

Photolyse der Diazoverbindungen.

Von Masao Horio.

Behufs Anschlusses an die Untersuchung bezüglich der Photolyse der Diazolösungen werden in der vorliegenden Mitteilung die photochemischen Erscheinungen der Diazokopierpapiere behandelt.

Zu diesem Thema hat der Verfasser¹⁾ bereits einige Mitteilungen veröffentlicht, in denen es sich aber hauptsächlich um die Erscheinungen in den Lösungen handelte. Da jedoch die Diazoverbindungen abgesehen von der Farbstoffherzeugung noch für den Typprozess als lichtempfindlicher Stoff von grosser Bedeutung sind, so schien es weiter von Interesse, die Beobachtung auch auf die Photolyse der festen Schicht auszudehnen. Im folgenden sei darum versucht, einige Angaben betreffs der dünnen lichtempfindlichen Schicht zu gewinnen.

(I). Die chemisch aktiven Strahlen.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass die lichtempfindlichen Stoffe nur durch solche Strahlen, die die Stoffe absorbieren, zersetzt werden, solange es keinen sensibilisierenden Stoff gibt. Da aber die absorbierten Strahlen die Verbindungen nicht immer chemisch verändern können, so müssen wir ausser den absorbierten Strahlen auch die chemisch aktiven ermitteln.

Versuchsmethode und Resultat.

Die Methode, die auf die Diazoverbindungen einwirkende Strahlung zu ermitteln, beruht hauptsächlich auf dem Prinzip, die Empfindlichkeit der photographischen Platte zu bestimmen. Da die Diazoverbindungen mit Azokomponenten auch entwickelbar sind, so war es leicht möglich, ein Empfindlichkeitsspektrum zu erzeugen. Ein mol/100~mol/500 Wasserlösung von verschiedenen Diazoverbindungen wurde mit einem Pinsel auf Papier²⁾ aufgestrichen. Dieses Papier wurde auf eine Glasplatte geklebt und dann in einem Quarzspektrograph anstatt der photographischen Platte eingesetzt. Die Belichtung geschah mit Eisenbogenlicht. Die Spaltbreite des Spektrographs war 0,5 mm. Die Expositionszeit wurde so reichlich gewählt, dass die Vermehrung derselben keine augenscheinliche Verschiebung der Empfindlichkeitsgrenze mehr verursachte. So wiesen z.B. die Bemessungsergebnisse bei der 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure bei einer Belichtungszeit von 1/2 Stdn.

und 4 Stdn. keinen Unterschied bezüglich der Lage der Empfindlichkeitsgrenze auf. Die genügend bestrahlte Platte wurde dann mit einigen passenden Azokomponenten entwickelt. Als Entwickler wurde die alkalische Lösung des β -Naphthols, Resorzins oder Phlorogluzins, in jedem Falle mit Kochsalz gesättigt, verwendet. Hierbei war die entwickelte Farbigeit an der durch Belichtung veränderten Stelle entsprechend geringer³⁾. Die Ermittlung der Wellenlängen der Empfindlichkeitsgrenze geschah durch das Vergleichen mit dem Eisenbogenspektrum, aufgenommen mit einer photographischen Platte.

Von den reaktionsfähigen Strahlungen hat die langwelligste Grenze derselben die meiste Bedeutung, weil sie zur Verbindungsenergie des photochemisch verändernden Teils in enger Beziehung steht. In Tabelle 1 sind die langwelligste Grenze der Lichtempfindlichkeit λ_{max} , deren Energie und das langwelligste Ende der Molekularabsorption λ'_{max} einiger Diazoverbindungen tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle 1.

Zusammenstellung von Empfindlichkeitsgrenze, Energie und Molekularabsorptionseende einiger Diazoverbindungen.

	Empfindlichkeitsgrenze in Å $\lambda_{max} (\pm 200 \text{ Å})$	Energie Kcal/Mol	Molekularabsorptionseende $\lambda'_{max} (\pm 200 \text{ Å})$
Diazobenzolchlorid	4000	71	4000
o-Nitrodiazobenzolchlorid	4000	71	4300
m- „ „ „	4000	71	4000
p- „ „ „	4000	71	4300
o-Chlor „ „	4000	71	4300
p- „ „ „	4000	71	4300
p-Diazobenzolsulfosäure	4000	71	4000
p-Diazodiphenylaminsulfat	4400	64	4500
α -Diazonaphthalinchlorid	4500	63	4500
β - „ „ „	4500	63	4500
1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure	4500	63	4500

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass manche Benzoldiazoniumsalze, unabhängig sowohl von der Art als auch von der Stellung des Substituenten,

1) I. Fukushima und M. Horio. Dieses Memoir Bd. VI 209, (1931), J. Soc. Chem. Ind. Japan. **34**, 367B, 372B, 374B, (1931).

