in de organische scheikunde.

* * *

Prof. Dr. H. J. C. Tendeloo is door de op 19 December gehouden algemene vergadering van de Nederlandse Vereniging van hoogleraren en lectoren gekozen tot voorzitter van deze vereniging.

* * *

Dr. H. Jakobs te Bogor, Java is werkzaam als scheikundige bij het Proefstation van de Centrale Proefstations Vereniging aldaar.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam is bevorderd tot apotheker de heer J. C. Sanders; idem, is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw J. Relijk.

* * *

Aan de Vrije Universiteit te Amsterdam is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, de heer H. S. Jansz; idem, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter e, de heer R. C. Groot; idem, zijn geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heren J. J. Hagen en J. D. W. van Voorst.

* * *

Aan de Universiteit van Amsterdam zijn geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heren J. P. Colpa (cum laude), R. J. Offers, K. W. Pondman en C. H. Stam (cum laude); idem, voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter l, mejuffrouw E. M. Th. van der Put en de heren C. H. Brouwer, W. S. H. van Drooge, A. P. M. van Oudheusden en M. A. Robles; idem, letter g, de heren H. A. Veringa en J. H. M. Weenen; idem, letter e, de heer R. Visser.

* * *

Aan de Technische Hogeschool te Delft is bevorderd tot doctor in de technische wetenschap, op proefschrift „Mixing by agitation of miscible liquids“, de heer G. van de Vusse, ingenieur.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is cum laude bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „Relations between structure and morphology of crystals“, de heer P. Hartman, geboren te Ommelandervijk.

* * *

Aan de Universiteit te Groningen is cum laude geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak pharmacie, mejuffrouw M. J. Pot; idem, is geslaagd voor het doctoraalexamen wis- en natuurkunde, hoofdvak scheikunde, de heer H. van Dijk; idem, is geslaagd voor het candidaatsexamen wis- en natuurkunde, letter f, de heer R. Roelfsema.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot apotheker de heer Lim Wie Hok.

* * *

Aan de Universiteit te Leiden is bevorderd tot doctor in de wis- en natuurkunde, op proefschrift „De vetresorptie bestudeerd bij een kind met chylothorax“, de heer J. Fernandes, geboren te Poerwokerto.

Verenigingsnieuws

Mededelingen van het Secretariaat

(’s-Gravenhage, Lange Voorhout 5, tel. 110744, postrekening 7680).

Algemeen Bestuur.

Het Algemeen Bestuur is van 1 Januari 1954 af als volgt samengesteld:

Prof. Dr. J. H. de Boer, Geleen, voorzitter.
Prof. Dr. H. Gerding, Amsterdam, ondervoorzitter.
Dr. T. van der Linden, Voorburg, secretaris.
Dr. W. Meijer, ’s-Gravenhage, penningmeester.

Dr. J. Hoekstra, Utrecht.
Dr. H. J. van Opstall, ’s-Gravenhage.
Prof. Dr. J. F. Reith, Utrecht.
Ir. P. Schut, Amersfoort.
Ir. H. W. Slotboom, Naarden.

Nieuwe leden.

De in het Chemisch Weekblad van 31 October 1953 onder 1 t/m 38 genoemde candidaatleden zijn thans aangenomen tot gewone of buitengewone leden van de Koninklijke Nederlandse Chemische Vereniging.

Candidaat-leden.

140. Aten (W. C.), chem. stud., Zaandam, Gov. Flinckstraat 11; voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Dr. J. van Dranen, beiden te Amsterdam.
141. Drift (A. van der), tech. stud., Vlaardingen, Sportlaan 31; voorgesteld door Ir. J. R. A. Baas te Delft en Ir. F. H. Ch. Barkhuysen te ’s-Gravenhage.
142. Koopmans (K.), chem. stud., Amsterdam-Z., Jekerstraat 59 II; voorgesteld door Prof. Dr. W. van Tongeren te Amsterdam en Mevrouw Dra. A. Dammers-de Klerk te Heemstede.
143. Tielens (Ir. A. M. A. J.), Montreal, East, Que. Canada, 11001 St. Catherine Street E, scheik. B. A. Shawinigan Ltd; voorgesteld door Dr. T. van der Linden te Voorburg en Ir. J. P. F. Huese te ’s-Gravenhage.
144. Weber (A. B. R.), tech. stud., ’s-Gravenhage, Nunspeetlaan 544; voorgesteld door Ir. W. J. Hessels en Dr. Ir. C. Boelhouwer, beiden te Delft.
145. Zevenhuijzen (L. P. T. M.), chem. cand., Amsterdam-Z., Scheldestraat 67 III; voorgesteld door Prof. Dr. H. Gerding en Dr. P. C. Nobel, beiden te Amsterdam.
147. Schils (D. J. J.), chem. stud., Amsterdam-Z., Wanningstraat 11 B;
147. Donk (H. V. G. van der), chem. cand., Amsterdam-Z., J. Verhulststraat 133; beiden voorgesteld door Prof. Dr. W. van Tongeren te Velsen en Dr. J. van Dranen te Amsterdam.
148. Frissel (M. J.), chem. cand., Maartensdijk (Post Utr.), v. L. v. Sandenburglaan 50;
149. Romeyn (P. J.), chem. cand., Zeist, Oud Arnhemseweg 59; beiden voorgesteld door Dr. H. A. Cysouw te Utrecht en Drs. H. J. Wigman te Lunteren.

