

156. Zum Mechanismus der photographischen Sensibilisation

von J. Eggert, W. Meidinger und H. Arens.

(4. V. 48.)

Einleitung.

Da die spektrale photographische Empfindlichkeit von reinsten Silberbromid-Emulsionen mit der Grösse der Lichtabsorption von AgBr-Einkristallen im Gebiet 400—490 m μ streng parallel läuft¹⁾, ist zu schliessen, dass der photographische Prozess auch oberhalb 490 m μ stattfinden kann, sofern nur ein geeigneter Stoff vorhanden ist, der die eingestrahlte Energie absorbiert. Ob die absorbierte Energie dann selbst in das Silberbromid übertragen wird oder ob sie aus dem absorbierenden Sensibilisierungsfarbstoff Elektronen befreit, die dann unter Bildung von Silberatomen den Aufbau der Entwicklungskeime bewirken, ist für das Nachfolgende unerheblich. Beide Möglichkeiten werden zur Zeit erörtert und beide befinden sich mit der Wellenmechanik im Einklang.

Eine Voraussetzung für diesen Mechanismus des Sensibilisationsvorganges ist allerdings erforderlich: Der absorbierende Farbstoff darf sich nicht selber chemisch an dem Vorgang beteiligen, etwa indem er sich photolytisch zersetzt, wie man bereits behauptet hat.

Zur Entscheidung dieser Frage ist in unserem Kreise schon vor längerer Zeit folgender Versuch gemacht worden²⁾: Die sensibilisierte Schicht wird mit spektralreinem Licht des Sensibilisierungsgebietes längere Zeit bestrahlt, und es wird anschliessend festgestellt, wieviel Silber sich hierbei photolytisch (also ohne nachfolgende Entwicklung) gebildet hat, und wieviel Farbstoffmoleküle sich währenddessen möglicherweise zersetzt haben. Der Versuch ergab zunächst für das an die Eigenabsorption des Silberbromids angrenzende Gebiet mit dem Schwerpunkt von etwa 550 m μ , dass jede Farbstoffmolekel (Erythrosin) imstande ist, die Energie- oder Elektronenübertragung an das Silberbromid unter Bildung von Silberatomen mindestens 60mal vorzunehmen, diesen Vorgang also mindestens ebensooft zu „überleben“. Diese Versuche sind an verschiedenen Stellen wiederholt³⁾ und mit grundsätzlich gleichem Ergebnis durchgeführt worden, allerdings nicht weiter als bis etwa 650 m μ . Es schien uns daher nicht überflüssig, unsere alten Versuche nochmals aufzugreifen und für Farbstoffe mit

¹⁾ J. Eggert und M. Blitz, Z. f. wiss. Phot. **39**, 142 (1940); J. Eggert und F.G. Klein-schrod, Z. f. wiss. Phot. **39**, 171 (1940).

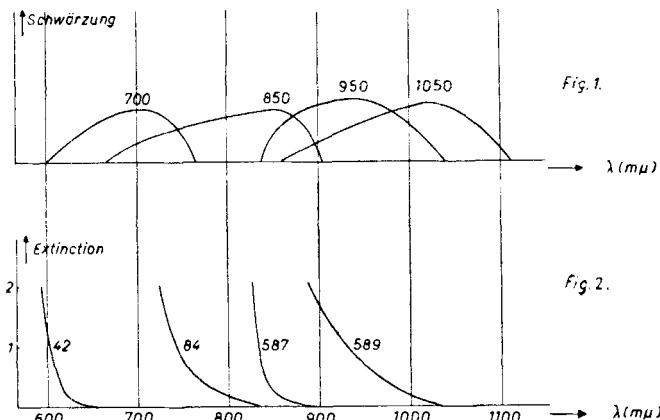
²⁾ W. Lescynski, Z. f. wiss. Phot. **24**, 261 (1926); H. Tollert, Z. Physik. Chem. A **140**, 355 (1929).

