

mehr die Sonne annehmen — ein Zusammenhang mit der geographischen Breite und der Häufigkeit der Polarlichter wäre dann zu erwarten (Kohlörster, Swinnea 1919, Akyma 1925). Vielmehr weist die Beziehung zur Sternzeit, Eintreten der Maxima bei Kulmination der Milchstraße, sowie die außerordentliche Härte auf bevorzugte Gegenden im Kosmos als Ausgangsorte der Strahlung hin, wobei die Schwankungen durch die Absorption im Luftpantel der Erde hervorgerufen werden sollten. Solche besonderen Gebiete am Himmelsgewölbe wären nach der geistreichen Hypothese von Nernst diejenigen, wo junge Materie sich vorzugsweise bildet oder sich im frühen Stadium der Entwicklung befindet, also vom entstehenden Atom über die Urnebel bis zu den jungen roten Riesensternen, die in der Nähe der Milchstraße häufiger auftreten. Neben den sichtbaren Nebeln dürften auch die photographischen dunklen Nebelmassen eine Rolle spielen. Derartige Annahmen haben vor allen andern Hypothesen das voraus, daß hierbei Energieumwandlungen zu erwarten sind, wie sie zur Erklärung der Härte der Strahlung gefordert werden müssen. Für die Nernstsche Hypothese sprechen auch die Beobachtungen über die Zunahme der Ionisation und der durchdringenden Strahlung während des Vorüberganges des Halleyschen Kometen an der Erde sowie die theoretischen Überlegungen v. Schweidlers und Seeligers über die möglichen Quellen der Höhenstrahlung. Nach beiden Autoren bleibt als einzige, mit den Beobachtungen Kohlörsters einigermaßen verträgliche Annahme die einer über den ganzen Welt Raum verteilten Strahlungsquelle, wobei deren Dichte, d. h. Anordnung der strahlenden Materie im All, nicht berücksichtigt zu werden braucht. Die zunächst von Wigand skizzierte, von Linke näher ausgeführte und von Seeliger umfassend theoretisch behandelte Annahme, daß die Strahlung in gewissen Schichten der Stratosphäre oberhalb der Troposphäre, also von etwa 12 km an aufwärts ihren Ursprung hat, scheitert, wie alle derartigen Erklärungsversuche, an der außerordentlichen Härte der Strahlung, die das Hauptargument für die Nernstsche Hypothese und den kosmischen Ursprung der Höhenstrahlung bildet. Um einen Begriff von der Härte der Strahlung zu geben, sind in der folgenden Zahlentafel 2, die zuerst von Kohlörster bestimmten und dann von anderen berechneten und bestätigten Absorptionskoeffizienten zusammengestellt.

### Zahlentafel 2.

#### Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

Beobachtungen von	Absorbierende Substanz	Berechnet von	Absorptionskoeffizient $\mu_{H_2O}$ in $cm^{-1}$
Kohlörster 0—9300 m	Luft	Kohlörster 1914	$5,5 \cdot 10^{-3}$
" 0—9300 m	"	v. Schweidler 1915	$5,8 \cdot 10^{-3}$
" 0—9300 m	"	Linke 1916	$3,6 \cdot 10^{-3}$
" 0—9300 m	"	Seeliger 1918	$3,8 \cdot 10^{-3}$
" 2300—3500 m	"	Kohlörster 1923	$2,6 \cdot 10^{-3}$
" 2300 m	Eis	"	$1,6 \cdot 10^{-3}$
" 3500 m	"	"	$2,7 \cdot 10^{-3}$
" 40 m	Wasser	"	$2 \cdot 10^{-3}$
Millikan 1400 m	"	Millikan 1925	$1,8 \text{--} 3,0 \cdot 10^{-3}$
" 3900 m	"	"	$1,8 \text{--} 3,0 \cdot 10^{-3}$
Myssowsky und Tuwim 30 m	Myssowsky und Tuwim 1925		$3,6 \cdot 10^{-3}$
Härteste bisher gemessene $\gamma$ -Strahlung von RaC	"	"	$3,9 \cdot 10^{-2}$
" " "	ThD	"	$3,3 \cdot 10^{-2}$

Zum Vergleich sind auch die Absorptionskoeffizienten der bisher gemessenen härtesten  $\gamma$ -Strahlen des Radium C und Thorium D angeführt. Diesen gegenüber hat also die

Strahlung einen mindestens 15mal kleineren Absorptionskoeffizienten, und ihre Wellenlänge — denn es dürfte sich um eine elektromagnetische Strahlung handeln — errechnet sich daraus nach Bothe's Formel über die Streuung zu  $\lambda \approx 2 X$ -Einheiten,  $= 2 \cdot 10^{-11} cm$ , ihre Frequenz zu etwa  $\nu \approx 1,5 \cdot 10^{21}$ , so daß das Wirkungsquantum den außerordentlich hohen Wert von  $h \cdot \nu \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ Erg}$  erhält, einen von keinem andern physikalischen Vorgang bisher erreichten Wert. Im Vergleich mit den bisher bekannten kürzesten  $\gamma$ -Strahlen von  $\lambda = 5,6 X$ -Einheiten (Elliott) ist also ihre Wellenlänge noch rund 3mal kleiner, so daß für sie die Kristallgitter viel zu grob sind, um ein Beugungsspektrum hervorzurufen. Wollte man sie durch Entladung in einem Röntgenrohr erzeugen, so müßte man entsprechend der Einstein'schen Formel mit Spannungen von rund 6 Millionen Volt arbeiten.

Ebenso wie die anderen  $\gamma$ -Strahlen wird die Höhenstrahlung natürlich stark gestreut, und die dabei entstehende Sekundärstrahlung ist entsprechend weicher, aber immer noch von der Härte der gewöhnlichen  $\gamma$ -Strahlen. Der Härtungseffekt beim Durchsetzen dicker Schichten macht sich in der geringen Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit der Höhe bemerkbar, indem er von etwa  $2 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$  in Erdnähe bis auf  $5 \cdot 10^{-3} cm^{-1}$  in 9000 m Höhe zunimmt, wie aus den Ballonbeobachtungen von Kohlörster hervorgeht.

Die so harte Strahlung ionisiert weniger gut als weichere Strahlen, ihre Ionisationswirkung wird aber durch das Auftreten der Sekundärstrahlen gesteigert, und so ist ihr Einfluß auf den Ionisierungszustand der Atmosphäre sicher von größter Bedeutung, dürfte doch auf sie letzten Endes die Aufrechterhaltung des Erdfeldes zurückzuführen sein.

