

bzw. brauner Ring sichtbar, in der nächsten Verdünnungsstufe ergab sich kein wesentlicher Unterschied gegen den Blindversuch.

Auch eine Verwendung zur makroskopischen quantitativen Analyse ist möglich. Da alles darauf hindeutet, daß es sich um Austauschadsorption handelt, ist wegen konstanter Zahl von austauschfähigen Plätzen pro Längeneinheit und wegen der starken Verdrängung bei der Adsorption die Länge einer Zone ein Maß für die Zahl der anwesenden Äquivalente. Es sind Abweichungen zu beobachten, siehe Seite 552. Doch ist nach einer vorgenommenen empirischen Eichung eine rasche und bequeme Bestimmung prozentischer Zusammensetzungen schon kleiner Mengen möglich.

F. Präparatives.

Eine erprobte Anwendung ist die mühelose extreme Reinigung schwach adsorbierbarer Reagenzien von stark adsorbierbaren verunreinigenden Ionen, falls Natrium nicht unerwünscht ist. Für die vorstehenden Versuche mußten fast alle Reagenzien chromatographisch vorgereinigt werden. Hierbei wurde fast immer Eisen, oft auch Blei, Aluminium, Kupfer und auch freie Säure gefunden und vollkommen entfernt, indem man die ganze zu reinigende Lösung durch eine Säule goß, in deren Oberteil sich die Verunreinigungen ansammelten.

Schluß.

Aus den vorstehenden, noch lückenhaften Ausführungen dürfte schon hervorgehen, daß es sich bei der anorganischen Chromatographie um eine vielseitig angewend-

bare und sehr ausbaufähige analytische Methode handelt, die sicherlich geeignet ist, in der Praxis an die Stelle vieler umständlicher chemischer Operationen zu treten. Darüber hinaus ist die Tatsache einer selektiven abgestuften Adsorption anorganischer Stoffe und ihre bequeme Beobachtbarkeit im Chromatogramm ein vielfach bedeutsamer wissenschaftlicher Gesichtspunkt. So läßt sich vielleicht die den Geologen und Bodenkundlern bekannte Anreicherung mancher Stoffe in gewissen Schichten als eine natürliche Chromatographie auffassen und deuten⁹⁾. Ferner dürfte die Anwendung der chromatographischen Erfahrungen auf zahlreichen Nachbargebieten einen Fortschritt bedeuten. Es seien nur zwei Beispiele erwähnt.

1. die alte *Goppelsrödersche* Capillaranalyse, die auf der Zonenbildung in Filtrierpapier beruht, läßt sich zu einem wirklich trennenden Analysenverfahren ausbauen, wenn man den wichtigen Akt des Durchwaschens aus der Chromatographie übernimmt und nach der Lösung das verwandte Lösungsmittel nachsaugen läßt, wie wir fanden.

2. Untersuchungen, die sich mit den spezifischen Adsorptionseigenschaften bestimmter Phasen beschäftigen, wie die von *R. Fricke*⁹⁾ vorgenommene Charakterisierung von Aluminiumhydroxyden durch ihre saure oder basische Adsorption oder die von *Hüttig* bearbeitete Charakterisierung von intermediären Phasen durch Farbstoffadsorption würden sich mit Vorteil der chromatographischen Methode bedienen.

Dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Geheimrat Prof. Dr. *H. Wieland*, danken wir bestens für die Überlassung von Institutsmitteln. [A. 64.]

⁹⁾ *R. Fricke u. E. v. Rennenkampff*, Naturwiss. 24, 762 [1936].

Fortschritte in der Photographie seit 1930*)

Von Dr. *WALTER MEIDINGER*,

Reg.-Rat an der Physikalisch-
Technischen Reichsanstalt, Berlin

Eingeg. 24. März 1937

Inhalt: I. Fortschritte in der photographischen Technik. 1. Meßmethoden photographischer Charakteristika. 2. Ultrarotphotographie. 3. Farbenphotographie. 4. Direkt-Positiv-Film. — II. Fortschritte in der Erforschung des photographischen Prozesses. — Schlußwort.

Auf dem Gebiet der Photographie sind in den letzten Jahren sowohl in der Technik als auch in den wissenschaftlich-theoretischen Grundlagen beachtliche Fortschritte erzielt worden. Für die Technik sind vor allem die Bemühungen, welche zu exakten, objektiven Meßmethoden der Charakteristiken photographischer Schichten geführt haben, zu erwähnen. Sodann ist in kaum vorher zu erwartender Weise die Sensibilisation der Halogensilbergelatineschichten nach dem Ultrarot zu ausgedehnt worden, und schließlich ist auch die Farbenkinematographie jetzt so weit ausgebaut worden, daß ein wirklich in größtem Umfang anwendbares technisches Verfahren in nicht mehr allzu weiter Ferne zu liegen scheint. In den theoretischen Grundlagen des photographischen Prozesses sind es die alten Probleme des latenten Bildes und der Entwickelbarkeit des einzelnen Kornes, deren Lösung das Ziel der Arbeiten ist und die noch immer in keiner Weise in ihren Zusammenhängen restlos geklärt sind.

I. Fortschritte in der photographischen Technik.

1. Meßmethoden photographischer Charakteristika.

An eine neuzeitliche photographische Aufnahmeschicht wird eine ganze Reihe von Ansprüchen gestellt, welche sich durch folgende Begriffe definieren lassen:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. Allgemeinempfindlichkeit
(für weißes Licht), | 3. Belichtungsspielraum, |
| 2. Farbenempfindlichkeit, | 4. Feinkörnigkeit, |
| | 5. Lichthofffreiheit. |

Für alle diese Charakteristika gab es bis vor kurzem keine oder doch nur unvollkommene Meßmethoden.

Die an erster Stelle stehende **Empfindlichkeit** einer photographischen Aufnahmeschicht für eine bestimmte Wellenlänge und Intensität kommt exakt und vollständig in ihrer Schwärzungskurve (entwickelte Dichte¹⁾ [Ordinate] in Abhängigkeit der aufgestrahlten Lichtmenge [Abscisse] zum Ausdruck. In einer solchen Kurve von der bekannten S-Form stellt der Punkt, wo sich die Kurve von der Abscisse erhebt, den „Schwellenwert“, d. h. den Wert der kürzesten Belichtung, welche noch eben eine wahrnehmbare photographische Einwirkung ergibt, dar, und die Steilheit der Kurve, die „Gradation“, ist maßgeblich für die Größe der Differenz der entwickelten Dichten, durch die ein bestimmter Helligkeitsunterschied (Detail) im aufzunehmenden Objekt wiedergegeben wird. Die auf die Schicht auffallende Lichtmenge wird im absoluten Maß (Erg·cm⁻² oder Watt·cm⁻²) gemessen.

Wird die Intensität des auffallenden Lichtes variiert, so ergeben sich, da bekanntlich gleiche, jedoch in verschiedenen

¹⁾ Die entwickelte Dichte (Schwärzung) wird bekanntlich definiert durch den Ausdruck $D = \log \frac{J_0}{J}$, wobei J_0 die auf die geschwärzte Schicht auffallende Intensität und J die durchgelassene Intensität bedeuten.

*) Vgl. den Fortschrittsbericht über die Jahre 1919/29, diese Ztschr. 39, 628 [1926] bzw. 42, 653, 684, 700 [1929].

langen Zeiten eingestrahlte Lichtmengen auf der photographischen Platte nicht gleiche entwickelte Dichten ergeben, verschiedene S-Kurven. Die vollständige Darstellung der Abhängigkeit der entwickelten Dichte von der eingestrahnten Energie erfordert also jetzt 3 Koordinaten ($\lg J$, $\lg t$ und D), und es ergibt sich eine Fläche. Schließlich kommt noch die verschiedene Empfindlichkeit der Schicht gegenüber dem verschiedenfarbigen Licht des Spektrums hinzu.

Aus diesen nur ganz kurz angedeuteten Zusammenhängen läßt sich bereits erkennen, daß die exakte und vollständige Charakterisierung der Empfindlichkeit einer photographischen Schicht nur durch eine größere Anzahl von Meßwerten in nicht ganz einfacher Weise zu geben ist. In der bildmäßigen, praktischen Photographie wünscht man jedoch die Empfindlichkeit möglichst durch eine einzige Zahl dargestellt zu sehen, um mittels einer Belichtungsmessung die zweckmäßige Belichtung für eine Aufnahme ermitteln zu können.