2) Da es möglich war, dass die Lichtempfindlichkeit des Papiers selber als komplizierender Faktor hinzukam, wurden Nullversuche angestellt, indem verschiedene Papiere stark belichtet und mit den Entwicklern behandelt wurden. Eine augenscheinliche Veränderung des Papiers wurde aber bei diesen Versuchen nicht beobachtet. Ferner sind die Ergebnisse, gewonnen bei Schichten, aufgestrichen auf gelatiniertem Papier und auf mit heissem Wasser gewaschenem Papier, dieselben.

3) Nur die Schicht von α -Diazonaphthalinchlorid wurde mittels einer Natronlauge, mit Kochsalz gesättigt, entwickelt, wobei die photochemisch veränderte Stelle den Farbstoff erzeugte. (Vgl. Andresen, Photo. Korresp. **32**, 284, (1895)).

immer durch die Strahlung, deren Wellenlänge kleiner als violettes Licht von 4000 \AA ($\pm 200 \text{ \AA}$) ist, zersetzt werden.

Daraus folgt, dass die Benzoldiazoniumsalze durch Zugabe einer Energie grösser als 71 Kcal/Mol photochemisch umgesetzt werden. Die Grenze der Diazonaphthalinderivate tritt an der etwas langwelligeren Seite als Diazobenzol auf. Hierbei ist das Licht, dessen Wellenlänge kleiner als das blaue Licht von 4500 \AA ($\pm 200 \text{ \AA}$) ist, jedenfalls photochemisch reaktionsfähig. So beansprucht die Photolyse eine Energie von 63 Kcal/Mol . Aus der Tabelle ist noch zu ersehen, dass bei den Diazoverbindungen die Schwellen-Wellenlängen der Lichtempfindlichkeit λ_{max} mit den Enden der Molekularabsorption λ'_{max} im grossen und ganzen übereinstimmen. Daraus folgt, dass selbst die Strahlung der kleinsten Energie, die die Verbindung absorbiert, photochemisch reaktionsfähig ist¹⁾. Zieht man also das sichtbare und ultraviolette Gebiet in Betracht, so ist zu sagen, dass alle Strahlungen, die die Diazoverbindungen absorbieren, ebenfalls reaktionsfähig sind.

(II). Spektralempfindlichkeit der dünnen Schicht.

Nachdem die aktiven Strahlungen ermittelt worden sind, erhebt sich die Frage, welcher Spektralteil derselben auf die Schichten in besonders günstiger Weise einzuwirken vermag. Trotz der auffallenden Tatsache, dass die aktiven Strahlungen für alle Diazoverbindungen fast dieselben sind, zeigt die Schicht jeder Diazoverbindung, wie unten gezeigt, für sich eine besondere Spektralempfindlichkeit. Da diese Frage der Lichtzersetzlichkeit, trotz ihrer Wichtigkeit für die Herstellung und Anwendung der Kopierpapiere, meines Wissens nach, noch nicht eingehender verfolgt worden ist, möchte ich in den nachfolgenden Zeilen eine Reihe diesbezüglicher Untersuchungen vorführen.

Theorie²⁾.

Im allgemeinen absorbiert die dünne Schicht den auffallenden Lichtstrom selbst dann nur unvollkommen, wenn die sie bildende Substanz ein starkes Absorptionsvermögen gegenüber dem

eindringenden Licht besitzt. Dabei erfolgt die Lichtabsorption nach dem Gesetz von Lambert, wonach die durch die Schicht zu absorbierende Lichtmenge ($\text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1}$) durch folgende Gleichung gegeben wird.

$$A = J_0 (1 - e^{-as}) \dots \dots \dots (1).$$

Hierin bedeutet J_0 die anfängliche auffallende Lichtintensität, s die Schichtdicke und a die Absorptionskonstante.