Sollte die Nernstsche Erklärung über die Entstehung der Höhenstrahlung zutreffen, so würden wir in der Höhenstrahlung ein neues Mittel zur Erforschung des Geschehens im Weltall besitzen, während wir bisher nur auf den Lichtstrahl allein angewiesen waren. [A. 48.]

### Fortschritte der Photographie.

Von Dr. WALTER MEIDINGER, Berlin.

(Eingeg. 7. April 1926)

Bis vor ungefähr 15 Jahren war die photographische Industrie relativ zu anderen Zweigen der chemischen Großindustrie unbedeutend. Sie baute sich auf rein empirischer Grundlage auf und ein allgemein wissenschaftliches Interesse für die photographischen Vorgänge bestand nicht. Erst in neuerer Zeit in engem Zusammenhang mit der immer bedeutungsvolleren Anwendung der Photographie als Hilfsmittel für die gesamten Wissenschaften und vor allem auch mit dem Aufblühen der Filmindustrie ist der photographische Prozeß mehr in den Kreis wissenschaftlicher Arbeiten gezogen worden. Die sehr viel ältere Technik hat hier einen weiten Vorsprung vor der Wissenschaft, wenn auch gerade in dem letzten Jahrzehnt mit dem Aufblühen der Photochemie die Theorie des photographischen Prozesses recht erhebliche Fortschritte gemacht hat. Die Anwendung der Quantentheorie auf die Photochemie, speziell die Aufstellung der Einstein'schen Lichtquantentheorie, hat auch auf die Photographie, dieses Spezialgebiet der Photochemie, sehr anregend gewirkt. Im folgenden wird weniger von prinzipiellen Fortschritten auf technischem Gebiet als vielmehr auf wissenschaftlichem Gebiet zu berichten sein.

Von den Fortschritten in der Technik der Schwarz-Weiß-Photographie ist an erster Stelle als industriell-technisch Bedeutungsvolles die Ausarbeitung und

Übertragung der Herstellungsmethoden des photographischen Negativ- oder Positivmaterials für die Ausmaße, wie sie ein technisch vollkommener Fabrikationsgang erfordert, zu nennen. Erst auf Grund jahrelanger Arbeiten, welche die Wirkungsart der einzelnen Faktoren in den rein empirischen Fabrikationsrezepten klarstellten und wissenschaftliche Prinzipien, wie genau definierte Arbeitsweise, Systematik usw. in die Rezepte hineinbrachten, konnte sich die Herstellung photographischer Präparate zu einer Industrie entwickeln, mit einer Tagesproduktion von etwa 5000 kg Emulsion (das sind 15 000 m<sup>2</sup> oder 400 000 m Film) in einer der größten deutschen Filmfabriken (Agfa)<sup>1)</sup>.

Haud in Hand mit dem Ausbau der technischen Herstellungsweise der photographischen Emulsionen geht eine größere Differenzierung in den Emulsionstypen, um sie den jeweiligen Anforderungen anzupassen. Während früher im allgemeinen Emulsionen annähernd gleicher Empfindlichkeit und relativ kräftiger Gradation, d. h. geringer Abstufung zwischen den hellen und dunklen Stellen des Aufnahmeobjektes, zur Anwendung kamen, hat man heute Negativmaterial von sehr verschiedenen Eigenschaften bezüglich Empfindlichkeit und Gradation zur Verfügung, welche den Anforderungen der mannigfältigen Anwendungsgebiete der Photographie weitgehend Rechnung tragen. So verwendet heute der Atelierphotograph Porträtplatten und Films, die höchst empfindlich sind und eine sehr „weiche Gradation“, d. h. eine möglichst differenzierte Abstufung zwischen den „Laternen“ und den „Schatten“ des Aufnahmeobjektes ergeben. Das Gegen teil zu den Porträtplatten findet man in den „Reproduktionsplatten“ und Reproduktionsfilms. Diese haben nur geringe Empfindlichkeit und eine sehr steile Gradation, wie es für die Herstellung von Reproduktionen von Strichzeichnungen usw. erwünscht ist. Weiterhin werden für den Amateur (Landschaftsphotographie, Momentphotographie), für die Röntgentechnik, für das Tiefdruckverfahren und zur Herstellung von Diapositiven Platten und Films mit speziellen Eigenschaften fabriziert.

In allerneuester Zeit ist auf dem Gebiet der Emulsionstechnik eine Erkenntnis von prinzipieller Bedeutung zu verzeichnen. Bei der Herstellung der Bromsilber-gelatine-Emulsionen wird die Empfindlichkeit der Emulsionen vor allem durch die sogenannte „Reifung“, d. h. durch eine längere Digestion der Emulsion bei erhöhter Temperatur, erzielt. Der maximal erreichbare Reifungsgrad, d. h. die höchste erreichbare Empfindlichkeit der Emulsion, ist dabei in der Hauptsache von der Gelatine abhängig, und zwar bis vor kurzem in völlig unbekannter Art und Weise. Es gelang nun, aus gewissen Gelatinen schwefelhaltige Verbindungen zu isolieren, denen offenbar das Reifungsvermögen der betreffenden Gelatine zuzuschreiben ist<sup>1a)</sup>). Das Charakteristische aller dieser bisher bekannten Verbindungen ist ihr Schwefelgehalt. Durch Zusatz dieser Substanzen können nicht reifende Gelatinen zu hochreifenden gemacht werden\*). — Obwohl von einer technischen Ausnutzung der vorstehend erwähnten Tatsachen noch nicht gesprochen werden kann, war doch hier im Abschnitt der technischen Fortschritte

<sup>1)</sup> Nach Presse-Berichten.

<sup>1a)</sup> Sheppard, Phot. Ind. 65, 386 [1925]. Deutsche Übers. Phot. Ind. [1925].

\*) Die Empfindlichkeitsunterschiede zweier Emulsionen, von denen die eine mit „schlecht reifender“, die andere mit „hochreifender“ Gelatine hergestellt ist, können mitunter den Faktor 100 überschreiten. Durch Zusatz der erwähnten „Reifungssubstanzen“ zu einer solchen unempfindlichen Gelatine kann man also evtl. 100 mal empfindlichere Emulsionen herstellen als die Gelatine an sich ergeben würde. In diesem

wegen der unübersehbaren Folgen, welche diese Erkenntnis für die Herstellung von Emulsionen haben kann, davon zu sprechen.