Adreswijzigingen enz. aan te brengen in de ledenlijst 1953.

- Blz. 12: Utrechtse Chemische Kring:
Dr. D. R. Koolhaas, voorzitter.
Dr. G. J. M. van der Kerk, ondervoorzitter.
Drs. J. Trommel, Utrecht, Catharijnesingel 51, secretaris-penningmeester.
- „ 31: Beek (L. K. H. van), chem. cand., Zwolle, Begoniastraat 1.
- „ 72: Jacobs (Drs. Ph.), ap., Rotterdam-Z., Zuidplein 239.
- „ „: Jakobs (Dr. H.), Bogor, Java, Djalan Djakarta 60 E.
- „ 82: Kruuk (Ir. G.), Oosterbeek, Acacialaan 24.
- „ 90: Maas (Mej. N. J.), chem. stud., Leiden, Paviljoenshof 32.
- „ 95: Mulder (E. W.), chem. cand., Amsterdam-O., Helmholtzstraat 79 huis.
- „ 126: Veelen (Drs. G. F. van), Borgerhout, Antwerpen, Berchemlei 36.
- „ 133: Vries (Drs. A. E. de), Amsterdam-O., Helmholtzstraat 69 I.

De geschiedenis der natuurwetenschappen.

Overtuigd van het belang, dat voor iedere beoefenaar der scheikunde de kennis van de geschiedenis der natuurwetenschappen in het algemeen en die der scheikunde in het bijzonder heeft, vestigen wij de aandacht op de mededeling in de rubriek Mededelingen van verwante Verenigingen van het Bestuur van het Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen. Het komt ons voor, dat het bestaan en het werk van dit Genootschap te weinig bekendheid geniet onder de beoefenaren der natuurwetenschappen aan welke tekortkoming de hier verstrekte mededelingen tegemoet zullen kunnen komen.

Examens voor Analyst

Algemeen Analystexamen, eerste gedeelte.
Vereenvoudigd Analystexamen, eerste gedeelte.

De aanmelding voor bovengenoemde examens is gesloten.

Secities

Sectie voor Chemisch Technologie en Bedrijfschemie.

In samenwerking met de Afdeling voor Chemische Techniek van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs zal op Donderdag 14 Januari 1954 's avonds om 8 uur, in de zaal van het Koninklijk Instituut van Ingenieurs, Prinsessegracht 23, te 's-Gravenhage, een lezing worden gehouden.

Als spreker zal optreden Prof. J. M. Smith die zal spreken over het onderwerp „Future Trends of Chemical Engineering Education in the United States”.

Korte inhoud van de voordacht:

Future Trends of Chemical Engineering Education in the United States.

Even the casual observer has felt the growing demand for changes in chemical engineering education in the last few years in the United States. From the early days of the profession until the last war, the unit operation concept has served as the backbone of the curricula in chemical engineering. During this period, the men trained by this concept were reasonably successful in handling the technical problems associated with the tremendous growth of the chemical and petroleum industries.

Since the war the range of problems encountered by practicing chemical engineers has broadened greatly, making it necessary to invent a new unit operation almost weekly to keep up with developments. This has led educators to inquire if the unit operation-unit process concepts have not outlined their usefulness and if a new, more fundamental approach would serve as better training for the embryo chemical engineer.

De Secretaris: Dr. I. G. S. v. d. Vlies.

Mededelingen van verwante verenigingen

Nederlandse Astronomenclub.

100ste Vergadering

op Zaterdag 9 Januari 1954 in de Sterrewacht te Utrecht.