Die Anzahl der absorbierten Lichtquanten ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{sek}^{-1}$) wird dann

$$[A] = \frac{J_0}{h\nu} (1 - e^{-as}) \dots \dots \dots (2).$$

Entwickelt man die transzendente Funktion in einer Reihenfolge, so erhält man

$$[A] = \frac{J_0}{h\nu} \left(1 - 1 + as - \frac{a^2 s^2}{2!} + \dots \right) \dots (3).$$

Ist die Schichtdicke s sehr klein, so wird schon das Glied zweiter Ordnung im Vergleich zu as vernachlässigt. Unter Umständen lässt sich also Gl. (3) mit einiger Annäherung durch die folgende Gleichung ersetzen.

$$[A] = \frac{J_0}{h\nu} as \dots \dots \dots (4).$$

Nimmt man zunächst an, dass die Anzahl der Moleküle $[M]$ ist, die durch die absorbierten Lichtquanten pro Sekunde zersetzt werden, so bedeutet der Ausdruck $\varphi = \frac{[M]}{[A]}$ die Quantumausbeute der Photolyse. Im allgemeinen ist φ in solchen spektralen Gebieten von der Wellenlänge abhängig, in denen φ kleiner als der theoretische Wert ist. Denkt man sich jedoch ein Gebiet, innerhalb dessen der Wert φ in erster Annäherung als konstant gilt,³⁾ so erhält man unter Anwendung der Beziehung der Gl. (4)

$$\frac{[M] h\nu}{J_0 as} = \varphi \dots \dots \dots (5)$$

oder
$$\frac{[M] \nu}{J_0} = k \cdot a \dots \dots \dots (5)'$$

worin $k (= s\varphi/h)$ eine Konstante ist.

Der Ausdruck $\frac{[M] \nu}{J_0}$ in Gl. (5)' stellt in relativem Masse das Verhältnis der Anzahl der

1) Der Umstand, dass die Grenzen der Lichtempfindlichkeit mit dem Ende der Molekularabsorption übereinstimmen, legt es nahe, dass auch das Licht, dessen Wellenlänge grösser als die obige Grenze ist und wegen des Aufhörens der Absorption durch die Verbindung nicht eingeschluckt wird, auf die Verbindung wirksam sein mag, wenn es einen zweckmässigen Sensibilisator gibt. Ich habe versucht, in analoger Weise mit einer Trockenplatte die Schicht von 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure mit Erythrosin, Pinaverdol und Autochrom zu sensibilisieren. Es ergab sich jedoch keine wahrnehmbare Erhöhung der Empfindlichkeit in den längeren Wellenlängen.

2) Abgesehen von den verschiedenen Komplikationen (Reflektion, Refraktion usw.) der lichtempfindlichen Schicht, wird hier der extrem vereinfachte Fall behandelt.

3) Es geschieht oft, dass solch ein gleichmässiges Gebiet in ziemlich breiter Ausdehnung vorhanden ist. Z.B. fand Schröter (Z.f. wiss. Photo. 28, 1, (1931)), dass der Wert φ für die Photolysen der Diazoverbindungen, verursacht durch 4360 \AA und 3660 \AA , praktisch derselbe war.

zersetzten Moleküle zu der der zugeführten Lichtquanten einer und derselben Frequenz, also die relative Lichtempfindlichkeit der Schicht dar. Gl. (5)' zeigt, dass die relative spektrale Empfindlichkeit proportional ist der Absorptionskonstante. Diese Beziehung gilt im qualitativen Sinne selbst dann, wenn die Quantumausbeute innerhalb des in Frage kommenden Gebiets zwar nicht einheitlich ist, aber keine grössere Ungleichmässigkeit als die Absorptionskonstante aufweist.

Im folgenden sei diese Beziehung in den Versuchen geprüft. Zu diesem Zwecke beschäftigen wir uns mit der spektralen Empfindlichkeit der typischen Kopierpapiere von 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure und p-Diazodiphenylaminsulfat.

Versuchsmethode.