Eine der bedeutendsten Errungenschaften für die Technik der Schwarz-Weiß-Photographie ist die Auffindung der sogenannten Desensibilisatoren durch Lüppocoamer<sup>2)</sup>. Die Anwendung dieser Farbstoffe als Zusatz zum Entwickler erlaubt die Entwicklung hochempfindlicher photographischer Platten oder Films in hellem, gelbem Licht. Man hat nur nötig, der gebrauchsfertigen Entwicklerlösung den betreffenden Desensibilisationsfarbstoff zuzusetzen, so daß er in ganz geringer Konzentration (etwa 1 : 10 000) im Entwickler enthalten ist. Die Platte oder der Film wird zunächst bei gewöhnlicher Dunkelkammerbeleuchtung etwa 1 Minute anentwickelt. Darauf kann in hellem gelben (elektrischen) Licht zu Ende entwickelt werden, ohne daß Schleier auftritt.

Als geeigneten Farbstoff fand Lüppocoamer zuerst das Phenosafranin. Später sind noch vorteilhaftere Farbstoffe gefunden worden. Die besten Resultate ergaben das bereits jetzt viel angewandte Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb<sup>3)</sup>.

Nicht nur gewöhnliche, für blaues Licht empfindliche Bromsilberplatten, sondern auch für das ganze sichtbare Spektrum sensibilisierte Platten [panchromatische Platten<sup>3a)</sup>] lassen sich auf die beschriebene Weise mit Hilfe der Desensibilisatoren bei hellem elektrischen Licht entwickeln. Vor allem ist daher die Anwendung der Desensibilisatoren für Farbrasterplatten, also für die Photographie in natürlichen Farben, praktisch von großem Vorteil, da diese mit panchromatischer Emulsion begossenen Platten naturgemäß für gewöhnlich nur bei ganz schwachem aktiven (grünen) Licht entwickelt werden dürfen. Hierdurch wird aber die Beobachtung des Entwicklungsverlaufes außerordentlich erschwert, wenn nicht — wenigstens für den Ungeübten — zum Teil unmöglich gemacht. Bei Verwendung von Pinakryptolgelb dagegen kann die Entwicklung ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden. Für Farbenplatten hat sich vor allem das Pinakryptolgelb bewährt, da dieses die Farbtöne nicht beeinflußt.

Die Farbrasterplatten (z. B. Agfa) liefern bekanntlich ein farbiges Diapositiv. Die naturgetreue Farbwiedergabe ist dabei weitgehend unabhängig von den Manipulationen bei der Herstellung (Exposition und Entwicklung) des Bildes; sie erfolgt also insofern zwangsläufig. Das Problem der Farbenphotographie<sup>4)</sup> ist praktisch somit weitgehend gelöst. Unbefriedigend ist das Resultat des Farbrasterverfahrens nur noch, weil die Möglichkeit, das Bild in der Aufsicht zu erhalten, also auf Papier zu bekommen, fehlt.

Von einer Lösung des Problems, die farbige Wiedergabe eines Objektes auf Papier zu erhalten, ist sowohl Wissenschaft wie Technik noch weit entfernt. Lediglich das alte Dreifarbandruckverfahren, bei dem bekanntlich drei Negative hinter einem Rot-, Grün- und Blaufilter hergestellt, in den Komplementärfarben (Grünblau, Purpur und

Sinnes sind die Nachrichten aufzufassen, welche in letzter Zeit wiederholt in Fachzeitschriften erschienen und die Behauptung enthielten, daß in Amerika (Kodak), von wo die Notizen ausgingen sind, Emulsionen von hundertfacher Empfindlichkeit hergestellt werden könnten.

<sup>2)</sup> Lüppocoamer, Das Phenosafraninverfahren. Ed. Liesegangs Verlag, M. Eger, Leipzig.

<sup>3)</sup> Vgl. „Pina-Handbuch der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Farbwerke Höchst a. Main (Agfa).

<sup>3a)</sup> Über Sensibilisatoren und deren Anwendung, vgl. „Pina-Handbuch, I. c.

<sup>4)</sup> Vgl. Vortrag im Bezirksverein Mittel- u. Niederschlesien des V. d. Ch., Prof. Dr. J. Eggert, Berlin (Agfa), in Z. ang. Ch. 39, 364 [1926].

Gelb) eingefärbt und dann übereinandergedruckt werden, ist auf diesem Gebiet bisher in praktische Anwendung gekommen. Durch das verschieden starke Drucken der einzelnen Teilnegative, welches ganz vom Arbeiten des Ausführenden abhängt, entbehrt das Verfahren und jede andere auf diesem Grundprinzip aufgebaute Methode (Pinatypie, Uvachromie, Jos-Pe-Verfahren) der Zwangsläufigkeit in der naturgetreuen Farbtonwiedergabe.

Wesentlich bedeutender und umfangreicher als die eben erwähnten Fortschritte in der Technik sind die Fortschritte auf dem wissenschaftlichen Gebiete der Photographie. Im Mittelpunkt der Forschung steht die Theorie des gewöhnlichen Negativ-Verfahrens. Die hierin auftretenden Probleme kann man in drei Gruppen einteilen:

1. Struktur der photographischen Emulsionen.
2. Vorgänge bei der Belichtung der Platte.
3. Die entwickelte Schwärzung auf der Platte in Abhängigkeit von der aufgestrahlten Lichtmenge.

Die Bearbeitung der meisten dieser Probleme ist erst mit Hilfe von neueren Untersuchungsmethoden und Anschaufungen, wie sie jetzt in der Photochemie und Kolloidchemie üblich sind, möglich geworden.

So ist für die Klärung der Struktur der Bromsilberkörner, aus denen eine Emulsion besteht, die Röntgenspektralanalyse von großer Bedeutung geworden. Erst mit ihrer Hilfe war es möglich, zu entscheiden, ob die Bromsilberkörner wohldefinierte Kristalle oder nur koagulierte Sekundärteilchen sind. Die mikroskopische Betrachtung ergibt zwar bereits, daß die Bromsilberkörner regelmäßig ausgebildete Formen haben, wodurch die Annahme von Bromsilberkristallen nahe liegt. Doch einen positiven Beweis lieferte erst das Röntgendiagramm. Es ergab sich, daß die Silverbromidkörner im regulären System kristallisiertes Silverbromid<sup>5)</sup> sind. Sie formen sich meist durch Wachsen in einer bevorzugten Richtung zu Täfelchen, deren Dicke  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$  ihrer durchschnittlichen Breite beträgt. Ein kleinerer Teil der Körner hat mehr körperliche Struktur<sup>6)</sup>.