- 10.30 u.: Interacademiaal Sterrekundig Colloquium.
Prof. Dr. P. Th. Oosterhoff: Ster-photometrie.
- 13.00 u.: Lunch.
Er zal koffie geschonken worden in de Sterrewacht.
- 14.00 u.: Vergadering van de Astronomenclub.
Opening der 100ste vergadering. Notulen. Jaarverslag van de penningmeester. Rondvraag.
- 14.00 u.: Voordrachten over de zon.
L. Woltjer: Een photometrische studie van Spicules.
H. Hubenet: Vorming van Fraunhofer-lijnen bij aanwezigheid van een magnetisch veld.
C. Zwaan: Straling en spectrum van zonnevlekken.

Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen.

Het Genootschap voor Geschiedenis der Geneeskunde, Wiskunde en Natuurwetenschappen verenigt de overgrote meerderheid van hen, die zich in Nederland actief bezig houden of zich interesseren voor de geschiedenis van hun vak. Toch blijkt herhaaldelijk, dat het bestaan van het Genootschap niet aan alle belangstellenden bekend is, reden waarom het bestuur in enkele regels daarover iets naders wil mededelen.

Het Genootschap vergadert twee maal per jaar in verschillende plaatsen van ons land. Het onderlinge contact levert vele leden vruchtbare mogelijkheden tot samenwerking en informatie op. Het bestuur houdt de leden zoveel mogelijk op de hoogte van congressen en andere gebeurtenissen in binnen- en buitenland, die voor hen van belang zijn, alsmede van nieuwe uitgaven op het terrein van het Genootschap.

Een belangrijk deel der gelden van het Genootschap wordt besteed aan de verwezenlijking van wetenschappelijke publicaties. Zo heeft bijv. in 1953 het Genootschap het 40-jarige bestaan gevierd. De leden ontvingen toen kosteloos de boeken „Nederlandse Gewichten” (door K. M. C. Zevenboom en Dr. D. A. Wittop Koning) en „Descriptive Catalogue of the Simple Microscopes in the Rijksmuseum voor de Geschiedenis der Natuurwetenschappen” (door P. van der Star).

De leden ontvangen gratis de „Bijdragen tot de Geschiedenis der Geneeskunde” (overdrukken uit het Ned. Tijdschrift voor Geneeskunde), terwijl de leden, die elders historische artikelen

publiceren, daarvan veelal een aantal overdrukken voor hun medeleden beschikbaar stellen.

Het Genootschap werkt actief mede aan de verzamelingen van het Rijksmuseum voor de Geschiedenis der Wetenschappen, waarvan de omvangrijke boekery met belangrijke bruiklenen van de Kon. Nederlandse Chemische Vereniging en het Kon. Instituut v. Ingenieurs te Leiden is gevestigd.

Van 23 tot 25 April 1954 organiseert het Genootschap in samenwerking met de Kring voor de Geschiedenis van de Pharmacie in Benelux, het Comité Belge d'Histoire des Sciences en de Groupe Luxembourgeois d'Histoire des Sciences het eerste Benelux Congres voor de Geschiedenis der Wetenschappen te Leiden en Haarlem.

De contributie bedraagt f 7.50 per jaar. Men geve zich als aspirant-lid op bij ondergetekende.

Dr. P. H. Brans, Secretaris,

Heemraadssingel 122, Rotterdam-C.

Mededelingen van verschillende aard

Internationale Technische Hulp.

Het Bureau voor Internationale Technische Hulp, Alexanderstraat 14, 's-Gravenhage, vermeldt in zijn maandelijks publicatie van 9 December 1953, o.a. de volgende aanvragen voor beschikbaarstelling van deskundigen:

- No. 1755 (TAA) Non ferrous metallurgy; aluminium and aluminium alloys. J. Slavie.
- No. 1756 (TAA) Mining and separation of iron ore. J. Slavie.
- No. 1757 (TAA) Refractories and ceramics; use of Montmorillonite. J. Slavie.
- No. 1758 (TAA) Ferrous metallurgy; rolling of structural steel. J. Slavie.
- No. 1764 (TAA) Small industries; organization of small industries. Colombia.
- No. 1768 (TAA) Development of small industries (Wood products). Pakistan.
- No. 1771 (ASLO) Research officer to the Division of plant industry Australia.
- No. 1781 (TAA) Ceramics-production of electro-porcelain, china ware and sanitary ware. J. Slavie.
- No. 1787 (TAA) Metallurgy; welding of structural steel sections. J. Slavie.
- No. 1788 (TAA) Metallurgy; testing of materials. J. Slavie.
- No. 1791 (TAA) Ferrous metallurgy; heat treatment of steel forgings and stampings. J. Slavie.
- No. 1792 (TAA) Ferrous metallurgy; steel production and casting. J. Slavie.
- No. 1795 (TAA) Non-ferrous metallurgy; lead and zinc extraction. J. Slavie.
- No. 1801 (IUC) Lectureship in biochemistry. Malaya.
- No. 1802 (IUC) Lecturer in agricultural chemistry. Gold Coast.
- No. 1803 (Bilateraal) Chemisch Ingenieur en een metallurgist op het gebied van het raffineren van petroleum. Brazilië.