Das Erzeugen des Empfindlichkeitsspektrums geschah fast in derselben Weise wie beim vorigen Paragraphen, nur wurde als Lichtquelle anstatt des Eisenbogenlichts die Quecksilberlampe, deren Energieverteilung gemessen worden war, verwendet. Die Ausführung ging in folgender Weise vor sich: die Mol/200 Wasserlösung der genannten Diazoverbindungen wurde mit einem Pinsel auf das Papier gleichmässig aufgestrichen, mit Löschpapier abgewischt und dann in der Dunkelkammer getrocknet. Dies Kopierpapier, angeklebt an einer Glasplatte, wurde zunächst an Stelle der Trockenplatte in einen Quarzspektrographen eingesetzt und mit einer konstant brennenden Quecksilberlampe, bei der das spektrale Energieverhältnis vorher gemessen worden war, belichtet. Die Spaltbreite des Spektrographs war 0,2 mm, die Belichtungsdauer 0,5~3,0 Stdn. Ein gründlicher Unterschied wurde zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Belichtungsdauern nicht beobachtet. Genügend bestrahltes Kopierpapier wurde zunächst mit alkalischer Lösung von Resorzin oder Phlorogluzin, mit Kochsalz gesättigt, entwickelt. Dann trat das Spektrum dadurch in Erscheinung, dass unveränderte Stellen auf dem Papier den roten Farbstoff mit vollem Ton entwickelten, während an der durch Bestrahlung veränderten Stelle die Farbigeit entsprechend geringer war.

Um zunächst die Abnahme der Farbigeit, d.h. die Zersetzungsmenge der Substanz zu ermitteln, habe ich das Negativ dieses Spektrums mit der photographischen Platte (Ilford Process Plate) aufgenommen und die Dichte der Spektrallinien mit einem registrierenden Mikrophotometer¹⁾ gemessen.

Versuchsergebnisse.

1) Spektralempfindlichkeit der Schicht von 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure.

Das Duplikat des in obiger Weise erhaltenen Spektrums des Kopierpapiers und dessen Photometerkurve sind in Abb. 1 eingetragen.

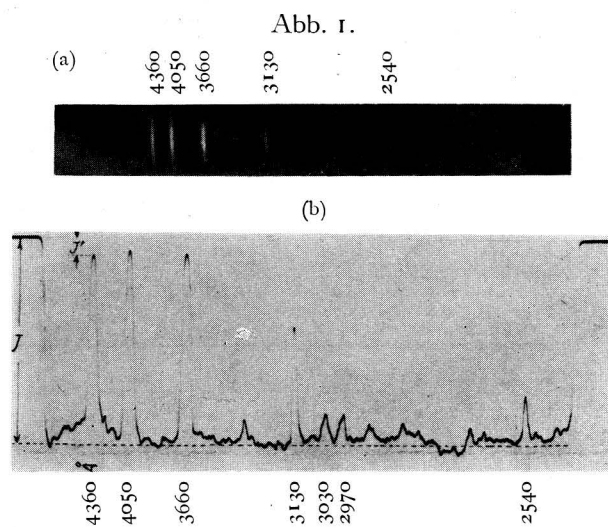


Abb. 1. Das Empfindlichkeitsspektrum (a) und dessen Photometerkurve (b) der dünnen Schicht von 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure.

In der Photometerkurve entspricht der Galvanometeraussschlag, der mit J bezeichnet ist, der am schwächsten geschwärzten Stelle an der Negativplatte, entspricht also der unveränderten Stelle des ursprünglichen Spektrums. Die Zacken stellen zunächst die spektralen Liniengruppen dar, die in der negativen Platte als geschwärzte Bilder ausgeprägt sind. Die Intensität des durch dieses geschwärzte Feld austretenden Lichts wird dann mit J' ausgedrückt. Somit ist die Dichte der spektralen Linien mit $\log \frac{J}{J'}$ gegeben. Der aus dem obigen Diagramm in dieser Weise berechnete Wert von Dichte (D) jeder Liniengruppe ist in Tabelle 2 (zweite Kolumne) zusammengestellt.

In der Tabelle (dritte Kolumne) ist auch die relative Intensität jeder Liniengruppe bei der Lichtquelle eingetragen, die mittels der photographisch-photometrischen Methode ausgemessen wurde²⁾. Dabei ist die Intensität der Liniengruppe von 3660 Å als 1 gewählt.

Die aus diesen Daten berechnete Empfindlichkeit $\frac{D\nu}{J_0}$ der Schicht von 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure ist in willkürlicher Einheit in der vierten Kolumne der Tabelle zusammengestellt, und die Werte sind in Abb. 2 graphisch eingetragen.

Aus Tabelle und Abbildung geht hervor, dass das Kopierpapier der 1-2-4-Diazonaphtholsulfosäure die grösste Empfindlichkeit gegenüber der violetten Linie von 4050 Å aufweist. Vergleicht man zunächst in Abb. 2 die Empfindlichkeitskurve (A)

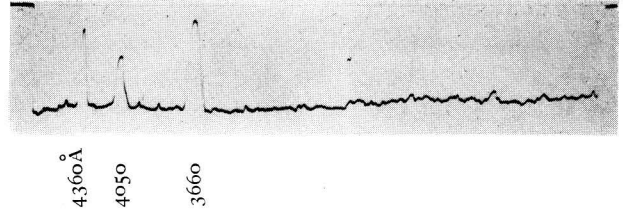
1) Vom Verfasser nach Kipp's Apparatur konstruiert.