Um dieses Ziel zu erreichen, sind schon seit den Anfängen der Photographie verschiedene „sensitometrische Systeme“ vorgeschlagen worden. Die bekanntesten und gebräuchlichsten sind das *Scheiner*-System und die Methode von *Hurter* und *Driffeld*. Das *Scheiner*-System, ursprünglich nur für astronomische Zwecke gedacht, beschränkt sich auf eine Charakterisierung des Schwellenwertes, während *Hurter* und *Driffeld* versuchten, sowohl Schwellenwert als auch Gradation durch ihre Maßzahl zu erfassen. Beide Methoden waren recht wenig vollkommen: Entweder entsprachen sie in ihren Zielen, der Maßangabe, nicht den praktischen Bedürfnissen der Bildphotographie oder die Bedingungen bei der Messung weichen weitgehend von den Verhältnissen der Praxis ab. So ist der Schwellenwert des *Scheiner*-Systems — abgesehen davon, daß dieser Begriff nur subjektiv festgelegt werden kann — nur von untergeordneter Bedeutung für die Belichtungszeit, welche ein gutes Bild ergibt, und die *Hurter*- und *Driffeld*-Zahl ist ebenfalls nicht immer objektiv feststellbar, da sie mit Hilfe „des geraden mittleren Teils der S-Kurve“ ermittelt werden soll. Ein „gerader“ mittlerer Teil ist aber selten bei den S-Kurven in so ausgesprochener Weise vorhanden, daß eine eindeutige Festlegung der *Hurter*- und *Driffeld*-Zahl möglich ist.

Das seit einiger Zeit in Deutschland eingeführte **DIN-System** (1) zur Bestimmung der Empfindlichkeit photographischen Negativmaterials für Bildphotographie ging bewußt von folgenden Voraussetzungen aus:

Die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht kann nicht vollständig durch eine einzige Zahl charakterisiert werden. Um den Forderungen der praktischen Photographie nach einer einzigen Zahl gerecht werden zu können, muß man Vereinfachungen bzw. Beschränkungen zugestehen. Diese müssen jedoch möglichst im Sinne der praktischen Verhältnisse und Ziele liegen. Das Ziel wurde folgendermaßen festgelegt: Die Empfindlichkeitsangabe eines photographischen Negativmaterials soll dazu dienen, die geringste Belichtung, welche unter bestimmten Bedingungen noch gerade ein brauchbares Positiv ergibt, zu bestimmen. Dabei braucht also das Negativ nicht ideal zu sein. Es muß nur noch mit einem entsprechend harten (im Handel erhältlichen) Kopierpapier einen brauchbaren Abzug liefern.

Dementsprechend wurde festgesetzt:

1. Als Lichtquelle wird eine solche, deren spektrale Zusammensetzung dem Sonnenlicht gleicht, benutzt (Vakuumglühlampe mit Filter).

2. Es wird die Belichtungszeit konstant gehalten (0,05 s) und die Intensität variiert — entsprechend den Verhältnissen bei der praktischen Bildaufnahme. Die Intensitätseinflüsse können vernachlässigt werden. Die Intensität wird abgestuft durch eine im Kontakt mit der zu prüfenden Schicht befindliche (genauer definierte) Grautreppe mit 30 Stufen, die von einer Stufe zur anderen um die Dichte 0,1 ansteigen.

3. Die Empfindlichkeit wird charakterisiert durch diejenige Lichtmenge (Nr. der Keilstufe, s. 2), welche die (entwickelte) Dichte 0,1 über dem Schleier hervorruft.

Diese Bedingungen würden nun noch nicht genügt haben, um objektive und reproduzierbare Meßwerte für eine Schicht zu erhalten. Dazu war noch eine grundsätzliche Schwierigkeit, welche den konventionellen Wert aller sensitometrischen Messungen bisher illusorisch machte, zu überwinden. Es ist nämlich praktisch unmöglich, zwei gleich belichtete Sensitometerstreifen nacheinander bezüglich der entwickelten Dichten gleichartig zu entwickeln. Das wird durch die starke Abhängigkeit der Form (Steilheit) der

S-Kurve von der Entwicklung (Dauer, Entwicklerdurchmischung, Entwicklertemperatur usw.) verursacht. Diese Schwierigkeit überwindet das DIN-System in glücklichster Weise, indem die „optimale“ Empfindlichkeit bei Ausentwicklung als Kennzeichen der Empfindlichkeit festgelegt wird. Praktisch geht diese Bestimmung so vor sich, daß verschiedene (4) Sensitometerstreifen in einer Schale verschieden lange Zeit entwickelt werden. Der Empfindlichkeitspunkt (Keilstufe) rückt dann mit steigender Entwicklungsdauer zunächst nach kleineren Lichtmengen (höheren Keilstufenummern) hinauf, um schließlich (bei den am längsten entwickelten Streifen) einen Grenzwert zu erreichen. Dieser Grenzwert bzw. optimale Wert für die Empfindlichkeit ist dann gut reproduzierbar ($\pm 0,5^0$) (2). Er entspricht der „DIN-Zahl“, welche in $DIN^*/10$ (entsprechend dem Vielfachen der Dichte $1/10$, welchem die Keilstufe des Empfindlichkeitskennzeichens entspricht) angegeben wird. Eine Differenz von $2/10^0$ DIN entspricht einem Empfindlichkeitsunterschied um den Faktor 2.

Dem angestrebten Ziel, daß die Bedingungen des DIN-Systems den praktischen Verhältnissen entsprechen sollen, könnten 2 Festsetzungen zuwiderlaufen:

1. Die Wahl der Dichte 0,1 über dem Schleier als Bestimmungspunkt für die Empfindlichkeit. 2. Die optimale Entwicklung.

Theoretisch läßt sich für den ersten Punkt anführen, daß eine solche Kennzeichnung der Empfindlichkeitsangabe, vor allem der Wiedergabe der Schattendetails, die zur Erzielung befriedigender Bilder in erster Linie notwendig ist, berücksichtigt. Darüber hinaus aber haben praktische Versuche von *R. Luher* u. *H. Staudé* (3) bewiesen, daß die DIN-Empfindlichkeiten tatsächlich den praktischen Empfindlichkeiten bei der Bildaufnahme entsprechen. Dazu wurde die Mindestbelichtung durch gleichzeitige Aufnahme eines geeigneten Objektes mit mehreren parallel aufgestellten Kameras (Mehrkameraverfahren) bildmäßig bestimmt. Weiter wurde die DIN-Empfindlichkeit der zu vergleichenden Emulsionen gemessen. Für eine dieser Emulsionen wird als Bezugsemulsion die DIN-Empfindlichkeit gleich der Mindestbelichtung gesetzt. Dann ist die Reihenfolge der Emulsionen (14 Stück zwischen $10/10^0$ — $18/10^0$ DIN), wie sie sich nach dem Mehrkameraverfahren ergibt, identisch mit der Reihenfolge der DIN-Zahlen, und auch die Unterschiede in den Mindestbelichtungen gleichen praktisch denen, die sich aus den Unterschieden der DIN-Zahlen ableiten lassen.

Das DIN-System hat sich inzwischen durchaus bewährt. Es hat an Stelle der früheren, nicht nachprüfaren, zum Teil phantastisch hohen Empfindlichkeitsangaben (*Scheiner*-Graden) objektiv nachprüfbar, und, wie umfangreiche, laufende Kontrollen gezeigt haben, für deutsche Fabrikate reelle Empfindlichkeitsangaben treten lassen. Die höchsten erreichten Empfindlichkeiten liegen bei $18/10^0$ DIN (orthochromatische Schichten) bzw. $21/10^0$ DIN (panchromatische Schichten).

Es ist aus dem Gesagten wohl ohne weiteres ersichtlich, daß die DIN-Empfindlichkeitsangabe weder die photographischen Eigenschaften eines Negativmaterials vollständig kennzeichnet, noch für Verwendungsarten, bei denen man von dem einfachsten normalen photographischen Prozeß abweicht, Gültigkeit haben kann. Die Nichtbeachtung des ersten Punktes führt häufig zu einer Überschätzung der Bedeutung der Empfindlichkeit, und für den zweiten Punkt ist vor allem auf die heute allgemein angewandte Feinkornentwicklung sowie auf die Anwendung von Gelbfiltren hinzuweisen. Für solche Fälle ist also die DIN-Empfindlichkeitsangabe zu ergänzen.