Dechema-Colloquia., Wintersemester 1953—1954.

De bedoeling van deze colloquia, is om uitstekend werk op het gebied van chemische apparaten dat waarschijnlijk voor de Dechemaprijs van de Max-Buchner-Forschungsstiftung in aanmerking zal komen in ruimere kring bekend te maken.

Op het programma staan:

15. Januar:

Dechema - Kolloquium.

Sondersitzung mit Verleihung des Dechema-Preises für 1952.

Prof. Dr. E. Bartholomé, Ludwigshafen: „Probleme großtechnischer Anlagen zur Erzeugung von Acetylen nach dem Sauerstoffverfahren”.

Dr. H. Sachsse, Mannheim-Waldhof: „Herstellung von Acetylen durch unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff”.

29. Januar:

Kolloquium des Dechema — Instituts.

Dr. Kühlewein, Bad Wiessee: „Ein neues Permanent-Viskosimeter”.

Dr. Ing. K. H. Maier, Göttingen: „Über den Abscheidungsmechanismus bei der Filtration durch Membranen”.

12. Februar:

Dechema — Kolloquium.

Priv. Doz. Dr. W. Brötz, Aachen: „Grundlagen der Wirbelschichtverfahren“.

Prof. Dr. E. Wicke, Göttingen: „Strömungsformen und Wärmeübertragung in von Luft aufgewirbelten Schüttgutschichten“.

26. Februar.

Kolloquium des Dechema — Instituts.

Dipl.-Ing. Letzas, Bremen: „Der Kondensatabfluss als regeltechnische Aufgabe“.

Dr. H. Kronmüller, Karlsruhe: „Schnellregelungen mit Magnetikregeln in der Wärme- und Verfahrenstechnik“.

12. März:

Dechema — Kolloquium.

Dr. Ing. H. Rumpf, Augsburg: „Weiterentwicklung des Spiralwindsichters“.

26. März:

Kolloquium des Dechema — Instituts.

Applied Research Laboratories, Lausanne: „Das Quantometer in der Betriebskontrolle“.

9. April:

Dechema — Kolloquium.

Prof. Dr. G. O. Schenck, Göttingen: „Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie“.

30. April:

Kolloquium des Dechema — Instituts.

Thema und Referent noch unbestimmt.

Deelneming aan deze colloquia kan, daar het aantal deelnemers beperkt is, slechts geschieden na ontvangst van een persoonlijke uitnodiging waardoor men zich kan wenden tot de DECHEMA, Franfort am Main, W. 13, Postfach.

Aangeboden betrekkingen

Zie de advertenties in no. 52 (1953).

Het Raadgevend Bureau Ir. B. W. Berenschot zoekt een scheikundig ingenieur voor het uitvoeren van bedrijfsorganisatorische werkzaamheden in diverse chemische bedrijven.

N.V. Organon-Oss zoekt een academisch gevormd chemicus met ervaring in organisch-chemisch werk.

Bij het Energiebedrijf afd. Gas van de Gemeente Rotterdam kunnen worden geplaatst een werktuigkundig ingenieur en een scheikundig ingenieur.

Technisch Handelskantoor te Amsterdam zoekt technisch-commerciële kracht voor de afdeling chemische techniek.

VERZOEK VAN DE REDACTIECOMMISSIE AAN DE SCHRIJVERS.

1. Men make de verhandelingen zo kort als mogelijk is, zonder aan de duidelijkheid te kort te doen. Men bespaart daarmee werk aan de beoordelende redacteuren en voorkomt de terugzending van het handschrift met het verzoek der Redactie de door haar aangegeven bekortingen aan te brengen. De leesbaarheid van lange verhandelingen wordt vergroot door splitsing in een paar korte.

2. Aan de tekst late men voorafgaan een beknopte inleidende samenvatting of overzicht van de inhoud, welke het de lezer mogelijk maakt het essentiële der publicatie te leren kennen, alvorens haar te lezen (deze inleiding wordt gezet met kleine letters). Door dit overzicht wordt een eventuele samenvatting der resultaten aan het einde der verhandeling niet uitgesloten.

3. Men gebruike de door de commissie uit de Union internationale de chimie vastgestelde regels voor de organisch-chemische nomenclatuur.