Für das Verständnis der weiteren Ausführungen ist zunächst die Erläuterung eines für die Theorie des photographischen Prozesses elementaren Grundbegriffs notwendig. Die Wirkungsweise der photographischen Platte verkörpert sich in der Kurve, welche die Abhängigkeit der entwickelten Schwärzung von der aufgestrahlten Lichtmenge darstellt. Auf der Ordinate trägt man also die entwickelten Schwärzungen, auf der Abszisse die Lichtmengen auf. Als Schwärzung wird definiert

$$\lg \frac{\text{auffallende Lichtmenge}}{\text{durchgelassene Lichtmenge}}$$

so daß z. B. Schwärzung 3,0 bedeutet: Es fällt nur  $\frac{1}{1000}$  des auffallenden Lichtes durch die geschwärzte Platte hindurch. Die Lichtmengen trägt man zweckmäßig, infolge des großen Umfangs der vorkommenden Variationen (1 : 10<sup>6</sup>), ebenfalls als Logarithmen auf. Man spricht dann von der „logarithmischen Schwärzungskurve“. Diese hat die Form eines lateinischen S (Fig. 1) und ist für jede Emulsion das Charakteristikum. Man erkennt aus ihr die Empfindlichkeit und die Gradation (Abstufung zwischen hell und dunkel, steile und flache Gradation) der Emulsionen. Die S-Kurve hat ein Maximum: Für sehr große Belichtungen (< 1 Lumensec./qcm) nehmen die entwickelten Schwärzungen denen geringerer Belichtungen gegenüber ab (Solarisation).

<sup>5)</sup> Trivelli u. Sheppard, The silver bromide grain of phot. emulsion, Monographs of the theory of photography, Eastman Kod. Co. No. 1; R. Blunck u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. 77, 477 [1925]; P. P. Koch u. H. Vogler, Ann. d. Phys. 77, 495 [1925].

<sup>6)</sup> R. B. Wilsey, Phil. Mag. 42, 262 [1921].

sation). Die Deutung der Schwärzungskurve ist das Hauptziel der Theorie des photographischen Prozesses.

Von der Struktur der photographischen Emulsionen ist nun auch die Schwärzungskurve abhängig. Das mikroskopische Bild einer hochempfindlichen Emulsion ergibt, daß die Bromsilberkörner in ihrer Größe sehr variieren, und die Untersuchung der Beziehungen zwischen der Schwärzungskurve und den Körnern der Emulsion ergab folgende Resultate:

1. Mit wachsender Korngröße steigt im allgemeinen die Empfindlichkeit einer Emulsion<sup>7)</sup>.
2. Mit steigender Empfindlichkeit nimmt die Verschiedenheit der Korngrößen zu. Unempfindliche Emulsionen haben einheitlichere Körner als hochempfindliche<sup>8)</sup>.
3. Mit wachsender Empfindlichkeit bzw. (nach 2.) mit größerer Verschiedenheit der Körner wird die Schwärzungskurve flacher<sup>9)</sup>.

Zu diesen Ergebnissen ist noch eine sehr wichtige Ergänzung zu machen, welche bei photographischen Untersuchungen und Beobachtungen niemals außer acht zu lassen ist: Alle Ergebnisse über Beziehungen der einzelnen Emulsionseigenschaften zueinander gelten nur für Emul-

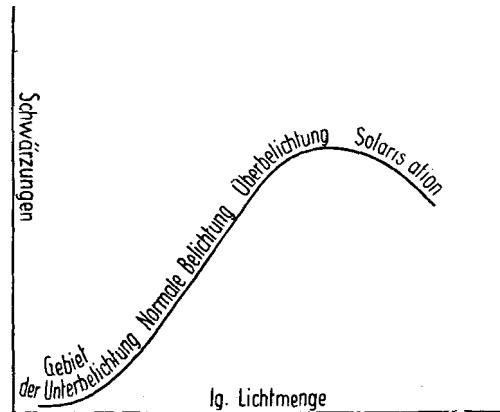


Fig. 1. Typus einer logarithmischen photographischen Schwärzungskurve.

sionen ein und derselben Herstellungsart. So kann man z. B. zwei Emulsionen auf verschiedenen Wegen so herstellen, daß die empfindlichere die kleineren Körner hat (vgl. 1.). Da bei der Herstellung von Emulsionen sehr viel Faktoren eine große Rolle spielen und die Variation jedes einzelnen Faktors eine wesentliche Verschiebung der Emulsionseigenschaften zur Folge haben kann, so mag man hieraus ermessen, wie schwierig sich die Erforschung der Vorgänge auf der photographischen Platte gestaltet.

Die quantitative Untersuchung der Beziehung zwischen Schwärzungskurve und Korngrößenverteilung (3.) ist besonders von amerikanischen Forschern in den letzten Jahren mit einem großen Aufwand an Mühe und Zeit betrieben worden<sup>10)</sup>. Um zunächst verschiedene Korngrößenklassen abzutrennen, werden Methoden aus der Kolloidchemie wie Sedimentation, Zentrifugation, Ultrafiltration usw. angewandt. In den einzelnen Fraktionen werden dann die Körner mikroskopisch ausgezählt und planimetriert.

<sup>7)</sup> Wightman, Trivelli u. Sheppard, J. phys. Ch. 27, 1 [1923].

<sup>8)</sup> Dieselben, I. c.

<sup>9)</sup> Wightman, Trivelli u. Sheppard, J. phys. Ch. 28, 529 [1924].

<sup>10)</sup> Wightman u. Sheppard, bzw. Wightman, Trivelli u. Sheppard, The size frequency distribution of particles of silver halide in phot. emulsions and its relation to sensitometric characteristics. I—VI Journ. of phys. Chem. [1921—1924].

Auf diese Weise wurde gefunden, daß sich die Kornverteilung in hochempfindlichen Emulsionen annähernd durch mathematische Funktionen darstellen läßt (Exponentialfunktion oder Gaußsche Fehlerfunktion).