Zunächst sollen die Verhältnisse bei Anwendung von **Feinkornentwicklung** betrachtet werden. Diese selbst wird infolge der immer mehr Bedeutung erlangenden Kleinbildphotographie in ständig wachsendem Maße angewandt, um die Vergrößerungsfähigkeit der Kleinbildnegative (Kinoformat) zu erhöhen. Bis vor kurzem gab es nur einen Entwickler, welcher wirklich ein beträchtlich feineres Korn lieferte als die normalen Entwickler: den Paraphenyldiaminentwickler, während die sogenannten „Ausgleichsentwickler“ (Metolborax usw.) nur ein wenig feineres Korn als die Rapidentwickler liefern. Die Anwendung des Paraphenyldiaminentwicklers hat nun neben anderen Nachteilen einen starken Verlust in der Ausnutzung der Empfindlichkeit eines Negativmaterials, und zwar um den Faktor 30—60, zur Folge, d.h. man muß, um brauchbare Negative zu erhalten, 30—60mal länger als bei Anwendung eines

Rapidentwickler belichten. Günstigere Ergebnisse lassen sich mit Entwicklern erzielen, in denen Paraphenylendiamin in Mischung mit einer anderen Entwicklersubstanz (z. B. häufig Glycin) verwandt wird. Schließlich sind in letzter Zeit neuartige Entwicklersubstanzen gefunden worden, wie z. B. Atomal und Ultrafin, welche bei wesentlich feinerem Korn nur noch einen geringen Empfindlichkeitsverlust bedingen.

Will man verschiedene Entwickler auf ihre Wirksamkeit in der vorstehend erwähnten Weise zahlenmäßig vergleichen, so ist hierbei zweckmäßig folgendermaßen zu verfahren:

1. Die Entwicklungsdauer kann für jeden Entwickler beliebig, seiner Wirksamkeit entsprechend, gewählt werden, jedoch sind natürlich sehr lange Zeiten unvorteilhaft.
2. Die (relativen) Empfindlichkeiten, zweckmäßig als DIN-Empfindlichkeiten, sind zu vergleichen.
3. Die γ -Werte der S-Kurven (Steilheiten) und
4. die Körnigkeiten sind bei gleichen Dichten zu vergleichen.

Solche Messungen sind bisher nur in einem Falle von Schilling und Dehio (4) vorgenommen worden. Die Tabelle 1 enthält in etwas veränderter (abgerundeter) Form Versuchsergebnisse dieser Autoren.

Tabelle 1.

Vergleichende Messung der Empfindlichkeiten, γ -Werte und Körnigkeiten bei Entwicklung einer (hochempfindlichen, panchromatischen) Emulsion mit verschiedenen Entwicklern.

Entwickler	Entwicklungsdauer, entsprechend Entwicklungsvorschrift	Relative Empfindlichkeiten (entsprechend DIN-Zahlen)	γ -Werte	Körnigkeit*) (gemessen bei D = 0,5)
1. Metol-Hydro (Rapid-Entw.) . .	5 min	1	1	21
2. Agfa Final (Ausgleichsentw.)	11 min	0,9	0,9	19
3. Paraphenylendiamin-Glycin nach Sease	17 min	0,2	0,6	8
4. Agfa-Atomal	9 min	0,6	0,7	10

*) Meßmethode vgl. unten.

Aus der Tab. 1 läßt sich erkennen:

1. Der Ausgleichsentwickler (Final) arbeitet in seiner Wirkung bezüglich Körnigkeit nur wenig vorteilhafter als der Rapidentwickler. Die Bedeutung der Ausgleichsentwickler beruht vornehmlich in ihrer gut abstufbaren Entwicklungsgeschwindigkeit, was besonders bei der in neuerer Zeit infolge des starken Anwachsens der Amateurtätigkeit unmöglich gewordenen individuellen Hervorrufung einzelner Negative (in den Entwicklungsanstalten, bei den Photohändlern) von Wichtigkeit ist.
2. Der verbesserte Paraphenylendiaminentwickler (nach Sease) ergibt ein wesentlich feineres Korn bei einem Empfindlichkeitsverlust um den Faktor 5 und einer γ -Wert-Verminderung um den Faktor 1,7 [außerdem 17 (!) min Entwicklungsdauer].
3. Der neue Feinkornentwickler (Atomal) ergibt ein gegenüber dem Rapidentwickler erheblich feineres Korn, bei nur geringen Verlusten in der Empfindlichkeit (Faktor 1,5) und im γ -Wert (Entwicklungsdauer nur noch 9 min).

Diese Ergebnisse zeigen in überzeugender Weise die Fortschritte, welche auf dem Gebiet der Feinkornentwickler durch Auffindung der neuen Entwicklersubstanzen zu verzeichnen sind. In der Praxis sind daher auch die Feinkornentwickler vom Typ des Atomal oder Ultrafin heute bereits in größtem Umfange in Gebrauch, während der alte Paraphenylendiaminentwickler völlig verdrängt ist.

Kommen wir nun auf den Ausgangspunkt zurück, der zur Betrachtung der Feinkornentwicklung geführt hatte, nämlich zur Frage: Wie kann die DIN-Zahl in Beziehung zu den Empfindlichkeiten bei Feinkornentwicklung gesetzt werden, so lehrt die Tabelle 1 (deren Ergebnisse durchaus verallgemeinert werden können) folgendes: Die DIN-Zahl bezieht sich auf eine voll ausgenutzte Rapidentwicklung. Diese Verhältnisse dürften dem ersten Fall der Tabelle 1 entsprechen. Unter der (berechtigten) Voraussetzung, daß

heute bei Anwendung von Feinkornentwicklung allgemein Entwickler wie im Fall 4 angewandt werden, ist somit mit einem Empfindlichkeitsverlust um den Faktor 2 zu rechnen. Man hat also die Belichtungszeit, welche sich aus der DIN-Zahl ergibt, um den Faktor 2—3 zu verlängern.

Neben der Allgemeinempfindlichkeit einer photographischen Schicht (für weißes Licht) ist die **spektrale Empfindlichkeit** für die tonrichtige Wiedergabe des Bildes von höchster Bedeutung. Auch hier sind wie bei der Allgemeinempfindlichkeit die Meßmethoden entsprechend ihren Zwecken — einmal für wissenschaftliche Zwecke und andererseits für praktische Zwecke — ganz verschieden.

Die exakte Bestimmung der Farbempfindlichkeit erfolgt am zweckmäßigsten mit Hilfe eines Spektrographen. Die Energie in den einzelnen Spektralbezirken wird mit Hilfe eines empfindlichen Vakuumthermoelements im absoluten Maß gemessen. Man erhält so die absolute spektrale Empfindlichkeit einer photographischen Schicht. Solche Messungen sind in letzter Zeit vor allem von M. Biltz (5) ausgeführt worden. Sie zeigten, daß heute die Empfindlichkeiten der orthochromatischen bis zu etwa 550 m μ und der panchromatischen Schichten bis 670 m μ weitgehend gleichmäßig verlaufen und nur noch schwache Lücken aufweisen. Die Empfindlichkeit, d. h. der reziproke Energiewert, welcher (bei $\frac{1}{1000}$ s Belichtung) zur Erzeugung der entwickelten Dichte D = 0,1 über dem Schleier (vgl. oben, DIN-System) nötig ist, beträgt größenordnungsmäßig bei höchstempfindlichen und gut sensibilisierten Platten nach Biltz um $100 \pm 50 \text{ Erg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ (zwischen $\lambda = 450\text{—}670 \text{ m}\mu$).

Für die praktischen Bedürfnisse ist zunächst eine Kennzeichnung der Gelbempfindlichkeit der orthochromatischen Schichten am notwendigsten. Die Verwendung solcher Platten und Filme ist im allgemeinen mit der Benutzung von Gelbfiltern verknüpft. Daher ist für den praktischen Gebrauch eine Kennzeichnung der Orthochromasie nur dann von allgemeiner Bedeutung, wenn zugleich auch die verwendeten Gelbfilter mit in die Normung einbezogen werden. Diesen Forderungen entsprechend ist von J. Eggert bzw. J. Eggert und M. Biltz (6) folgende Meßmethode vorgeschlagen worden, die allen Ansprüchen einer normgemäßen Methode gerecht wird: Zunächst wird die DIN-Empfindlichkeit des zu prüfenden Materials mit Vorschaltung eines Meßgelbfilters (Absorption jenseits 490 m μ 100%; leicht normierbar mit Hilfe von p-Nitrophenolkalium oder Kaliumchromat) und ohne Filter bestimmt. Die Differenz beider Zahlen ergibt die „Gelbdifferenz“, durch deren Abzug von der Allgemeinempfindlichkeit die „Gelbempfindlichkeit“ resultiert. — Die photographisch wirksame Blauabsorption eines Gelbfilters ergibt sich aus folgenden DIN-Empfindlichkeitszahlen einer beliebigen (orthochromatischen) Meßemulsion: 1. °DIN Allgemeinempfindlichkeit; 2. °DIN bei Vorschaltung des Meßfilters. 3. °DIN_{pr} bei Vorschaltung des zu prüfenden Gelbfilters. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Blauabsorption des Gelbfilters zu:

$$A = \frac{1 - 10^{-(\text{°DIN} - \text{°DIN}_{pr})}}{1 - 10^{-(\text{°DIN} - \text{°DIN}_{gelb})}}$$

hieraus ergibt sich weiter der „Verlängerungsfaktor“ des Gelbfilters zu:

$$f = \frac{1}{1 - \frac{A}{100} \left(1 - 10^{\frac{\text{°DIN} - \text{°DIN}_{gelb}}{10}} \right)}$$

Auf diese Weise können Orthochromasie und Gelbfilter auf normierbarer Prüfungsbasis so gekennzeichnet werden (ebenso wie auch die Rotempfindlichkeit bei Festlegung eines Rotfilters); daß für die praktischen Bildaufnahmen mit Gelbfilter sichere Anhalte zur Bestimmung der Belichtungs-

bedingungen vorliegen. Wie man sieht, lehnt sich das vorgeschlagene und verschiedentlich schon auf seine Brauchbarkeit geprüfte Verfahren eng an die DIN-Methode an und hat zur Grundlage die bekannte, zuerst von *Hübl* eingeführte Methode des Lichtfilterverfahrens.