4. Men type slechts op ene zijde van het papier met ten minste een regel ruimte tussen de regels en late links een marge van ten minste 5 cm onbeschreven. Men zende het manuscript in duplo in. De bij uitzondering toegelaten met de hand geschreven manuscripten dienen (ook voor de zetter) duidelijk leesbaar te zijn.

5. Chemische benamingen en uitdrukkingen, die de zetter vermoedelijk niet bekend zijn, schrijve men **zeer** duidelijk.

6. Chemische en mathematische **formules** schrijve men, op een afzonderlijke regel, zo nauwkeurig mogelijk (men mag niet verwachten, dat de zetter chemisch en mathematisch geschoold is), opdat het de zetter duidelijk is, op welke wijze men de formules gezet wenst te zien. In structuurformules geve men **nauwkeurig** de plaats der streepjes aan.

7. Voor breuken, in de tekst geplaatst, gebruike men geen horizontale strepen; men schrijft dus $(a + b) / (c + d)$. Indices mogen niet zelf weer indices dragen.

8. De **namen** der schrijvers worden (voorzien van hun voorletters) in de noten herhaald.

9. De **namen der tijdschriften** korte men af, zoals dit geschiedt in de Chemical Abstracts (zie de List of Periodicals Abstracted). Deze afkortingen zijn in 1922 aangenomen in een vergadering van de Union internat. de chimie te Lyon. De voor-naamste zijn opgenomen in tabel 1 op blz. 7—13 van de „Lijst van tabellen ten dienste van laboratoria“ (1952). Men nummere de noten doorlopend.

10. Voor de **symbolen** gebruike men die, aangegeven in norm 333, verkrijgbaar bij de uitgeverij Waltman, Delft. Men vindt deze symbolen ook in tabel 4 op blz. 20—23 van de „Lijst van tabellen ten dienste van laboratoria“ (1952).

11. Men tekene de **figuren**, die in het manuscript **niet** in de tekst mogen worden opgenomen, op ongeveer drie- of viermaal de gewenste grootte met zwarte inkt op wit papier, op zodanige wijze, dat de figuren zonder overtekenen fotografisch kunnen worden gereproduceerd. Men houde daarbij in het oog, dat de letters en cijfers na verkleining van de figuur op ca. $7\frac{1}{2}$ cm totale breedte ten minste nog 1.25 mm hoog moeten zijn. De letters en cijfers mogen echter ook met uitwisbaar potlood op de tekening geschreven worden. Van Redactiewege worden deze dan zonder kosten voor de auteur op de juiste grootte in inkt gezet.

Men beperke de bijschriften in de figuren zoveel mogelijk en neme gewenste verduidelijkingen in het onderschrift op.

12. Alle figuren en tabellen moeten worden voorzien van verklarende bijschriften. Die voor de figuren worden voorzien van de aanduiding „Onderschrift figuur“ in het manuscript vermeld op de plaats waaraan de auteur voor het plaatsen der figuur de voorkeur geeft.

13. Men geve in de tekst ook duidelijk de plaats aan, waar de tabellen moeten worden opgenomen.

De tabellen stelle men bij voorkeur zo op dat de breedte van één kolom niet wordt overschreden.

14. **Korte verhandelingen** en voorlopige mededelingen kunnen veelal snel worden geplaatst, indien zij **persklaar** getypt in triplo worden ingezonden.

15. Bij de **correctie van drukproeven** gebruike men de tekens, aangegeven in norm 632, verkrijgbaar op dezelfde wijze, als aangegeven voor de symbolen. Zie ook Chem. Weekblad 28, 58, 59 (1931) en tabel 7 op blz. 58—60 van de „Lijst van tabellen ten dienste van laboratoria“ (1952).

De kosten van alle correcties, welke niet het gevolg zijn van door een zetter gemaakte fouten, komen voor rekening van de schrijver.

16. Men vermeld op het manuscript titel, voorletters, naam en adres van de schrijver.

Indien manuscripten en/of figuren niet voldoen aan een of meer van de in bovenstaande punten aangegeven eisen, worden zij van Redactiewege gecorrigeerd, met dien verstande dat de Redactiecommissie zich het recht voorbehoudt de daarvoor te maken extra kosten in rekening te brengen of indien het gehonoreerde artikelen voor het Chemisch Weekblad betreft, op het honorarium in mindering te brengen.

Agenda van vergaderingen

9 Jan.: Nederlandse Astronomenclub (Utrecht). 100ste Vergadering. Zie het programma in Chem. Weekblad pg. 15.

14 Jan.: Sectie voor Chemische Technologie en Bedrijfschemie ('s-Gravenhage): Prof. J. M. Smith, Future trends of chemical engineering education in the United States. Zie Chem. Weekblad pg. 15.