

## Die Erforschung der photographischen Schicht und die Forschung mit ihrer Hilfe.

Von Priv.-Doz. Dr. H. STINTZING,  
Physikalisch-chemisches Institut, Gießen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Photochemie und Photographie auf der Hauptversammlung  
des Vereins Deutscher Chemiker zu Essen 1927.

(Eingeg. 11. Juni 1927.)

Wenn vor nicht allzu langer Zeit ein Wissenschaftler den Ausspruch drucken ließ: „Wie zur Zeit Daguerres, so ist die photographische Platte auch jetzt ein Kunstwerk, das für wissenschaftliche Zwecke als Hilfsmittel zwar verwendet werden, aber niemals ein Objekt der wissenschaftlichen Forschung bilden kann“, so kann das ohne Kenntnis jenes Ausspruches gewählte Thema dieses Referates nicht gedruckt werden, ohne jenen Ausspruch zu erwähnen. Referent müßte sonst die Verantwortung übernehmen, daß alle die von ihm anzuführenden Arbeiten als nicht wissenschaftlich erklärt werden dürften. Daher möchte er als Motto über sein Referat setzen: „Die photographische Platte darf niemals ein Objekt unwissenschaftlicher Forschung sein.“ Dann wird der Zeitpunkt nicht fern sein, wo auf allen Gebieten und von allen Interessenten der Photographie wissenschaftlich gearbeitet wird, d. h. von wissenschaftlich durchgebildeten Forschern unter Veröffentlichung ihrer Forschungen in den wissenschaftlichen Fachzeitschriften. Denn der noch sehr unbefriedigende Stand unserer Kenntnisse hat seinen Grund nicht zum kleinsten Teil in der Geheimniskrämerei vieler Interessentenkreise.

Der Hauptgrund für unsere Unwissenheit liegt freilich in der Sache selber, da die photographische Schicht, ihre Herstellung und Verarbeitung eine Unmenge außerordentlich verwickelter Systeme und Vorgänge darstellen. Um so mehr muß wissenschaftlich gearbeitet werden. Und Referent wird zeigen können, daß keineswegs ohne Erfolg eine gewaltige wissenschaftliche Kleinarbeit geleistet worden ist. Die Fülle des Materials freilich droht selbst den der Materie nicht Fernstehenden zu erdrücken. Referent möchte daher an die Spitze seiner Ausführungen ein Forschungsschema setzen, das die Übersicht über das große Gebiet erleichtern und gleichzeitig die Teilgebiete aufzeigen mag, auf denen noch die Forschung mit Aussicht auf Erfolg einzusetzen hat.

Das Forschungsschema, das sich übrigens nur auf die Bromsilber-Gelatine-Schicht für Negative beschränkt, enthält in seiner Vertikalgliederung unter I bis IV die verschiedenen Stadien, die die Schicht von der Herstellung bis zur Ausfixierung infolge der bekannten Operationen durchmacht, die Hauptstadien wieder unterteilt in Unterstadien, welche verschiedene Materialien oder verschieden starke Einwirkungen betreffen. Unter V bis IX folgen dann besondere Operationen, wie Umkehrerscheinungen, Nachbehandlung u. a. Die Unterstadien sind fortlaufend numeriert, also I. 1.—3., II. 4.—7. usw.

Die Horizontalgliederung erfolgt nach den wissenschaftlichen Untersuchungsmethoden A bis F, wie sie aus dem Schema ersichtlich sind. Die Rubriken der großen Buchstaben sind wieder unterteilt mit fortlaufenden kleinen Buchstaben, also A. a—c, B. d—f usw. Hierdurch werden alle Erscheinungen und Probleme nach allen Richtungen zergliedert, und das muß

natürlich bei der Kompliziertheit aller photographischen Dinge geschehen. Will man irgendeine Erscheinung erklären oder eine Theorie aufstellen, so muß sie durch alle Rubriken nachgeprüft werden. Gewiß wird sich die Zahl der Rubriken mit der Entstehung neuer Forschungsmethoden noch vermehren. Es dürfte kein Zweifel bestehen, daß einer derart organisierten Kleinarbeit der Erfolg nicht auf die Dauer versagt bleiben kann, zumal wenn sie befruchtet wird durch einzelne geniale Ideen oder Entdeckungen, wie dies beispielsweise neuerdings die Quantentheorie und die Bohrsche Theorie getan haben.