Infolge der großen Oberfläche der Bromsilberkörner spielen hier Adsorptionserscheinungen eine große Rolle. Sensibilisation und Desensibilisation werden als Adsorptionserscheinungen aufgefaßt. Durch die Vorstellung einer Adsorption von Silber- oder Bromionen an Korn gelang es durch elektrostatische Betrachtungen, eine einfache Deutung für die Tatsache zu geben, daß mit Silberionenüberschuß hergestellte Bromsilberkörner so sehr viel labiler sind als mit Bromionenüberschuß dargestellte<sup>11)</sup>.

Es kommen nun die eigentlichen Vorgänge des photographischen Negativverfahrens zur Besprechung. Verfolgt man die Entstehung eines photographischen Negativs, so ist in der Belichtung der Platte ein primärer, rein photochemischer Prozeß und in der darauffolgenden Entwicklung ein sekundärer Vorgang zu erblicken. Es wäre also zunächst das Wesen jedes einzelnen Vorganges zu erklären, um schließlich beide Vorgänge zueinander in Beziehung zu setzen.

Nach Belichtung einer photographischen Platte nimmt man bekanntlich keinerlei Veränderung in der Schicht, auch nicht mit komplizierten Hilfsmitteln, wie z. B. Ultramikroskop, wahr. Nur bei extrem starken Belichtungen, wie sie in der Praxis nicht zur Anwendung kommen, kann man mit dem Mikroskop in den Bromsilberkörnern schwarze Punkte bemerkten, welche auf eine Veränderung schließen lassen<sup>12)</sup>. Bei normaler Belichtung jedoch ist die hervorgerufene Entwickelbarkeit der Körner das einzige Anzeichen der Wirkung der Belichtung. Dieser primär durch die Lichtwirkung veränderte Teil des Bromsilbers, welcher die Entwickelbarkeit der belichteten Bromsilberkörner bedingt, ist das sogenannte latente Bild.

Es erhebt sich zunächst die Frage nach der qualitativen Substanz des latenten Bildes. Eine sichere direkte Entscheidung ist infolge der geringen Masse des latenten Bildes nicht ohne weiteres herbeizuführen. Infolgedessen haben viele Hypothesen existiert. Während man zuerst eine Zerlegung des Bromsilbers in Brom und Silber, für die Substanz des latenten Bildes also Silber annahm, neigte man später zu der Meinung, daß Subhaloide, also silberreichere Halogenverbindungen oder Oxydationsprodukte der Halogene entstünden. Indessen hat die neueste Forschung die Existenz der Silberkeime ziemlich sichergestellt. Einerseits ist es gelungen, für sehr hohe Belichtungen und auch im obersten Teil der normalen Schwärzungskurve das Silber des latenten Bildes durch Titration direkt zu bestimmen<sup>13)</sup>, sowie die Abspaltung von Brom bei sehr starken Belichtungen von bindemittelfreiem Bromsilber nachzuweisen<sup>14)</sup>. Anderseits ist man imstande, mit Hilfe der Annahme von Silberkeimen die Entstehung der Schwärzungskurve mit den Umkehrerscheinungen der Solarisation zu erklären (s. unten).

Über den quantitativen Zusammenhang zwischen der von der photographischen Schicht absorbierten Energie und der Masse des latenten Bildes haben umfangreiche Arbeiten der letzten Jahre Aufklärung geschaffen<sup>15)</sup>. Von diesem rein photochemischen Problem aus hat die Quanten-

theorie neue Anregungen und Vorstellungen in die Photographie gebracht<sup>16)</sup>.

Um die in Frage stehende Aufgabe zu lösen, ist erstens der von der lichtempfindlichen Schicht absorbierte Teil der auffallenden Lichtmenge und zweitens das in der Schicht ausgeschiedene (also nicht entwickelte!) Silber zu bestimmen. Um überhaupt meßbare Silbermengen zu erhalten, ist es nötig, sehr stark zu belichten, und zwar mindestens mit einer Lichtmenge, die dem Beginn der Solarisation (s. Fig. 1) entspricht.

Die absorbierte Lichtmenge wird im absoluten Maß (Calorien oder Quanten  $h\nu$ ) mit Hilfe einer Thermosäule und eines Spiegelgalvanometers bestimmt, indem man zunächst die Intensität der Lichtquelle direkt und dann mit Zwischenschaltung der photographischen Schicht mißt. Die Differenz ergibt dann unter Berücksichtigung der Reflexion die Absorption. Diese ist nun nicht ganz dem Bromsilber allein zuzuschreiben, sondern zu einem großen Teil der Gelatine. Da nämlich ein Lichtstrahl nicht in gerader Linie durch die Schicht geht, sondern infolge Reflexion an den Bromsilberkristallen einen viel längeren Weg in der Schicht zurücklegt als deren Dicke entspricht, so wird der von der Gelatine absorbierte Anteil des gesamten absorbierten Lichtes unverhältnismäßig groß. Durch Vergleich der Absorption, bei deren Berechnung die erwähnten Verhältnisse berücksichtigt sind, mit den in der Schicht durch Titration nach Volhard ermittelten Silberatomen, ergab sich, daß einem absorbierten Quant ( $h\nu$ ) ein Silberatom entspricht, womit das Quantenäquivalentgesetz<sup>17)</sup> erfüllt ist.

Auf anderem Wege, der allerdings mit einiger Unsicherheit behaftet ist, weil dabei der noch durchaus unbekannte Faktor der Entwicklung mit einbezogen wurde, ist das gleiche Resultat erhalten worden<sup>18)</sup>.

Der primäre photochemische Vorgang im gewöhnlichen Negativprozeß ist also sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht gut geklärt. Man kann sich nach dem Gesagten den Belichtungsvorgang folgendermaßen vorstellen:

Die Bromsilberkörner gleichen Scheiben, die mit Lichtquanten — d. h. einzelnen diskreten Energiegebilden — regellos beschossen werden. Die Trefferzahl pro Korn ist durch die Gesetze der Wahrscheinlichkeit geregelt. Wird ein Quant von der Schicht absorbiert, so wird ein Molekül Bromsilber in Bromatom und Silberatom aufgespalten. Die entstehenden Silberatome bilden das latente Bild.