³⁾ S. E. Sheppard, R. H. Lambert und R. D. Walker, J. chem. Physics **7**, 426 (1939).

hohem Molekulargewicht (etwa 520 bis 600), die im langwelligen Rot und im Ultrarot sensibilisieren, die entsprechenden Versuche anzustellen. Einerseits weisen nämlich diese langkettigen Polymethinfarbstoffe unter Umständen schon eine gewisse spontane chemische Zersetzung auf, so daß es nicht ausgeschlossen war, einen grundsätzlich anderen Mechanismus vorzufinden. Und andererseits schien es theoretisch interessant, zu erfahren, ob sich nicht Quantengrößen, die nur noch etwa die Hälfte bis ein Drittel von der im Eigenabsorptionsgebiet des Bromsilbers wirksamen Strahlung betragen, beim Sensibilisierungsvorgang anders verhalten.

Experimenteller Teil.

Für die Versuche dienten die von der *Agfa Filmfabrik* für die Ultrarotspektroskopie hergestellten „Infrarot-Rapid-Platten“, und zwar wurden die Sorten 700, 850, 950 und 1050 ($m\mu$), z. T. in Sonderanfertigung, verwendet. Die spektralen Eigenschaften der Schichten lassen sich aus den (schematischen) Kurven der spektralen Empfindlichkeit in Fig. 1 erkennen, die nach Spektralaufnahmen gezeichnet sind. Die Belichtung der Schichten wurde in folgender Weise ausgeführt. Die Platten befanden sich in einem Kasten von $30 \times 30 \times 5$ cm, welcher nach oben durch ein Filter abgeschlossen werden konnte. 50 bis 60 cm vom Filter entfernt befand sich eine 1000-Watt- (220 Volt) Kino-Projektionslampe. Die im Kasten entstehende Wärme wurde mit Hilfe von durchgeblasener Luft abgeführt. Um den Einfluss der Wärme zu prüfen, wurden einige Platten in schwarzes Papier eingewickelt und in diesem Zustand mitbestrahlt. Es konnte keine Wirkung festgestellt werden. Als Filter dienten für die vier genannten Schichten der Reihe nach die Agfa-Filter Nr. 42, 84, 587 und 589, deren Extinktionskurven aus Fig. 2 hervorgehen.



Schematische Darstellung der spektralen Empfindlichkeit der vier verwendeten (Agfa-) Schichtarten.

Fig. 1.

Extinktionskurven der vier verwendeten (Agfa-) Filter (das jeweils auf der linken Kurvensite gelegene Gebiet wird gesperrt).

Fig. 2.

Nach der Belichtung wurde das photolytisch ausgeschiedene Silber nach der Methode von Weigert und Lühr¹⁾ bestimmt.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 verzeichnet, zu deren Erläuterung folgendes gesagt sei:

Tabelle 1.

Sensibilisierte Schicht „700 mμ“; Anzahl der Farbstoffmoleküle $7,03 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$

Belich-tungs-zeit t (min)	Anzahl Ag-Atome/cm ² · 10 ¹⁵ (korr.) Farbstoffmengen					Übertragungszahlen für Farbstoffmenge		
	null	normal			doppelt	halb	normal (Mittel)	doppelt
		3	Paral.	vers.				
2,5	—	0,23	0,80	0,06	0,46	0,02	5	3
5	0,05	0,48	1,06	0,11	0,63	—	8	5
10	0,08	0,73	—	0,06	0,86	0,11	6	6
20	0,34	1,09	1,48	0,46	1,03	0,47	17	7
40	1,26	0,49	1,19	1,10	1,14	0,58	14	8
								17

Tabelle 2.