Weitere Meßmethoden sind für die Körnigkeit und die Lichthoffreiheit ausgearbeitet worden, während man zur Bestimmung des sehr wichtigen **Belichtungsspielraums** (das ist das Verhältnis der extremen Belichtungszeiten, die noch eben brauchbare Bilder liefern; es ist proportional dem Belichtungsfaktor auf der Abszisse der S-Kurve, für den die S-Kurve geradlinig verläuft) auf die Ermittlung der S-Kurve angewiesen ist. Bei einem Objekumfang von 1:30 beträgt der Belichtungsspielraum bei neuzeitlichen Doppelschichtfilmen ungefähr 1:3000, das heißt also: man kann die Belichtungszeiten im Verhältnis 1:3000 variieren (7) und erhält dann noch immer (d. h. unter Anwendung verschieden harter Kopierpapiere!) brauchbare Bilder. Für die **Körnigkeit** einer entwickelten photographischen Schicht ist, wie *Eggert* und *Küster* (8) gezeigt haben, der sog. *Callier-Quotient* ein Maß. Der *Callier-Quotient* ist das Verhältnis der entwickelten Dichten, gemessen im parallelen Licht, zur Dichte, gemessen im diffusen Licht. Eingehende Untersuchungen ergaben, daß der *Callier-Quotient* und der direkt gemessene mittlere Korndurchmesser parallel gehen. Dabei wird zweckmäßig der *Callier-Quotient* auf die im diffusen Licht gemessene Dichte $D = 0,5$ bezogen. Zur schnellen Messung des *Callier-Quotienten* ist von *Brandes* (9) ein photoelektrisches „Granulometer“ konstruiert worden. Statistische Versuche ergaben weiter einen Anhalt dafür, daß Körnigkeit und Vergrößerungsfähigkeit parallel gehen, während andererseits das Auflösungsvermögen nicht in einfacher eindeutiger Beziehung zur Körnigkeit photographischer Schichten steht (10).

Schließlich sei noch eine objektive Methode zur **Bestimmung des Reflexionslichthofes** von *Küster* (11) erwähnt. Das zu untersuchende Material wird unter einem Stufen-*graukeil* (zweckmäßig dem DIN-Keil) belichtet, der zum Teil mit einem 0,4 mm breiten Metallband abgedeckt ist. Sodann wird dasjenige Feld bestimmt, welches eine Dichte 0,1 unter dem Schleier hat und ferner dasjenige Feld, welches unter dem Metallband infolge des Reflexionslichthofes ebenfalls eine Dichte 0,1 (über dem Schleier) aufweist. Der (zehnfache) Logarithmus der Belichtungsdifferenz, wie sie durch die beiden Felder $D = 0,1$ begrenzt wird, wird als Lichthoffreiheit bezeichnet. Die sich ergebenden Werte sind nur wenig abhängig von der Entwicklung und unabhängig von der Dicke des Schichtträgers (Film oder Platte).

2. Ultrarotphotographie.

In den letzten Jahren ist es gelungen, die spektrale Empfindlichkeit der photographischen Schichten in vorher kaum zu erwartender Weise in das Ultrarot vorzutreiben.

Die neuesten und wirksamsten für das Ultrarot verwendeten Farbstoffe gehören zur Klasse der Polymethin-farbstoffe (12), deren Hauptkennzeichen in einer Kette zwischen zwei verschiedenen aromatischen Radikalen besteht:



Der Spektralbezirk, in dem der Farbstoff wirksam ist, hängt von der Anzahl der Kettenglieder (der Methingruppen $-\text{CH}=\text{CH}-$) ab. Ein Glied $-\text{CH}=\text{CH}-$ verschiebt das Sensibilisationsmaximum um $\sim 100 \text{ m}\mu$ nach dem Ultrarot zu. Bisher gelang es, Farbstoffe bis zu 9 und 11 C-Atomen in der Kette herzustellen. Das Sensibilisationsmaximum liegt bei diesen Farbstoffen bereits bei 915 bzw. 1020 $\text{m}\mu$. Es gelingt aber auch noch, Strahlung (z. B. Spektrallinien) bis 1360 $\text{m}\mu$ zu erfassen. Derart für Ultrarot sensibilisierte Platten sind naturgemäß sehr wenig haltbar, und zwar ist

eine für $\lambda_{\text{max}} = 1020 \text{ m}\mu$ sensibilisierte Schicht bei Zimmertemperatur nur wenige Tage, bei 0° einige Wochen, bei der Temperatur der festen Kohlensäure (-79°) sogar Monate haltbar (13).

Die Photographie mit ultraroten Strahlen ermöglicht die photographische Registrierung einer Reihe von bisher unbekannten Effekten (14) bzw. Unterschieden:

1. Die Anwendung in der Spektroskopie erschließt die Kenntnis der Spektren bis in das Gebiet um 1300 $\text{m}\mu$.
2. Es ist möglich, eine Photothermometrie auszuüben, wobei die Temperatur eines Körpers durch die Bestrahlungszeit, die zur Erzielung einer bestimmten entwickelten Dichte ($D = 0,5$) notwendig ist, gemessen wird. So konnten Temperaturen zwischen 400 und 900° durch Belichtungszeiten von 3 h bzw. 0,01 s charakterisiert werden. — Auch die Feststellung ultrarot leuchtender (also nicht sichtbarer) Sterne auf photographischem Wege ist hier zu erwähnen.
3. Die bekannte Möglichkeit der Fernaufnahmen mittels ultrarotempfindlicher Schichten beruht auf der geringeren Streuung des ultraroten Lichtes gegenüber kürzerwelligem Licht durch die Trübungsteilchen der Luft (Staub, Nebel usw.).
4. Die Absorption der ultraroten Strahlen bzw. ihr Durchdringungsvermögen ist häufig abweichend von den gewöhnlichen Verhältnissen bei den kürzerwelligeren Strahlungen. Große Unterschiede in der Durchlässigkeit bestehen z. B. bei Druckfarben, wodurch es u. a. möglich ist, den Inhalt von Briefen durch den Umschlag hindurch zu photographieren. — Blutarten (reduziertes, CO-haltiges, oxydiertes Blut) zeigen im Ultrarot früher nicht bemerkte, charakteristische Absorptionsunterschiede. — Der Blattfarbstoff Chlorophyll ist für Ultrarot sehr durchlässig. Gesunde, frische Blätter werden daher im durchfallenden Ultrarot auf der Platte schwarz wiedergegeben, während bei Blättern, die infolge Schädigung des Chlorophylls krank sind, eine Aufhellung eintritt. Bei der Mikroskopie pigmenthaltiger Präparate kann man häufig das Ausbleichen zwecks besseren Hervortretens der Struktur durch Verwendung von Ultrarot bei der Mikroaufnahme umgehen.
5. Auch die Reflexion des Ultraroten ergibt bei vielen Körpern neue Unterschiedsmerkmale. — Chlorophyll, also grüne Blätter, reflektieren sehr gut. Krankheiten der Blätter (z. B. Pilze), welche das Chlorophyll zerstören, vernichten dieses Reflexionsvermögen, so daß hier die Unterschiede photographiert erkannt werden können. Bei Infrarotaufnahme von Landschaften erscheinen daher die grünen Partien sehr hell. — Für die Untersuchung von Fossilien ist die Verschiedenheit des Reflexionsvermögens z. B. für Knochenteile und für die solche häufig einbettende Braunkohle (Torf) von Bedeutung.
6. Aufnahmen in verfinsterten Räumen mit Hilfe von Ultrarot (Nitalicht oder Blitzlicht mit Schwarzfilter) sind manchmal als „blendungsfreie“ Aufnahmen von Nutzen.