Werden statt Lichtstrahlen andere, photographisch wirksame Strahlenarten, wie Röntgen- oder  $\alpha$ -Strahlen angewandt, so ergibt sich nach der gleichen Methode wie oben für Lichtstrahlen erwähnt, daß diese Strahlen infolge der relativ zum Lichtquant viel höheren Energie eines Röntgenquants oder  $\alpha$ -Strahls statt ein Ag-Atom pro absorbierte Elementarenergie, viele Tausende von Ag-Atomen in der Schicht freimachen<sup>19)</sup>.

Außer dem durch Licht erzeugten latenten Bild einer bestrahlten Platte muß nun nach den neuesten Erkenntnissen noch eine andere teilweise Veränderung des Bromsilbers infolge des Reifprozesses, den die Bromsilberemulsionen durchmachen, angenommen werden. Sie wirkt in demselben Sinne, wie das latente Licht bild. Der Reifprozeß besteht in einer oft mehrere Stunden dauernden Digestion der Emulsion bei erhöhter Temperatur, wodurch

<sup>11)</sup> Fajans, Frankenburg u. Herzfeld, Z. Elektroch. 28, 499 [1922] u. Z. phys. Ch. 105, 225, 223 [1923].

<sup>12)</sup> Scheffer, Phot. Rundschau 1907, S. 65; Wrightman, Trivelli u. Sheppard, III, I. c.

<sup>13)</sup> J. Eggert u. W. Noddack, Z. f. Phys. 20, 301 [1923].

<sup>14)</sup> Schwarz u. Stock, B. 54, 2111 [1921]; P. P. Koch u. Bruno Kreiss, Z. f. Phys. 32, 384 [1925].

<sup>15)</sup> J. Eggert u. W. Noddack, I. c.

<sup>16)</sup> Vgl. W. Meidinger, Fortschritte d. Photochemie, Z. ang. Ch. 38, 1029 [1925].

<sup>17)</sup> Vgl. Meidinger, I. c.

<sup>18)</sup> F. C. Toy u. H. A. Edgerton, Phil. Mag. 48, 947 [1924].

<sup>19)</sup> W. Nernst u. W. Noddack, B. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1923, S. 110.

die zuerst sehr geringe Empfindlichkeit der Emulsionen bis um das etwa 100 fache gesteigert wird. Der Reifungsgrad, welcher sich erzielen läßt, hängt in erster Linie von der Gelatinesorte ab. Man unterscheidet gut und schlecht reifende Gelatinen. Allein durch die Tatsache, daß durch übermäßiges Digerieren schleiernde Emulsionen, d. h. Emulsionen, deren Körner bereits unbelichtet mehr oder weniger entwickelbar sind, erhalten werden, ist schon das Analoge in der Wirkungsweise der Licht- und der Reifkeime nahegelegt. Die oben erwähnten neueren Untersuchungen haben ergeben, daß der Gehalt der Gelatine an Schwefel für ihre Reifungseigenschaften maßgebend ist (s. oben<sup>19a)</sup>). Durch diesen Befund ist die Bildung von Schwefelsilberkeimen am Korn bei der Reifung wahrscheinlich gemacht worden.

Für den Entwicklungs vorgang, als den zweiten Prozeß, der bei der Entstehung des Negativs eine Hauptrolle spielt, ist zunächst zu zeigen, wie die Veränderungen, welche das Bromsilberkorn durch Reifung und Belichtung erleidet, eine Entwicklung, d. h. Reduktion des Kornes zu metallischem Silber herbeizuführen imstande ist. Eine unbelichtete Bromsilberplatte, wie auch völlig unbelichtetes, frisch gefälltes, bindemittelfreies Bromsilber werden in jedem Fall, durch jeden Entwickler bei genügend langer Zeit geschwärzt. Wenn also bei dem Negativprozeß die belichteten Teile einer Platte im Entwickler geschwärzt werden, während die unbelichteten Stellen noch unverändert bleiben, so muß der Entwicklungs vorgang als eine durch das latente Bild beschleunigte, nicht aber bedingte Reduktion des Bromsilbers angesehen werden. Das latente Bild spielt dabei also die Rolle eines Katalysators: Der Entwicklungs vorgang ist eine heterogene, katalytisch beschleunigte Grenzflächenreaktion<sup>20)</sup>.

Zur prinzipiellen Deutung der Schwärzungskurve, bei deren Entstehung nun also die beiden im vorstehenden einzeln erläuterten Faktoren, Belichtung und Entwicklung, in Wechselwirkung treten, interessiert zunächst nicht so sehr die Lösung der Frage nach dem Verlauf der Entwicklung eines Korns, als vielmehr die Frage nach der Entwickelbarkeit überhaupt. Faßt man die Tatsachen, welche über das latente Lichtbild und die Reifkeime gesagt worden sind, zusammen, so ergibt sich hieraus, daß offenbar sowohl die Reifkeime allein, als auch Licht- und Reifkeime gemeinsam, die Entwickelbarkeit eines Bromsilberkorns herbeiführen können. Durch experimentelle Beobachtungen ließ sich feststellen, daß einerseits gewisse Körner höchstempfindlicher Emulsionen bereits bei Absorption von 1 Quant  $h\nu$ , d. h. also (s. oben!) nach Bildung von 1 Silberatom am Korn entwickelbar werden, daß andererseits jedoch gewisse Körner selbst nach Empfang mehrerer tausend Quanten  $h\nu$  oder Silberatome noch nicht durch den Entwickler beeinflußt werden<sup>21)</sup>. Diese sehr große Differenziertheit der Körner in ihrer Entwickelbarkeit, d. h. mit anderen Worten Empfindlichkeit, kann man sich in der Hauptsache durch zweierlei bedingt denken:

1. Die Lage des Keims wird eine große Rolle spielen.
2. Es werden nicht Keime beliebiger Größe, sondern erst von einer gewissen Größe an entwicklungsfähig sein.

Der zweite Satz ist durchaus in Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Kolloidchemie. In einer kolloiden Goldlösung z. B. wird erst ein Keim von 300 Goldatomen wirksam<sup>22)</sup>, indem er die Koagulation auslöst. Werden

<sup>19a)</sup> Vgl. auch J. Eggert u. J. Reitschöffer, Erg.-Band d. Koll.-Ztschr., Zsigmondy-Heft 36, 298.

<sup>20)</sup> M. Volmer, Z. f. wiss. Phot. 20, 189 [1921].

<sup>21)</sup> W. Meidinger, Z. phys. Ch. 114, 109 [1925].