2) Prinzip und Ausführung der Messung sind unten angefügt.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit der Schicht von 1-2-4-Diazonaphtolsulfosäure von der Wellenlänge.

Wellenlänge in Å	Dichte der Linien D	Relative Intensität bei der Lichtquelle I_0	Lichtempfindlichkeit Dv/J_0 (willkürl. Einheit)
4360	1,08	0,66	380
4050	1,22	0,43	700
3660	1,14	1,00	310
3130	0,37	0,53	220
3030	0,07	0,22	100
2970	0,07	0,12	200
2540	0,12	0,11	430



Die daraus berechnete Dichte der Liniengruppen und die relative Empfindlichkeit für jede Liniengruppe sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In Abb. 4 ist die spektrale Empfindlichkeit graphisch ausgedrückt.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit von der Wellenlänge.

Wellenlänge in Å	Dichte der Linien D	Relative Intensität bei der Lichtquelle I_0	Lichtempfindlichkeit Dv/J_0 in willkürl. Einheit
4360	0,61	0,66	212
4050	0,32	0,43	183
3660	0,88	1,00	240

Abb. 2.

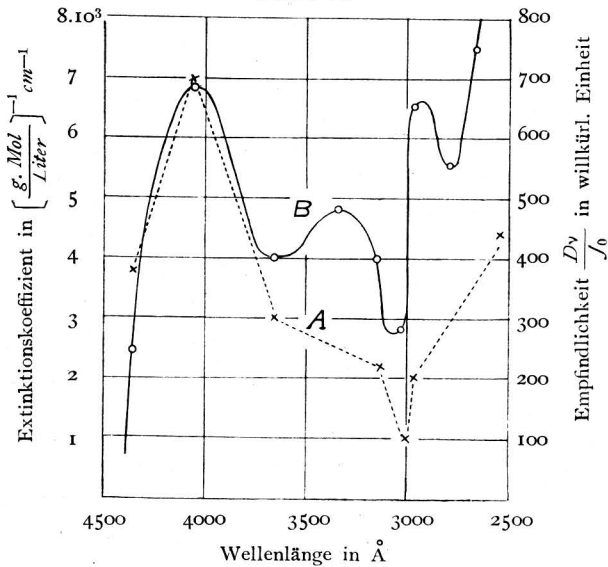


Abb. 2. Spektrale Empfindlichkeitskurve (A) der dünnen Schicht und Extinktionskurve (B) der 1-2-4-Diazonaphtolsulfosäure. Als Abszissenskala ist die Wellenlänge aufgetragen. Die rechte Ordinate gehört zur Empfindlichkeitskurve und gibt $\frac{Dv}{J_0}$ in willkürlicher Einheit. Die linke Ordinate gehört zur Extinktionskurve und gibt ϵ in $\left[\frac{\text{g. Mol}}{\text{Liter}}\right]^{-1} \text{cm}^{-1}$ an. Der Extinktionskoeffizient wurde für die Wasserlösung gemessen.

mit der Extinktionskurve (B), so bemerkt man sofort den parallelen Verlauf der beiden Kurven. Dieser Zusammenhang zwischen der Empfindlichkeit und dem Extinktionskoeffizienten stimmt also mit der Beziehung der Gl. (5)' überein.

2) Spektralempfindlichkeit des Kopierpapiers von p-Diazodiphenylaminsulfat.

Das Duplikat des Empfindlichkeitsspektrums und dessen Photometerkurve sind in Abb. 3 eingetragen.

Abb. 3.

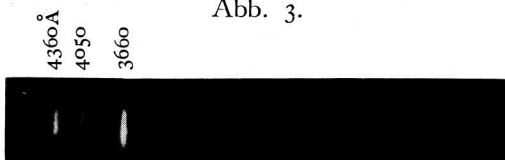


Abb. 4.