Sensibilisierte Schicht „850 mμ“; Anzahl der Farbstoffmoleküle: $4,7 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$

Belich-tungs-zeit t (h)	Anzahl Ag-Atome/cm ² · 10 ¹⁵ (korr.) Farbstoffmengen					Mittlere Übertragungszahlen für Farbstoffmenge		
	null	normal			doppelt 2 Par.-Vers.	halb 2 Par.-Vers.	nor-mal	dop-pelt
		4	Paral.	vers.				
0,5	0	0,90	—	—	—	—	(10)	—
0,75	0	0,90	—	—	—	—	(14)	—
1,5	0	1,54	1,78	—	0,49	1,74	0,70	—
3	0	1,80	—	—	—	—	—	(27)
6	0,05	2,41	2,91	1,02	1,00	2,40	1,80	0,69
12	0,12	2,77	—	1,12	—	—	0,87	—
24	0,22	3,60	4,83	1,46	1,59	3,36	1,80	1,25
48	0,44	4,01	5,65	1,84	2,41	4,10	2,50	1,91
96	0,96	5,47	5,98	2,40	2,86	5,60	3,14	1,66
							—	89
							47	71

Tabelle 3.

Sensibilisierte Schicht „950 mμ“; Anzahl der Farbstoffmoleküle: $2,1 \cdot 10^{13}/\text{cm}^2$

Belichtungszeit t (h)	Anzahl Ag-Atome/cm ² · 10 ¹⁵ (korr.) Farbstoffmengen		Übertragungs-zahlen
	null	normal	
18	0,14	1,39	66
54	0,12	2,11	101
126	0,26	2,61	124
270	0,48	2,88	137
558	1,52	3,37	161

¹⁾ F. Lühr, Z. f. wiss. Phot. 27, 283 (1929).

Tabelle 4.

Sensibilisierte Schicht „1050 m μ “; Anzahl der Farbstoffmoleküle $5,1 \cdot 10^{13} / \text{cm}^2$

Belich-tungs-zeit t (h)	Anzahl Ag-Atome/ $\text{cm}^2 \cdot 10^{15}$ (korrig.) Farbstoffmengen				Übertragungszahlen für Farbstoffmengen		
	null	normal	doppelt	halb	normal	doppelt	halb
60	—	0,03	—	—	0,03	1	—
120	—	0,11	0,26	0,33	0,06	0,32	3
240	0,03	0,27	0,35	0,21	0,30	0,29	6
480	0,03	0,19	—	0,30	—	—	4
960	0,045	0,11	—	0,40	—	—	3

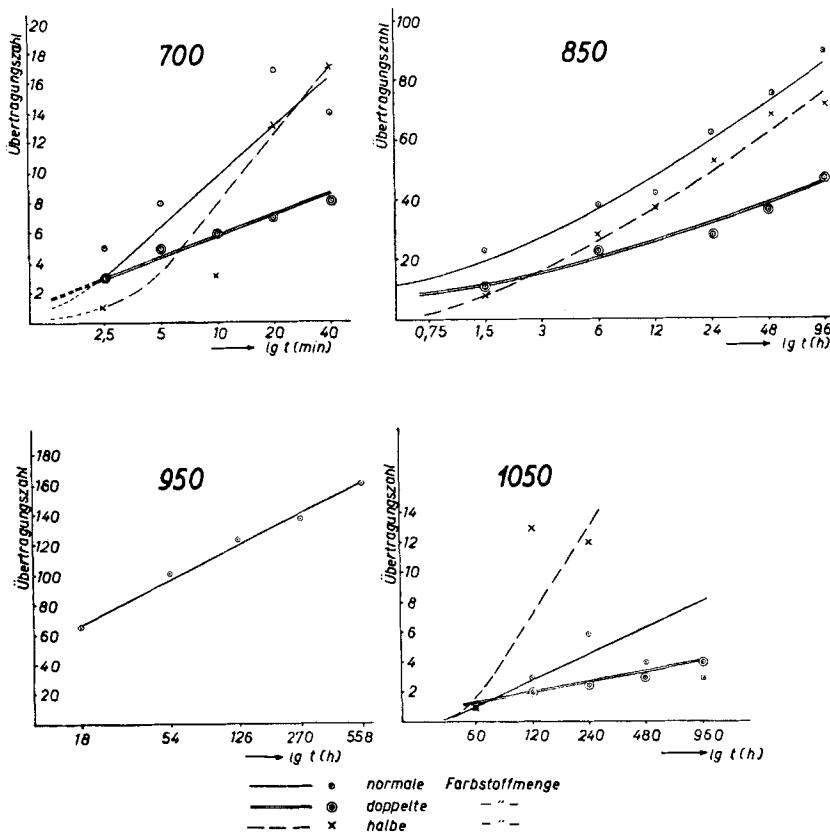


Fig. 3.