3. Farbenphotographie.

Betreffs der großen Fortschritte auf diesem Gebiet kann auf den kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen, die Sachlage in erschöpfender Weise behandelnden Artikel von *H. Socher* und *E. v. Oven* (15) verwiesen werden. Die Ausführungen dieser Autoren lassen erkennen, daß jetzt in dem *Berthon-Siemens*-Linsenrasterfilm ein Farbenverfahren ausgearbeitet worden ist, welches erstmalig in technischem Maße kopierfähig und daher für den Kinobetrieb brauchbar ist. Schwierigkeiten dürften u. a. in der

Erzielung genügender Helligkeit bei der Projektion liegen. Das Verfahren arbeitet bekanntlich mit der additiven Farbsynthese, d. h. die hellsten Bildpartien (nämlich weiß) werden stets durch ein Übereinander (Addition) von blauem, grünem und rotem Licht hervorgerufen. Hierbei geht natürlich die Lichtenergie, welche die Farbfilter verschlucken, für die Helligkeit verloren, so daß es in der Natur des Verfahrens liegt, wenn bei der Wiedergabe nur ein Bruchteil der Projektionslichtquelle auch für die hellsten Bildstellen (im Schwarz-Weiß-Verfahren glasklaren Filmstellen) ausgenutzt wird. Die Erfahrung wird lehren, ob diese Schwierigkeiten bei der Umgestaltung der Projektoren ohne zu große Schwierigkeiten zu überwinden sind.

Das neue Agfa-Color-Verfahren (16), welches mit der subtraktiven Farbsynthese arbeitet, hat diese Schwierigkeit nicht zu überwinden. Hier wird Weiß, wie beim Schwarz-Weiß-Prozeß, durch klare, absorptionsfreie Schichtflächen erzeugt. Jedoch ist über die Kopierfähigkeit noch wenig bekannt. Prinzipiell allerdings dürften hier (wie auch für die Übertragung der Bilder auf Papier) keine unüberwindbaren Schwierigkeiten vorliegen.

4. Direkt-Positiv-Film.

Einen völlig neuartigen photographischen Film hat die Agfa (17) vor einiger Zeit in dem Direkt-Duplikat-Film herausgebracht. Mit dieser Schicht läßt sich nur der Solarisationsteil der Schwärzungskurve, also der Teil, der von der maximalen Dichte zu kleineren Dichten hin abfällt, wiedergeben. Dementsprechend wird der DD-Film in unbelichtetem Zustand im Entwickler völlig geschwärzt, während zunehmende Belichtungen fortschreitende Abnahme der (entwickelten) Dichten bis zur völligen Unentwickelbarkeit (Klarheit) bewirkt. Man erhält also bei der Aufnahme durch den normalen photographischen Prozeß (Entwicklung und Fixierung) direkt ein positives Bild. Zum ersten Male ist hier die Solarisation der Halogensilbergelatineschichten technisch ausgenutzt worden.

Die beschriebenen Eigenschaften der Schichten werden durch geeignete Maßnahmen bei der Herstellung der Emulsion erzeugt. Die Empfindlichkeit ist größenordnungsmäßig gleich der Empfindlichkeit der Chlorsilberpapiere, so daß die Verwendungsfähigkeit des DD-Films zunächst auf Spezialfälle, wie bequeme Herstellung von Duplikat-Negativen (vor allem in der Röntgenphotographie), Positivvergrößerungen von Kinefilm-Positiven, von vergrößerten Negativen zwecks einfacher Herstellung von Vergrößerungen mittels Kontaktabzug u. a. beschränkt bleibt.

II. Fortschritte in der Erforschung des photographischen Prozesses.

Das Ziel der photographischen Forschung ist die Deutung der Schwärzungskurve der photographischen Schichten bezüglich ihrer Form (S-Form, Solarisationsabfall) und Lage im Koordinatensystem (Empfindlichkeit). Die Problemstellung kann folgendermaßen formuliert werden: Wie wirkt das Licht auf die photographische Schicht (latentes Bild) und weiter: Wie nutzt der Entwicklungsprozeß die primäre Lichtwirkung zum Aufbau des sichtbaren, negativen Bildes aus? Der Verstärkungsfaktor vom latenten Bild auf das entwickelte Negativ beträgt etwa 8—10 Zehnerpotenzen.

Die Darstellung der Fortschritte in den wissenschaftlichen Grundlagen soll angeknüpft werden an die Untersuchungen über die Photolyse des Bromsilbers bei sehr starken Belichtungen. Um analytisch faßbare Mengen von photolytisch gebildetem Silber zu erhalten, sind etwa 10^3 — 10^4 -fache Überbelichtungen der photographischen Halogensilbergelatineschichten notwendig. Untersuchungen dieser Art sind zum ersten Male um 1920—1925 von Eggert und Noddack (und ihren Schülern) in größerem

Umfange vorgenommen worden. Das Ergebnis dieser Arbeiten war, daß man größenordnungsmäßig sowohl bei bindemittelfreiem AgBr als auch in den Halogensilberschichten mit der Bildung eines Ag-Atoms pro absorbiertes Lichtquant ($h\nu$) rechnen kann. Da insbesondere die Quantenausbeute 1 auch an Emulsionen beträchtlich verschiedener Empfindlichkeit gefunden wurde, so schloß man, daß die verschiedene Empfindlichkeit photographischer Bromsilbergelatineschichten, die ja in weiten Grenzen variieren kann ($1:10^6$), nicht in erster Linie auf eine verschiedene Masse des latenten Bildes zurückzuführen sei. Vielmehr deutete dieser Befund auf eine verschiedene Ausnutzung gleicher Massen des latenten Bildes bei der Entwicklung hin. Da weiter verschiedene Beobachtungen darauf hinweisen, daß das sicherlich primär doch in Form von Ag-Atomen entstandene Silber in den Emulsionskörnern in sehr verschieden großen, offenbar durch Koagulation entstandenen Sekundärteilchen vorhanden ist, so entstand, von verschiedenen Forschern unabhängig und fast gleichzeitig aufgestellt, die Vorstellung, daß der Verteilungszustand des Silbers für diese Ausnutzbarkeit bei der Entwicklung eine entscheidende Rolle für die Entwickelbarkeit der Körner spielt. Und zwar wurde diese Beziehung zwischen Keimgröße des latenten Silbers und Entwickelbarkeit durch Einführung einer von der Größe der Keime abhängigen katalytischen Wirksamkeit für die Entwicklungsreaktion hergestellt. Diese Annahme steht in Parallele zu anderen Fällen von Katalysen, wo bekanntlich ebenfalls die Wirksamkeit des Katalysators von seinem Verteilungszustand, d. h. von seiner spezifischen Oberfläche abhängt (18).

Auf Grund dieser Vorstellungen ist es möglich, einfach die vollständige Form der S-Kurve, d. h. sowohl die Schwellenempfindlichkeit als auch die Solarisation zu erklären: Die Schwellenempfindlichkeit entspricht einem Keim von einer gewissen Mindestgröße, und bei sehr starken Belichtungen, wie im Solarisationsgebiet, werden die Keime zu kompakt, so daß sie nicht mehr wirksam sind. Die Schwellenempfindlichkeit und die Wirkung der Reifung lassen sich auf Grund der Theorie folgendermaßen deuten: Die Reifungsprodukte — Ag bzw. Ag_2S — bilden Ansätze für die Entwicklungskeime. Die Reifkeime, vermehrt um das photolytisch gebildete Silber, ergeben dann die entwicklungsfähigen Keime. Damit ist zugleich auch die Schleierwirkung zu starker Reifung erklärt: In diesem Fall erreichen die Reifkeime allein bereits die Größe entwicklungsfähiger Keime. Für die Masse der Reifkeime in einer hochgereiften Emulsion fanden sowohl Weigert (19) als auch Sheppard (20) größenordnungsmäßig 10^{14} Moleküle Ag_2S pro Quadratcentimeter Schichtfläche. Über die Mindestgröße^{*)} der Keime für chemische Entwicklung sind neuerdings von Reinders und Hamburger (21), sowie von Arens und Luft (22) Versuche bzw. Betrachtungen angestellt worden. Es ergab sich, daß bereits Aggregate aus 3 Molekülen Ag_2S die Entwicklung auslösen können, während Aggregate von 2 Molekülen Ag_2S hierfür im allgemeinen noch nicht genügen. Bedingung ist dabei, daß ein solcher Keim für die Entwicklung infolge seiner Lage an der Oberfläche des Kornes wirksam sein kann. Schon früher haben Eggert und Noddack darauf hingewiesen, daß in diesem Zusammenhang das Verhältnis von Oberflächen-/Inhaltsmolekülen pro Korn eine Rolle spielt. Dieses Verhältnis beträgt bei Körnern hochempfindlicher grobkörniger Emulsionen $\frac{1}{200}$ bis $\frac{1}{300}$, d. h. es kann nur jedes zweihundertste bis dreihundertste absorbierte Quant für die Bildung entwicklungsfähiger Keime wirksam sein. Arens und Luft konnten verschiedentlich die Bedeutung dieser Zahlen in dieser Hinsicht bestätigen.