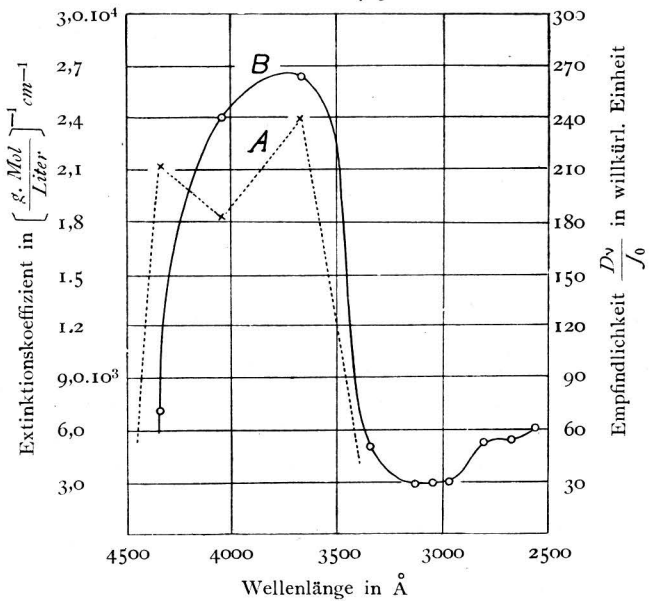


Abb. 4. Spektrale Empfindlichkeitskurve (A) der dünnen Schicht und Extinktionskurve (B) des p-Diazodiphenylaminsulfats.

Aus der Abbildung ersieht man, dass das Kopierpapier von p-Diazodiphenylaminsulfat nur gegenüber den sichtbaren (blauen und violetten) und extremen langultravioletten Strahlungen eine merkliche Empfindlichkeit aufweist, während die Einwirkung des kürzeren Ultravioletts sehr gering ist.

Stellt man zunächst in Abb. 4 den Verlauf der Empfindlichkeitskurve (A) mit dem der Extinktionskurve (B) in Vergleich, so findet man, dass der parallele Verlauf der beiden dadurch zustandekommt, dass die Empfindlichkeit und der Ex-

tinktionskoeffizient immer nur im Gebiet zwischen 4360 Å und 3660 Å einen grossen Wert aufweisen, während sie sich beide nach der lang- und kurzwelligeren Seite hin stark vermindern. Diese Ergebnisse stehen mit der in der Gl. (5) ausgedrückten Beziehung qualitativ im Einklang. Die Abweichung im streng quantitativen Sinne ist zunächst selbstverständlich, wenn man die Komplikationen in Betracht zieht, die sich bei den Erscheinungen der lichtempfindlichen Schicht und dem photographischen Kopieren der Bilder einstellen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass mit Hilfe der Gl. (5) das Wesentliche der Spektralempfindlichkeit der Diazokopierpapiere mittels der Extinktionskurve vorausgesehen werden kann.

Nachtrag.

Im folgenden sei über die Ermittlung der Energieverteilung in der Quecksilberlampe, die bei der Empfindlichkeitsbestimmung eine sehr wichtige Rolle spielt, nachträglich eine genauere Darstellung gegeben. Im allgemeinen ist das Energieverhältnis der Liniengruppen der Quecksilberlampe von den Betriebsbedingungen, von Form, Dimension, Alter u. a. abhängig. Und zwar gibt es eine ziemlich umfangreiche Literatur für die Messungen betreffs der einzelnen verschiedenen Lampen¹⁾. Die praktisch gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der Energieverteilung beruht hauptsächlich auf den thermoelektrischen oder photoelektrischen Erscheinungen. Es gibt aber Arbeiten, bei denen es sich um die Bestimmung mit Hilfe der Fluoreszenzerscheinung handelt. Im vorliegenden Versuch wurde jedoch an Hand des charakteristischen Verhaltens der photographischen Platten bestimmt.

Besonders fruchtbar für die photographische Spektrophotometrie haben sich die neuerdings von G. Harrison²⁾ und C. Mees³⁾ bezüglich der spektralen Sensitometrie der Handelsplatten angestellten Versuche erwiesen. Sie fanden, dass die Kurve $D \cdot \lambda$ für die gleiche Exposition $J \cdot t$ im Spektralbereich der Quecksilberlinien von 2537 Å und 4360 Å unter Umständen zur Abszisse fast parallel verläuft. Ferner ist der Kontrastfaktor $\gamma = \frac{dD}{d \log E}$ für die hochempfindliche Platte unter ein und denselben Entwicklungsbedingungen im Gebiet 2500 und 4500 Å fast unabhängig von der Wellenlänge.

Somit verhält sich jeder Strahl in diesem Gebiet zu den Platten gerade so wie ein einzelner Strahl. Dieser Umstand erleichtert das praktische Verfahren der Spektrophotometrie in hohem Masse.