Die „Übertragungszahlen“ der in den vier Schichten verwendeten Sensibilisierungsfarbstoffe in Abhängigkeit vom Logarithmus der Belichtungszeit (Minuten oder Stunden) für mehrere Farbstoffkonzentrationen.

In der ersten Spalte ist jeweils die Belichtungszeit in Minuten oder Stunden angegeben. Sodann folgt eine Gruppe von Spalten, aus denen die Anzahl der jeweils gebildeten Silberatome (in der Einheit 10^{16} je cm^2) hervorgeht. Diese Zahlen sind folgendermassen zu verstehen: Neben den sensibilisierten Schichten (normale Farbstoffmenge, wie in der Tabellenüberschrift angegeben, doppelte und halbe Menge davon) wurden jeweils auch die unsensibilisierten Schichten belichtet und analysiert. Die bei diesen („Null“-) Schichten gebildeten Silbermengen wurden von denen in Abzug gebracht, die unter gleichen Bedingungen an den sensibilisierten Schichten beobachtet wurden. Die unter „Parallelversuche“ gemachten Angaben entstammen Messungen, die an Schichten verschiedener Herstellungsperioden durchgeföhrt wurden; es wurde jedoch immer nur eine Nullserie in die Tabellen aufgenommen, um die Mengenverhältnisse zu zeigen. — In einer letzten Gruppe von Spalten finden sich schliesslich Zahlenwerte verzeichnet, auf die es in unserer Untersuchung ankommt: die Anzahl von Sensibilisierungsprozessen, die jede Farbstoffmolekel innerhalb der angegebenen Belichtungszeit veranlasst hat. Diese „Übertragungszahl“, wie wir sie kurz nennen wollen, ergibt sich als Quotient der Anzahl gebildeter Silberatome und der Anzahl anwesender Farbstoffmolekeln. Die Streuung, die man an den Einzelwerten der Übertragungszahlen beobachtet, war wegen der für diese Versuche wenig geeigneten grossen Schichtdicke der verschiedenen verwendeten Schichten nicht unbeträchtlich, indessen lässt sich aus den einzelnen Kurven graphisch ein hinreichend zuverlässiger Mittelwertsverlauf ermitteln, der in der Fig. 3 dargestellt ist; als Abszisse ist der Logarithmus der Belichtungszeit in Minuten oder Stunden, als Ordinate die so gemittelte Übertragungszahl für die drei genannten Farbstoffkonzentrationen wiedergegeben. Man erkennt, dass die halbe normale Farbstoffmenge in den Werten der Übertragungszahl nicht wesentlich hinter der normalen zurückbleibt, sie im Falle der Schicht 1050 μm sogar übersteigt, während die doppelte Farbstoffkonzentration immer merklich kleinere Werte liefert. Um die vier Schichten noch untereinander in gleichen Massstäben vergleichen zu können, sind die einfach ausgezogenen Kurven der Fig. 3 in Fig. 4 vereinigt. Noch deutlicher als an den Tabellen erkennt man, dass die Gebiete der Belichtung und damit die Werte der Übertragungszahl für die verschiedenen Schichten recht verschieden liegen. Ob sich bei längerer Belichtung für die Schichten 700 μm und 850 μm , besonders aber für 1050 μm höhere Werte der Übertragungszahlen hätten erzielen lassen, konnte nicht mehr untersucht werden; auf alle Fälle wären gerade im letzten Beispiel die Belichtungszeiten unbedeckt lang geworden, denn sie hätten über viele Monate ausgedehnt werden müssen.