^{*)} Für die Frage der Mindestgröße hat übrigens der Standpunkt, ob alte Ostwaldsche Übersättigungstheorie oder katalytische Theorie, nur formale Bedeutung.

In der katalytischen Theorie ist — wie aus dem oben Gesagten ersichtlich ist — die Vorstellung der Koagulation des latenten Bildes enthalten. Daß diese zunächst aus Beobachtungen bei starken Belichtungen für das normale latente Bild gewissermaßen extrapolierte Vorstellung den Tatsachen entspricht, ist in den letzten Jahren für Belichtungen, wie sie dem latenten Bild im normalen Gebiet der Schwärzungskurve entsprechen, durch die Untersuchungen von *Hilsch* und *Pohl* (und ihren Schülern) (23) bewiesen worden. Zugleich ließen die Erkenntnisse dieser Autoren nähere Vorstellungen über die Struktur und Entstehung der Reaktionsprodukte bei der Photolyse in lichtempfindlichen Kristallen sowie über den Mechanismus bei der Koagulation zu.

Die Versuche von *Hilsch* und *Pohl* sind z. T. nicht allein an Silbersalzen, sondern an großen Kristallen der **Alkalihalogenide** ausgeführt worden. Es erscheint zunächst auf den ersten Blick kein Zusammenhang zwischen den Alkalihalogeniden und den Silberhalogeniden betreffs der Photographie zu bestehen. Jedoch ist lediglich der Spektralbereich für die Lichtempfindlichkeit beider Stoffarten verschieden, und zwar sind die Alkalihalogenide (ebenso wie die Silberhalogenide im Sichtbaren) im Ultraviolett lichtempfindlich. Jedoch liegen bei den Alkalihalogeniden die Verhältnisse wesentlich einfacher. Die physikalischen Versuchsbedingungen sind klar definiert und daher die Schlüsse aus den Versuchsergebnissen eindeutig. Die Alkalihalogenidkristalle können daher gleichsam als Modellsubstanzen für die Untersuchung des latenten Bildes dienen, und der Vergleich der Beobachtungsergebnisse bei den Alkalihalogeniden und den Silberhalogeniden hat gerade in bezug auf die Koagulation der Primärteilchen des photolytisch gebildeten Reaktionsproduktes wichtige Erkenntnisse gezeitigt. Allerdings findet der Entwicklungsvorgang, wie er bei den Silberhalogeniden für die photographische Praxis ausgenutzt wird, kein Gegenstück bei den Alkalihalogeniden, so daß neue Erkenntnisse über diesen Vorgang seitens der Erforschung der Photochemie der Alkalihalogenide kaum zu erwarten sind.

Eine Absorption in den Banden der Eigenabsorption ruft sowohl bei den Alkalihalogeniden als auch bei den Silberhalogeniden eine Absorptionsbande (im Rot) hervor. Die Träger (**Farbzentren**) dieser Banden sind Teilchen aus Alkalimetall bzw. Silber. Während jedoch die Bande der Alkalimetallteilchen scharf und einheitlich, also physikalisch wohl definiert ist, setzt sich die Bande der Ag-Teilchen aus einer Reihe einander überlappender Banden zusammen. Infolgedessen besteht auch keine einfache Beziehung zwischen der Gitterkonstante und der Wellenlänge der Absorptionsbande, wie das bei den Alkalihalogenidkristallen der Fall ist. Weiter hat auch die Temperatur auf die Ag-Banden keinen Einfluß im Gegensatz zu den entsprechenden Beobachtungen bei den Alkalihalogeniden. Alle diese Unterschiede deuten darauf hin, daß die photolytisch gebildeten Ag-Teilchen in den Kristallen nicht einheitlich bezüglich ihres Verteilungszustandes sind, d. h. daß sie aus mehr oder weniger großen Sekundärteilchen bestehen, die durch Zusammenflockung der primär gebildeten Ag-Atome entstehen. Schließlich konnte der Koagulationsvorgang als solcher aber auch noch durch folgende unmittelbar als Auswirkung des Vorganges zu betrachtende Erscheinung (24) nachgewiesen werden: Bei der Bestrahlung der Silberhalogenidkristalle in ihrem eigenen Absorptionsgebiet wird nämlich eine Elektrizitätsbewegung in den Kristallen beobachtet, wiederum gegensätzlich zu den Alkalihalogeniden. Während die Vorstellung über den Entstehungsmechanismus der Alkaliatome in den Alkalihalogenidkristallen, nämlich der Übergang eines Elektrons vom Halogenion zum Alkaliion innerhalb des Kristallgitters (wobei nur Wegstrecken molekularer Dimensionen zurück-

gelegt werden) mit dem festgestellten Fehlen einer Elektrizitätsbewegung im Einklang steht, war der beobachtete Strom bei der Bildung des latenten Bildes in den Silberhalogenidkristallen anfänglich schwer zu erklären. Erst als durch die Versuche von *Stasiw* (25) die Beweglichkeit der Farbzentren im elektrischen Feld entdeckt und die Erklärung hierfür in der Identität der Farbzentrenbewegung mit einer Elektronenbewegung gefunden war, ergab sich auch zwanglos die **Deutung der Elektrizitätsbewegung bei der Photolyse in den Silberhalogenidkristallen**: Die — nur locker gebundenen — Valenzelektronen der entstehenden Ag-Atome bewegen sich nach Koagulationszentren hin und legen dabei größere Wegstrecken zurück, um schließlich an den Koagulationszentren eine größere Anzahl von Ag-Ionen zu Ag-Atomen zu machen, bzw. die aus mehreren Ag-Atomen bestehenden Sekundärteilchen zu bilden. Es bewegen sich also nicht Ag-Atome, sondern Elektronen im Gitter von Ag-Ionen zu Ag-Ionen, wobei das jeweils angelagerte Ag-Ion zum Ag-Atom gemacht wird. Die elektrische Methode, den Koagulationszustand des photolytisch gebildeten Silbers nachzuweisen, ist so empfindlich, daß sie noch bei Belichtungen, die tatsächlich dem latenten photographischen Bild entsprechen (etwa 1 hv auf 10^7 AgBr-Moleküle) eindeutige positive Ergebnisse zeigt. Atomar verteiltes Silber konnte bisher in den AgBr- bzw. AgCl-Kristallen nicht beobachtet werden.

Damit kann der Koagulationszustand des latenten Bildes (auch in den Kristallen der Halogensilber-Gelatine-Emulsionen) in allen Belichtungsstadien als experimentell sichergestellt angesehen werden, so daß die Grundvorstellung der Koagulationstheorie des latenten Bildes durchaus den experimentellen Erfahrungen entspricht.

Wichtig war nun weiter, etwas über die von der Theorie geforderte **katalytische Wirkungsweise der Ag-Keime** des latenten Bildes auf experimentellem Wege zu erfahren. Hier sind vor allem die ausgedehnten Arbeiten von *Arens* (26) zu nennen. Allerdings sind diese nicht am System Bromsilber-Gelatine und bei chemischer Entwicklung angestellt worden, sondern sie beziehen sich auf die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren, weil hier einfachere und präzisere Versuchsbedingungen geschaffen werden können. Vor allem ist es hier auch möglich, von Photokeimen auf künstliche Keime aus Ag, Au oder Ag_2S überzugehen. Solche Keime verhielten sich sehr ähnlich wie die durch Lichtwirkung gebildeten. Im übrigen konnte aber (neben einer großen Zahl anderer interessanter Ergebnisse) eine Abhängigkeit der Entwicklungsfähigkeit im Sinne der Vorstellung, daß die Keime die Reduktion, d. h. hier die physikalische Entwicklung, zunächst beschleunigen und schließlich von einer gewissen Größe ab wieder katalytisch weniger wirksam werden, nicht festgestellt werden.