Für die Praxis wurden zwei Sorten hochemp-

findlicher Platten, Ilford Special Rapid Panchromatic Plate und Wratten Hypersensitive Panchromatic Plate, verwendet. Bequemlichkeitshalber sei hier nur das Ergebnis bei der ersten Platte erwähnt, da sich das Resultat der letzten nur wenig unterscheidet.

Zwecks Prüfung der obigen Verhältnisse in Hinblick auf die Farbempfindlichkeit wählte ich als Lichtquelle eine Quarzwolframlampe (Farbentemperatur $T=2200^\circ$), deren Energieverteilung aus der Planckschen Gleichung hervorgeht. Stellt nämlich $E_\lambda \cdot d\lambda$ die Energie im Wellenlängenintervall $d\lambda$ bei der mittleren Wellenlänge λ dar, so kommt E_λ in folgender Gleichung zum Ausdruck

$$E_\lambda = C_1 \frac{\lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1},$$

worin $C_1 = 5,87 \cdot 10^{-6}$ Erg.cm².sek⁻¹ und $C_2 = 1,43$ cm.Grad zu setzen ist.

Die aus der obigen Gleichung berechneten Werte von $\log E_\lambda$ für einige Wellenlängen des Quecksilberbogens sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Da aber die Strahlungen der verschiedenen Wellenlängen durch das Prisma verschieden dispergiert werden, so wird das Intensitätsverhältnis dadurch umgeformt. Die Umrechnung auf die Intensitätsverhältnisse, bezogen auf das prismatische Spektrum, ist an Hand der empirisch ermittelten Dispersionskurve leicht erreichbar. Die zu korrigierenden Werte $\log d$ sind in Tabelle 4 angegeben. Setzt man $\log E' = \log E + \log d$, so zeigt $\log E'_{\lambda_1} - \log E'_{\lambda_2}$ ($= \Delta \log E'$) den Logarithmus des Verhältnisses der Energie der verschiedenen Wellenlängen in demselben Intervall im prismatischen Spektrum.

Wird zunächst die Dichte an zwei verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 zu D_{λ_1} und D_{λ_2} bestimmt, so lässt sich der Kontrastfaktor (γ) aus $\gamma = \frac{D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2}}{\Delta \log E'}$ berechnen.

Abb. 5 zeigt das Intensitätsdiagramm des Spektrums der Wolframlampe, das durch den Mikrophotometer registriert wurde. Daraus wurde die Dichte bei einigen Wellenlängen berechnet. Die Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

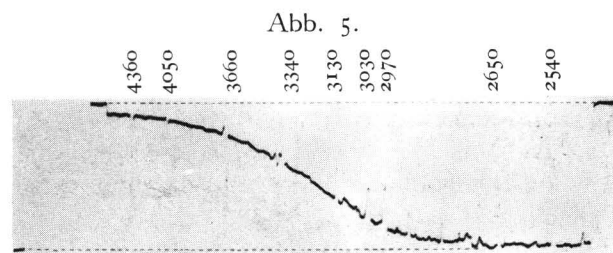


Abb. 5. Photometerkurve des Spektrums der Quarzwolframlampe.

1) Siehen z.B. Weigert: Optische Methode der Chemie, S. 290, (1927).
 2) J. Optical Soc. Amer. 11, 341, (1925), 19, 267, (1929).
 3) J. Optical Soc. Amer. 21, 768, (1931).

Tabelle 4.

Ermittlung des Werts γ der Platte durch Eichung mittels der Quarzwolframlampe.

Wellenlänge in Å	$\log E$	$\Delta \log E^{1)}$ ($= \log E_{\lambda_1}/E_{\lambda_2}$)	$\Delta \log d$ ($= \log d_{\lambda_1}/d_{\lambda_2}$)	$\Delta \log E'$ ($= \Delta \log E + \Delta \log d$)	D Dichte	ΔD ($D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2}$)	$\gamma = \frac{\Delta D}{\Delta \log E'}$
4360	10,100	0,347	0,088	0,435	1,17	0,17	0,39
4050	9,753						
3660	9,230	0,523	0,142	0,665	0,69	0,31	0,47
3340	8,688	0,542	0,125	0,667	0,38	0,31	0,47
3130	8,262	0,426	0,088	0,514	0,18	0,20	0,39
3030	8,035	0,227	0,047	0,274	0,10	0,08	0,29
2970	7,889	0,146	0,020	0,166	0,08	0,02	0,12

1) Differenz von $\log E$ zwischen je zwei benachbarten Wellenlängen.