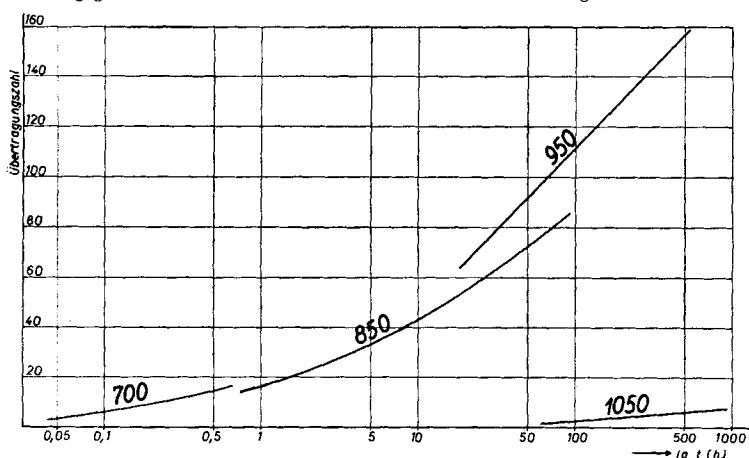


Fig. 4.

Die Übertragungszahlen der vier Sensibilisierungsfarbstoffe in Abhängigkeit von der Zeit, in einheitlichem logarithmischem Mass dargestellt. Die Kurven für normale Farbstoffmengen sind aus Fig. 3 übernommen.

Immerhin geht aus allen Versuchen hervor, dass auch die langkettigen Farbstoffmoleküle der Polymethinreihe, die allgemein als Ultrarot-Sensibilisatoren verwendet werden, den Sensibilisierungsvorgang ebenso wie die im sichtbaren Spektralgebiet benutzten Farbstoffe in einer beträchtlichen Anzahl von sukzessiven Einzelvorgängen durchzuführen imstande sind.

Die Arbeit ist in den Jahren 1942 bis 1944 entstanden. Herstellung und Belichtung der Schichten erfolgte in der *Agfa-Film-Fabrik*; die Analysen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durchgeführt. — Eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse wurde der Festschrift zum 60. Geburtstage für *Robert Pohl-Göttingen* (bisher nicht im Druck erschienen) beigesteuert.

Zusammenfassung.

1. An vier für das Ultrarot sensibilisierten Schichten wird die mit steigender Belichtung in den entsprechenden Spektralgebieten ausgeschiedene Silbermenge gemessen.

2. Durch das Verhältnis der Anzahl je cm^2 gebildeter Silberatome zu der Anzahl in der Schicht je cm^2 anwesender Farbstoffmoleküle wird ermittelt, wie oft jede Molekel den Sensibilisierungsvorgang verursacht hat.

3. Diese „Übertragungszahl“ erreicht folgende, als untere Grenzen aufzufassende Werte:

Infrarot-Rapid-Platte	700 μm :	etwa 15
Infrarot-Rapid-Platte	850 μm :	etwa 90
Infrarot-Rapid-Platte	950 μm :	etwa 160
Infrarot-Rapid-Platte	1050 μm :	etwa 8

4. Bei Verdoppelung der Farbstoffkonzentration sinken die Werte der Übertragungszahl, bei Halbierung steigen sie teilweise etwas an.

Photographisches Institut der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

157. Etude de la couche d'oxyde d'aluminium sur les anodes en aluminium des condensateurs électrolytiques

par E. Brandenberger et R. J. Häfeli.

(23 IV 48)

Introduction.

La couche d'oxyde d'aluminium obtenue électrochimiquement sur les anodes d'aluminium et servant de diélectrique dans les condensateurs, a été étudiée à maintes reprises et par plusieurs méthodes différentes.

Dans celles-ci, on peut toujours distinguer deux stades principaux; le premier consiste en la séparation de l'oxyde d'aluminium de son métal de base et le second en l'étude de l'oxyde proprement dit.