Auch die unmittelbare mikroskopische Beobachtung der Reduktionsgeschwindigkeit einzelner Bromsilberkörner in den verschiedenen Belichtungsgebieten der Schwärzungskurve ergab keine Verschiedenheiten für die Zeit der Durchentwicklung pro Korn, wie sie entsprechend den Vorstellungen der katalytischen Theorie über den Aufbau der Schwärzungskurve erwartet worden war (27). Im Gegenteil war diese Durchentwicklungszeit weitgehend konstant und gleich, und zwar sowohl für Schleierkörner als auch für Körner mit Belichtungen, wie sie dem normalen Gebiet und dem Solarisationsgebiet der Schwärzungskurve entsprechen. Nur der Beginn der Reduktion ist abhängig von dem Belichtungszustand des Korns, und durch ihn wird der Aufbau der Schwärzungskurve bedingt: Der Entwicklungsbeginn der Körner setzt zunächst mit steigender Belichtung in immer kürzeren Zeiten (zwischen Eindringen des Entwicklers in die Schicht und sichtbarem Beginn der Reduktion) an den Körnern ein (in unbelichtetem Zustand werden

ebenfalls nach genügend langer Einwirkungszeit des Entwicklers alle Körner reduziert!), wobei das Optimum im Maximum der Schwärzungskurve erreicht wird. Bei weiteren Belichtungen verzögert sich der Eintritt der Reduktion wieder, so daß nach einer gewissen Zeit wieder weniger Körner — gegenüber dem Maximum der Schwärzungskurve — entwickelt sind (Solarisation). Hat jedoch die Reduktion erst einmal am Korn eingesetzt, so läuft die Entwicklung offenbar in Form einer normalen chemischen Reaktion ab, die dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. Ein photochemischer Einfluß ist nach dem Beginn der Entwicklung am Korn (bzw. nach der Durchdringung der Kornoberfläche durch den Entwickler) nicht mehr zu bemerken. Wie man sich den Einfluß des Belichtungszustandes der Körner auf die „Inkubationszeit“ der Entwicklung vorzustellen hat, läßt sich noch nicht sagen.

Diese Versuchsergebnisse zeigen jedenfalls in aller Deutlichkeit, daß für die eigentlichen photographischen Vorgänge in den Emulsionen, d. h. für die Zusammenhänge zwischen Belichtung und Entwickelbarkeit offenbar allein der Oberflächenzustand der Halogensilberkörner maßgeblich ist, und daß die Zusammenhänge zwischen Reduktionsgeschwindigkeit und Keimgröße in der Form, wie sie die katalytische Theorie annahm, bisher nicht experimentell bestätigt werden konnten.

Auf Grund der Silberkeimtheorie ist also eine voll befriedigende Beantwortung der im Anfang des Kapitels aufgestellten Fragen bzw. Grundprobleme des photographischen Prozesses bisher nicht möglich gewesen. Aus diesem Grunde konnten in neuerer Zeit beachtenswerte Theorien auf anderer Grundlage, wie die Micellartheorie von F. Weigert (28) und die Oberflächenentladungstheorie von G. Schwarz (29), aufgestellt werden.

Es ist im Rahmen dieses Aufsatzes nicht möglich und auch nicht angebracht, die Vorstellungen und Tatsachen, welche diese Theorien zur Grundlage haben, ausführlich zu schildern. Es sei nur so viel gesagt, daß beide Theorien den oben hervorgehobenen Experimentalergebnissen insofern entsprechen, als sie den physikalisch-chemischen Zustand der Oberflächen der Halogensilberkörner und dessen Veränderung durch Lichtabsorption so darstellen, daß er allein die für den photographischen Prozeß ausschlaggebende Bedeutung hat. Wieweit die Annahmen und Vorstellungen dieser Theorien alle zwingend sind, ist noch nicht klar, ebenso wie auch mit ihrer Hilfe durchaus nicht alle Erscheinungen des photographischen Prozesses zwanglos gedeutet werden können.

Von allgemeinerer Bedeutung sind noch die neueren Versuchsergebnisse über die **Quantenausbeute bei der Entstehung des latenten Bildes**. Oben war bereits erwähnt, daß die Versuchsergebnisse von Eggert und Noddack (an zwei Emulsionen gemessen) zu der Ansicht geführt hatten, daß man allgemein unabhängig von dem Reif- bzw. Empfindlichkeitszustand der Emulsionen mit einer Quantenausbeute 1 rechnen könnte. Die Bedeutung dieses Wertes für den photographischen Prozeß war bereits ebenfalls erwähnt. — In letzter Zeit haben sich nun Beobachtungen gehäuft, nach denen eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von den Versuchsbedingungen (Temperatur, Strahlungsintensität u. a.) bzw. Zustand der Emulsionskörner anzunehmen ist.

Zunächst fand Smakula (30) bei den Alkalihalogenen Quantenausbeute von 0,6 bis 0,8. Diese Ausbeuten waren sehr abhängig von der Temperatur und dem Zustand der Kristallgitter. Je näher das Kristallgitter dem Idealzustand kommt, um so geringer ist die Quantenausbeute. Man kann sagen, daß die Entstehung eines latenten Bildes stets irgendwelche Abweichungen vom normalen Gitter voraussetzt. Das gleiche gilt für die Kristalle der Silberhalogenide (Quantenausbeute 0,3 bis 0,4). Bei gut

getemperten Kristallen von AgCl konnte bei -186° überhaupt keine Verfärbung durch Farbzentren mehr erzielt werden (31). — Bei allen diesen Versuchen sind die Quantenausbeuten bei Belichtungen, wie sie dem normalen photographischen latenten Bild entsprechen, gemessen worden.

Weiter deuten auch die neueren Untersuchungen über die Abweichungen vom I-t-Gesetz auf eine Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Belichtungsintensität hin. So ergaben Versuche über die Photolyse von bindemittelfreiem AgBr bei verschiedenen Intensitäten verschiedene photolytisch gebildete Silbermengen (32). Ebenso führte die Diskussion der Versuche von Webb (33) über den Einfluß der Temperatur auf den I-t-Effekt bei photographischen Schichten Sheppard (34) zu der Vermutung, daß die Quantenausbeute bei der Entstehung des latenten Bildes in photographischen Schichten stark temperaturabhängig sein sollte.

Schließlich sind hier noch neuere Befunde von Blau und Wambacher (35) über die photographische Wirkung von α -Strahlen auf Lippmann-Schichten (ultramikroskopische Körner) zu erwähnen. Hier wurden unerwartet geringe Empfindlichkeiten gefunden. Bei normalen Emulsionen kann man die Empfindlichkeit α -Strahlen gegenüber ungefähr proportional der mittleren Formmasse setzen. Bei den Lippmann-Schichten wurden viel kleinere Empfindlichkeiten, als dieser Beziehung entsprach, gefunden. Sie lassen sich einfach erklären, wenn man eine erheblich geringere Quantenausbeute als 1 annimmt.

Alle diese eben nur kurz angedeuteten Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Quantenausbeute 1 bei der Bildung des photographischen latenten Bildes wahrscheinlich nur einen oberen optimalen Grenzwert darstellt. Dieser Wert wird nur erreicht, wenn 1. alle Absorptionsakte zur Bildung von Ag-Atomen führen (Temperaturabhängigkeit), was bei normaler Zimmertemperatur der Fall sein dürfte, und wenn 2. die Reaktionsprodukte aller Elementarprozesse stabilisiert werden bzw. wenn niemals der rückwärtige Prozeß (d. h. die Rückverwandlung der Reaktionsprodukte in das Ausgangsprodukt) eintreten kann. Die Stabilisation der Reaktionsprodukte, d. h. insbesondere der Ag-Atome, setzt jedoch gewisse Abweichungen der Gitterstruktur der Kristalle voraus, und zwar scheinen die Bedingungen hierfür mit fortschreitender Reifung bzw. Kristallgröße der Bromsilberkörner einer photographischen Schicht günstiger zu werden. Weitere Untersuchungen müssen hier entscheiden, ob sich nicht 1. die verschiedene Quantenausbeute an verschieden gereiften Emulsionen nachweisen läßt, und 2. wieweit diese Verschiedenheiten auf den photographischen Prozeß Einfluß haben.

Über den **Reaktionsmechanismus bei der Desensibilisierung** durch die Farbstoffe der Pinagruppe (insbesondere Pinakryptolgelb) haben Versuche von Blau und Wambacher (36) neue Erkenntnisse gebracht. Die wichtigste Feststellung dürfte sein, daß Gegenwart von Sauerstoff für den Eintritt der Desensibilisation von ausschlaggebender Bedeutung ist. Dies weist auf einen Oxydationsvorgang der Keime des latenten Bildes hin, der durch den Desensibilisator vermittelt wird. Die Desensibilisation wird also in diesen Fällen durch eine Vernichtung der Keime des latenten Bildes herbeigeführt.

Bisher ist im vorstehenden vornehmlich die Wirkung von Lichtstrahlen auf die photographischen Schichten behandelt worden. Durch frühere Untersuchungen ist bekannt, daß Strahlung mit großen Elementarenergien, wie Röntgenstrahlen oder α -Strahlen, pro absorbierte Elementarenergie eine größenordnungsmäßig höhere Anzahl von Ag-Atomen in Freiheit setzt als ein Lichtquant (Röntgenquant etwa 1000 Ag-Atome, α -Strahl etwa 50000 Atome), und daß hierdurch die mehr oder weniger einfache Form der Schwärzungskurve (näher einer einfachen Exponentialkurve) für diese Strahlenarten erklärt werden kann. Neuere

Untersuchungen von Günther und Tittel (37) bestätigten und erweiterten die Kenntnisse über die **Quantenausbeute bei Röntgenstrahlen**. Diese Autoren fanden im Gebiet $\lambda = 0,255 \text{ \AA} - 1,54 \text{ \AA}$, daß das Produkt aus Wellenlänge und Quantenausbeute konstant ist. Daraus folgt, daß die pro Grammatom erforderliche Energie bewegter Sekundärelektronen (worauf nach Glockner bei der photochemischen Wirksamkeit der Röntgenstrahlen zu vergleichende Energiewerte den tatsächlichen Verhältnissen gemäß zu beziehen sind) unabhängig von der Wellenlänge etwa 1200 kcal beträgt.