Berechnet man zunächst aus diesen Daten den Wert von γ , so findet man, wie in Tabelle 4 zu sehen ist, dass dieser im Gebiet $D=1,2 \sim 0,18$ annäherungsweise unabhängig ist von der Wellenlänge und, dass im Mittel $\gamma=0,43$ zu setzen ist. Dass zunächst der Wert γ bei geringerer Dichte sich vermindert, ist eine wohlbekannte Eigenschaft der photographischen Platten.

Misst man also die Differenz der Dichte (ΔD) der zwei Spektrallinien verschiedener Wellenlängen, so lässt sich das Energieverhältnis zwischen denselben durch $\log \frac{E_{\lambda_1}}{E_{\lambda_2}} = \frac{\Delta D}{0,43}$ berechnen.

Abb. 6 ist die photometrische Kurve des Spektrums der Quecksilberlampe, das unter denselben Bedingungen wie das Spektrum der Wolframlampe aufgenommen und entwickelt wurde. Der Brennzustand der Lampe war auch derselbe wie bei den Versuchen im vorigen Paragraphen. In Tabelle 5 sind die Dichten der einzelnen Liniengruppen und die daraus berechneten relativen Intensitäten wiedergegeben, wobei die Intensität der Liniengruppe von 3660 Å als Einheit gewählt wurde.

Abb. 6.

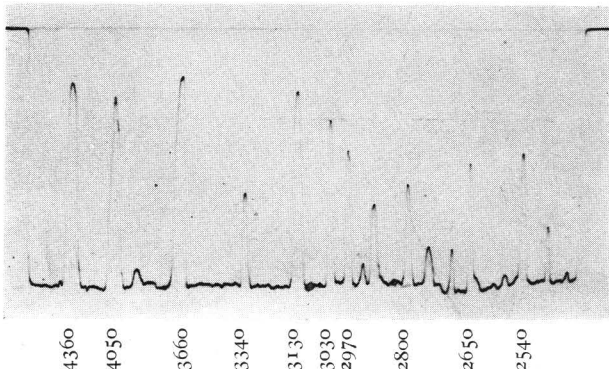


Abb. 6. Photometerkurve des Spektrums der Quecksilberlampe.

Tabelle 5.

Energieverteilung bei der Quecksilberlampe.

Wellenlänge in Å	Dichte der Linien	$\frac{D_{3660 \text{ Å}} - D}{0,43} = \log \frac{E_{3660 \text{ Å}}}{E}$	$\frac{E}{E_{3660 \text{ Å}}}$
4360	0,658	0,176	0,66
4050	0,575	0,370	0,43
3660	0,734	—	1,00
3130	0,616	0,275	0,53
3030	0,450	0,660	0,22
2970	0,328	0,942	0,11 (5)
2800	0,223	1,190	0,065
2650	0,285	1,040	0,091
2540	0,324	0,955	0,11

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Mitteilung wurde versucht, einen Einblick in die auf Diazverbindungen chemisch wirksamen Strahlungen und die Spektralempfindlichkeit der Diazokopierpapiere zu geben.

1) Manche Diazverbindungen (Diazobenzol- und -naphthalinderivate) werden durch Lichte, deren Wellenlängen kleiner als 4500~4000 Å sind, immer zersetzt.

2) Die Grenzen der Lichtempfindlichkeit (die langwelligsten Schwellen des Empfindlichkeitsbereichs) stimmen mit den Grenzen der Molekularabsorption überein.

3) Es wurde die Beziehung zwischen der Spektralempfindlichkeit und dem Extinktionskoeffizienten abgeleitet, die unter Umständen durch folgende Gleichung zum Ausdruck kommt,

$$\frac{D\nu}{J_0} = k \cdot \varepsilon,$$

worin die linke Gleichungsseite die Spektralempfindlichkeit, ε den Extinktionskoeffizienten und

k eine Konstante darstellen.

4) Die obige Beobachtung bestätigte sich im qualitativen Sinne bei den typischen Kopierpapieren wie von 1-2-4-Diazonaphtolsulfosäure und p-

Diazodiphenylaminsulfat: Bei diesen Kopierpapieren verläuft die Kurve der Spektralempfindlichkeit etwas parallel mit der Extinktionskurve.

(Eingegangen am 15. Oktober 1933)