<sup>22)</sup> Vgl. z. B. Zsigmondy, Kolloidchemie.

nun die oben dargestellten Ergebnisse über den Aufbau der entwicklungsfähigen Keime (Licht- und Reifkeime) mit herangezogen, so ergibt sich folgende Anschauung über die Verknüpfung der Vorgänge, die zur Entwickelbarkeit eines Bromsilberkorns führen:

Durch die Reifung der Emulsion werden an den Körnern, je nach dem Reifungsgrad verschieden große Keime, welche man sich aus Silbersulfid bestehend vorstellen könnte, erzeugt. Diese Keime wirken in der gleichen Richtung wie die Lichtkeime des latenten Bildes, können also eventuell Entwickelbarkeit der Körner herbeiführen (Schleier). Im allgemeinen jedoch genügt die Größe dieser Keime nicht, um die Körner entwickelbar zu machen. Erst durch Hinzufügen von Silberatomen bei der Erzeugung des latenten Bildes, d. h. durch Belichtung, werden die Keime groß genug, um aktiv zu sein. — In dieser Vorstellung ist implizit die Annahme enthalten, daß die Silberatome des latenten Bildes an gewissen bevorzugten Stellen an der Oberfläche der Bromsilberkörner, wie sie die Reifkeime darstellen, koagulieren können. Je nachdem nun mehr oder weniger Silberatome an den Reifkeim eines Kornes durch Belichtung angelagert werden müssen, um einen aktiven, entwicklungsfähigen Keim zu schaffen, desto „unempfindlicher“ oder „empfindlicher“ ist das Korn. Setzt man den Reifungskeim äquivalent einer bestimmten Anzahl Silberatome des latenten Bildes, wozu nach dem Gesagten Berechtigung vorhanden ist, so kann man die Empfindlichkeit eines Bromsilberkorns umgekehrt proportional setzen der Differenz aus der Zahl Silberatome, die für einen entwicklungsfähigen Keim notwendig sind und der dem Reifkeim äquivalenten Zahl Silberatome<sup>23)</sup>. Es kommen nur Keime, die an der Oberfläche der Körner liegen, und nicht solche, die sich im Innern des Korns befinden, in Betracht<sup>24)</sup>.

Mit Hilfe der entwickelten Vorstellungen ist es nun möglich, die Entstehung der Schwärzungskurve qualitativ, vor allem ihrer äußeren Form nach, zu erklären:

Das anfänglich überproportionale Ansteigen der Schwärzungskurve erklärt sich aus der Tatsache, daß die Lichtquantentrefferzahlen der Körner den Wahrscheinlichkeitsgesetzen unterworfen sind. Die Trefferzahlen steigen infolgedessen bei geringen Belichtungen für einzelne Körner entsprechend einer Maxwellischen Verteilungskurve ebenfalls superproportional an, bis für höhere Belichtungen die Trefferzunahme pro Korn eine Durchschnittszahl bedeutet. (Normales Gebiet der Schwärzungskurve.) Das obere Umbiegen der Schwärzungskurve ist weniger eine Erschöpfungserscheinung, wie man annehmen möchte, als vielmehr durch die Solarisation verursacht. Diese bewirkt sogar für noch höhere Belichtungen einen Rückgang der entwickelten Schwärzungen, gegenüber denen geringerer Belichtung. Die Solarisation kann ebenfalls mit Hilfe der oben gegebenen Anschauungen über den Entwicklungs vorgang und die Entwickelbarkeit der Bromsilberkörner erklärt werden. Denn wenn die Entwickelungskeime infolge ihrer großen Oberfläche die Entwicklung durch Katalyse herbeiführen, so werden sie von einer gewissen Größe ab, d. h. von gewissen, sehr starken Belichtungen ab, inaktiv werden, wie sich auch experimentell, indem künstlich ähnliche Verhältnisse nachgeahmt wurden, wie sie bei der Platte vorliegen, zeigen ließ<sup>25)</sup>.

Die verschiedenen von der Licht-Schwärzungskurve

<sup>23)</sup> Sheppard, Trivelli u. Loveland, J. Frankl.-Inst. 200, 51 [1925], Nr. 1.

<sup>24)</sup> Sheppard, Wightman u. Trivelli, J. Frankl.-Inst. 196, 653 [1923]; J. Eggert u. W. Noddack, B. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1921, S. 631.

<sup>25)</sup> H. Scheffers, Z. f. Phys. 20, 112 [1923]; H. Arens, Z. phys. Ch. 114, 337 [1925].

und untereinander mehr oder weniger abweichenden Formen der Schwärzungskurven, die man bei Bestrahlung der Platte mit  $\alpha$ <sup>26)</sup> und Röntgenstrahlen<sup>27)</sup> erhält, (Fig. 2). Die Energiemengen sind hier direkt, nicht logarithmisch [Fig. 1] aufgetragen, da so die Unterschiede deutlicher hervortreten), sind im wesentlichen durch die dem Lichtquant gegenüber viel größeren Energien des  $\alpha$ -Strahls oder Röntgenquants bedingt. Ein  $\alpha$ -Strahl oder Röntgenquant

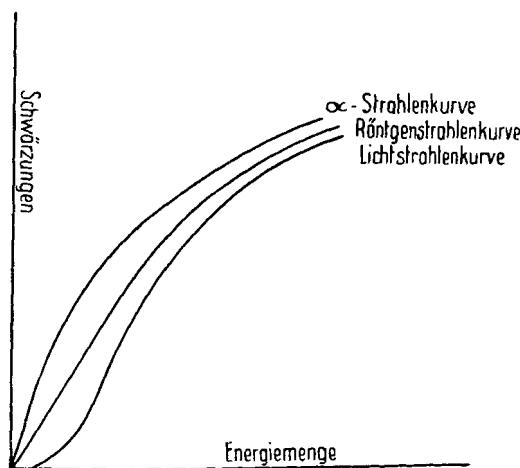


Fig. 2. Schwärzungskurven verschiedener Strahlenarten.

macht auch infolgedessen, wie bereits oben erwähnt, nicht nur 1 Silberatom an dem jeweils getroffenen Korn frei, sondern Tausende. Es wird somit in jedem Fall an dem getroffenen Korn ein Entwicklungsfähiger Keim geschaffen, so daß die Differenziertheit in der Entwickelbarkeit der Körner hier fortfällt. Der mehr oder weniger starke Fortfall der unteren Durchbiegung der Schwärzungskurve bei Bestrahlung mit  $\alpha$ - und Röntgenstrahlung findet so seine Erklärung. Es spielt hier also weniger der Reifungsgrad der Körner eine Rolle, als vielmehr die Bromsilberkonzentration in der Schicht. Für  $\alpha$ -Strahlen wurde auch tatsächlich, wie sich nach dem Gesagten vermuten läßt, die entwickelte Schwärzung in erster Annäherung proportional der Bromsilberkonzentration in der Schicht gefunden<sup>28)</sup>.