Interessant ist ein Vergleich der Energieausbeuten bei verschiedenen Strahlenarten, wie er in Tab. 2 wiedergegeben ist.

Tabelle 2.

Vergleich der Energieausbeute bei der Photolyse von AgBr (in AgBr-Gelatineemulsionen) bei verschiedenen Strahlenarten.

Strahlenart	kcal pro Grammatom photolytisch gebildetes Ag
Licht 1400 m μ	20
366 m μ	80
Röntgenstrahlen 0,25 Å	1000
α -Strahlen*) Emanation	3000

*) Hier ist die ganze Energie des α -Strahles eingesetzt. In Wirklichkeit ist die Bremswirkung der Luftzwischen-schicht zu berücksichtigen.

Die Energieausbeute bei der Entstehung des latenten photographischen Bildes ist also um so schlechter, je kürzer die Wellenlänge bzw. je größer die Elementarenergie der absorbierten Strahlung ist.

Schrifttum.

(1) Vgl. M. Biltz, diese Ztschr. 47, 67 [1934] u. DIN-Blatt 4512, Beuth-Verlag G. m. b. H., Berlin SW 19. — (2) R. Luther: Ber. VIII. Internat. Kongr. Phot., Leipzig 1932, S. 106 ff. — (3) R. Luther u. H. Staude, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 34, 40 [1935]. — (4) A. Schilling u. H. Dehio, Photographische Ind. 34, 167 [1936]. — (5) M. Biltz, Veröff. d. wiss. Zentral-Lab. Agfa, IV, S. 26 ff. S. Hirzel, Leipzig 1935. — (6) M. Biltz u. J. Eggert, vgl. (5), S. 35 ff.; J. Eggert, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 34, 54 [1935]. —

(7) W. Rahts u. A. Schilling, Veröff. d. wiss. Zentral-Lab. Agfa, III, S. 153. S. Hirzel, Leipzig 1933. — (8) J. Eggert u. A. Küster, vgl. (5), S. 47 ff., s. auch Kintotechn. 16, 127 [1934]. — (9) H. Brandes, vgl. (5), S. 58 ff. — (10) A. Küster, vgl. (7), S. 91 ff. — (11) A. Küster, vgl. (5), S. 69 ff. — (12) W. König, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 34, 15 [1935]. — (13) J. Eggert, vgl. (5), S. 101 ff. — (14) Vgl. (13), dort auch weitere Original-Literatur. — (15) H. Socher u. E. v. Oven, diese Ztschr. 50, 209 [1937]; dort auch weitere Literatur. — (16) Vgl. z. B. J. Eggert, Agfa-Röntgen-Blätter 7, 6 [1937]. — (17) H. Arens u. J. Eggert, vgl. (5), S. 166. — (18) Vgl. hierüber zusammenfassend W. Meidinger: Theoret. Grundlagen der phot. Prozesse im Handb. d. wiss. u. angew. Phot., Bd. V. Springer, Wien 1932. — (19) F. Weigert, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 27, 312 [1930]. — (20) S. E. Sheppard: Ber. VIII. Internat. Kongr. Phot., Leipzig 1932, S. 13. — (21) W. Reinders u. L. Hamburger, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 31, 32, 265 [1932/1933]. — (22) H. Arens u. F. Luft, vgl. (5), S. 11. — (23) Vgl. den zusammenfassenden Bericht von R. Hilsch, diese Ztschr. 49, 69, 669 [1936], 50, 282 [1937]. — (24) B. Gudden u. R. W. Pohl, Z. Physik 16, 42 [1923], s. auch F. C. Toy u. G. D. Harrison, Proc. Roy. Soc., London Ser. A. 127, 613 [1930]. — (25) O. Stasiw, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1934, 55. — (26) H. Arens, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 30, 49 [1931], 31, 67, 125 [1932], 32, 65 [1933]; s. auch Zusammenfassung in (7) S. 32 ff. — (27) W. Meidinger, Physik. Z. 36, 312 [1935]. — (28) F. Weigert, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 29, 191 [1930], 30, 217 [1932]; Zus. Darst.: Photogr. Korresp. 70, 41 [1934]. — (29) G. Schwarz, Photogr. Korresp. 69, 27 [1933] (Beilage Nr. 5); vgl. dazu auch G. Ollendorff u. R. Rhodius, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 35, 89 [1936]. — (30) A. Smakula, Z. Physik 63, 762 [1930]. — (31) F. Löhle, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 1933, 271. — (32) A. J. Rabinowitsch u. Ch. S. B. Bagdassarian, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 32, 110 [1933/1934]. — (33) I. H. Webb, J. opt. Soc. America 25, 4 [1936]. — (34) S. E. Sheppard, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 35, 15 [1936]. — (35) M. Blau u. H. Wambacher, ebenda 31, 243 [1932/1934]. — (36) M. Blau u. H. Wambacher, ebenda 33, 191 [1934], 34, 253 [1935]. — (37) P. Günther u. H. Tittel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 646 [1933]; vgl. auch diese Ztschr. 46, 452 [1933]. [A. 44.]

Wissenschaftliche Fortschritte auf dem Gebiet chemischer Insektizide

Von Dr. L. SPRENGEL, München

Inhalt: Teil I. Toxikologische Prüfungsmethoden für Spritz- und Stäubemittel. — Teil II. Neuere Ergebnisse der Giftwertprüfungen. — Teil III. Prüfung der physikalischen Eigenschaften von Spritz- und Stäubemitteln. — Teil IV. Ersatzpräparate. — Schrifttum.

Eingeg. 2. April 1937

In den letzten Jahren vor 1930 hatten sich die wirtschaftlichen Verhältnisse derart zugespitzt, daß für die großen, oft vom Staat eingeleiteten und finanzierten Bekämpfungsaktionen, wie sie beispielsweise gegen Forstschädlinge und im Weinbau erforderlich waren, bessere Grundlagen als die vorhandenen geschaffen werden mußten. Einmal handelte es sich um Erweiterung der Kenntnisse über die Biologie der Schadinsekten, zum zweiten um die Klärung der Entstehung von Insektenkalamitäten. Nach diesen biologischen und epidemiologischen Gesichtspunkten sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden. Ein drittes großes Gebiet stellten die Bekämpfungsmittel, insbesondere Spritz- und Stäubemittel in ihrer Beziehung zu den neu gewonnenen biologischen und epidemiologischen Ergebnissen dar. Lange Jahre waren dafür nur die in der Praxis gewonnenen Erfahrungen maßgebend gewesen. Diese bestimmten die Ansichten über die Brauchbarkeit der von der Industrie gelieferten Stoffe. Die Bewertungen trugen mehr oder weniger subjektiven Charakter. Sie waren untereinander nicht vergleichbar. Infolgedessen konnten auch keine endgültigen Schlüsse

gezogen werden über die Wirksamkeit eines Bekämpfungsmittels unter verschiedenen Bedingungen. Dies engte die wirtschaftliche Brauchbarkeit dieser Mittel erheblich ein. Erst im letzten Jahrzehnt bahnte sich ein Wandel an, indem durch die Arbeit amtlicher Bewertungsausschüsse die Versuchstätigkeit mit wissenschaftlichen Mitteln begonnen wurde. Damit ist die Prüfung der betreffenden Stoffe in das Stadium des wissenschaftlichen Experimentes getreten.

Das Ziel aller Maßnahmen im Pflanzenschutz ist, Ernteverluste zu verhindern. Die in Zusammenarbeit mit amtlichen Stellen, Industrie und Praxis als brauchbar anerkannten Mittel können dieses Ziel zunächst nur in wenigen Fällen in befriedigender Weise verwirklichen. Fast überall waren Verbesserungen notwendig. Anzustreben ist, daß die Wirkung mancher Stoffe in der Praxis gesteigert werde und daß sich die Stoffe mit andern mischen lassen, damit eine kombinierte Bekämpfung, die gleichzeitig gegen tierische und pilzliche Schädlinge gerichtet ist, durchgeführt werden kann. Außerdem müssen Nebenwirkungen der Giftstoffe auf Pflanzen und Warmblütler vermieden