Man erkennt, daß die Theorie des photographischen Prozesses in dem letzten Jahrzehnt erhebliche Fortschritte gemacht hat, so daß man sich rein qualitativ einigermaßen klare Vorstellungen über die Haupterscheinungen im Negativ-Verfahren machen kann. Die dargestellten Anschauungen sind alle experimentell begründet, wenn auch vielleicht in manchen Punkten die Versuchsergebnisse noch andere Ausdeutungen zulassen. Die einzelne Erwähnung der Experimentalarbeiten wäre über den Rahmen dieses Berichtes hinausgegangen, so daß davon abgesehen werden mußte.

[A. 72.]

## Die chemischen Kräfte im Lichte der neuesten physikalischen Forschung.

Von Privatdozent Dr. H. Ulich, Rostock.

(Eingeg. 3. März 1926.)

Die Frage nach der physikalischen Natur der chemischen Kräfte und dem Mechanismus der gegenseitigen Bindung der Atome im Molekül ist in der neuesten Zeit im Anschluß an zwei Ereignisse mächtig gefördert worden:

<sup>26)</sup> H. Salbach, Z. f. Phys. 11, 107 [1922]; W. Meidinger, l. c.

<sup>27)</sup> Friedrich u. Koch, Ann. d. Phys. 45, 399 [1914]; Glocker u. Traub, Phys. Zs. 22, 345 [1921]; Bouwers, Z. f. Phys. 14, 374—382 [1923]; Schlechter, Diss. Stuttgart, [1922]; W. Busse, Z. f. Phys. 34, 11 [1925].

<sup>28)</sup> W. Meidinger, l. c., S. 106.

v. Laue's Entdeckung der spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlen 1912 und die Aufstellung des Bohrschen Atommodells 1913. Seitdem ist die Erforschung chemischer Grundprobleme zum Hauptarbeitsgebiet der Physik geworden, und es ist für den Chemiker lohnend, sich von Zeit zu Zeit darüber Rechenschaft zu geben, wie weit die Eingliederung der Fundamente seiner Wissenschaft in das physikalische Weltbild fortgeschritten ist. Im folgenden soll der gegenwärtige Stand dieser Dinge kurz umrissen werden.

Die ausgeprägte Eigenart einer großen Gruppe von Verbindungen, besonders der Salze, Oxyde, Sulfide usw. führte schon vor rund 100 Jahren Berzelius zu der Anschauung, daß die Ursache der chemischen Affinität der Atome in der Anziehung eutgegengesetzter elektrischer Ladungen zu suchen sei. Diesen später als „heteropolar“ oder einfach „polar“ bezeichneten Verbindungen trat aber eine andere große Gruppe, zu der namentlich organische Stoffe gehören, gegenüber, für die sich diese Auffassung nicht zwanglos durchführen ließ; für sie kam der Name „homöopolar“ oder „nichtpolar“, „unitarisch“ auf.

Es ist in neuerer Zeit gelungen, die polare Natur der Salze experimentell sicherzustellen; zuerst war es Madelung im Jahre 1910, der aus der Existenz der ultravioletten Reststrahlen den Schluß zog, daß die Kristalle vom Steinsalztypus nicht aus Atomen oder Molekülen, sondern aus Ionen aufgebaut sein müßten. Es folgte 1918 der röntgenographische Nachweis von Debye und Scherrer am Lithiumfluorid, dem sich weiterhin der am Magnesiumoxyd gitter (Gerald und Pauli) zugesellt hat. Es steht nämlich die Intensitätsverteilung in den Röntgenbeugungsspektren in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Elektronenzahl der die Gitterpunkte besetzten halbenden Gitterbausteine. Da nun bei Lithiumfluorid und Magnesiumoxyd die Elektronenverteilung verhältnismäßig stark davon abhängt, ob Ionen oder Atome das Gitter aufbauen (bei Lithiumfluorid 2 + 10 Elektronen statt 3 + 9, bei Magnesiumoxyd 10 + 10 statt 12 + 8), so gestattet gerade hier das Röntgenspektrum diese Frage sicher zu entscheiden<sup>1)</sup>.

Im Anschluß an diese Entdeckungen betrachtet man gegenwärtig alle polaren Verbindungen als aus Ionen aufgebaut und identifiziert die chemischen Kräfte, die sie zusammenhalten, mit der zwischen den Ionen wirkenden Coulombischen Anziehung. Ein ineinanderstürzen der Ionen wird verhindert durch die bei großer Annäherung stark zunehmende abstoßende Kraft zwischen den beiderseitigen Elektronenhüllen und Kernen. Für diese rein elektrostatische Auffassung ergeben sich nun hauptsächlich drei zu lösende Probleme: Die Valenzzahl, der räumliche Aufbau der Kristalle und Moleküle und die richtige Berechnung der Bindungsenergie.

Die grundlegende Arbeit Kossels<sup>2)</sup> löste die Frage nach der Wertigkeit der Elemente in polaren Verbindungen durch die Hypothese, daß gewisse Elektronenanordnungen, besonders die der Edelgase, eine hervorragende Stabilität besitzen, deren Nachbildung von den anderen Elementen durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen (der „Valenzelektronen“) angestrebt wird. So kommt es, daß z. B. Chlor durch Aufnahme eines Elektrons zu einem negativen Ion der Argonkonfiguration, oder

<sup>1)</sup> Als nicht aus Ionen aufgebaut erwiesen sich aber Verbindungen, die nicht im Steinsalz oder Cäsiumchloridgitter kristallisieren, wie BeO, AlN, SiC; vgl. Grünmu. Sommerfeld, Z. f. Physik 36, 54 [1926].

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik 49, 229 [1916]. Fast gleichzeitig wurden von G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 762 [1916], ähnliche Gedanken ausgesprochen.