Angesichts der Unmöglichkeit eines nur angenähert vollständigen Berichtes über den Gegenstand müssen wir uns für das heutige Referat eine eng begrenzte Marschroute auferlegen. Wir können sie in unseren Plan leicht einzeichnen und wollen uns an die durch das Schema gebotene Reihenfolge halten. Die Wahl dieser Marschroute in das Gebiet der mikroskopischen Plattenforschung mag einem Schüler Schaums<sup>1)</sup>, dem man die systematische Ausgestaltung dieser Methodik verdankt, um so mehr gestattet sein, als sich dadurch Gelegenheit bieten wird, in erster Linie Anschauungsmaterial zu bieten, und zwar vielfach aus Publikationen, die der Allgemeinheit noch weniger zugänglich sein dürften. Allen den Instituten und Forschern, die hierzu ihre Genehmigung erteilt und Hilfe durch Zusendungen geleistet haben, sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Die Marschroute heben wir noch etwas deutlicher durch Umrahmung der Themata und der verdienstvollsten Autoren hervor und verbinden diese in der zeitlichen Aufeinanderfolge, wie wir sie nun bringen wollen. In ihrem Mittelpunkt stehen die Forschungen mit Hilfe der optisch-mikroskopischen Methoden, die die Betrachtungen über das Korn umfassen. Leider können die ebenso entscheidenden wie interessanten Methoden hier nicht beschrieben, sondern nur Ergebnisse gebracht werden.

I. 2. A. c. Reifungskeime. Die Frage nach dem photographischen Primärvorgang ist, wie in dem Referat Hock<sup>2)</sup> ausgeführt wurde, heute wohl dahin zu beantworten, daß durch Elektronenübergang vom Br' zum Ag<sup>+</sup> im Bromsilbergitter neutrales Silber in Form von Keimen entsteht. Wir müssen hier die Frage aufwerfen, welches Objekt das Licht im einzelnen vorfindet. Einer der wichtigsten Vorgänge bei der Herstellung der Emulsion ist die Reifung, deren Erforschung so alt ist wie die Bromsilbergelatineplatte selbst. Auch daß Natur und Zustand der Gelatine, jener noch immer nahezu unfaßbaren Unbekannten, wesentlich für die Empfindlichkeit und andere Eigenschaften der Schicht ist, wurde stets betont. Erst in den

<sup>1)</sup> Schaum, Eders Jahrbuch S. 193, 1903; Physikal. Ztschr. 4, 4 u. 177 [1902]; Bellach, Dissertation, Marburg [1903].

<sup>2)</sup> Hock, Ztschr. angew. Chem. 40, 702 [1927].



letzten Jahren gelang es Sheppard<sup>3)</sup>, etwas Bestimmtes hierüber aussagen zu können. Er fand, daß schwefelabspaltende Bestandteile, insbesondere Allylsenöl, einen empfindlichkeitssteigernden Einfluß ausüben, und schließt daraus, daß die sogenannten Reifungskeime, deren Existenz man schon früher annehmen mußte, aus  $\text{Ag}_2\text{S}$  bestehen. Der direkte analytische oder etwa röntgenographische Beweis wurde bisher nicht erbracht. Ob nicht überhaupt Reifungskeime beliebiger Natur eine Rolle als Störungszentren spielen, wie dies etwa Jenisch<sup>4)</sup> annimmt, muß offengelassen werden. Jedenfalls kann man die Reifungskeime für die ohne Belichtung vorhandene, bzw. für die stärkere, nach der Belichtung sich ergebende Entwickelbarkeit verantwortlich machen (Schleier).

I. 2. D. m. Reifungskörner. Bereits Schaum und Bellach<sup>5)</sup> mikrophotographierten Schichten mit Reifungskörnern von ausgesprochener Größe und Form. Es sei gestattet, ein entsprechendes Original als erstes Bild zu zeigen (Fig. 1, S. 1427), desgleichen die schönen Aufnahmen stark vergrößerter Einzelreifungskörner von Trivelli<sup>6)</sup> (1910), welche die Fülle der Formen bereits ahnen ließen, die man heute in seiner Kodak-Monographie<sup>7)</sup> mit ästhetischem Genuß und kristallographischem Interesse betrachten kann. (Fig. 2, S. 1428.)

wiesen worden, der auch die Mischkristallbildung<sup>8)</sup> mit dem den meisten praktischen Emulsionen beigemengten Jodsilber auf diesem Wege untersuchte.

II. 4.—6. D.I. bis n. Das Bromsilberkorn der unbelichteten Schicht ist schwer in unverdünntem Zustand zu photographieren. Dies gelingt nach einer von Schaum und Beinke<sup>10)</sup> stammenden, noch wenig bekannten Methode durch Baden in  $\text{H}_2\text{S}$ .

Tab. 2.  
Sheppard u. Trivelli<sup>11)</sup>: Größenklassen-Einteilung.

Klassen-Nr.	I			II		
	Grenz-klassen-größe in $\mu^2$	Grenz-klassen-größe in $\mu \times 10$	Mittlere Klassen-größe in $\mu^2$	Grenz-klassen-größe in $\mu^2$	Grenz-klassen-größe in $\mu \times 10$	Mittlere Klassen-größe in $\mu^2$
1	0,03—0,1	2,00—3,53	0,065	0,03—0,2	2,00—5,05	0,11
2	0,1—0,2	3,53—5,05	0,15	0,2—0,4	5,05—7,13	0,3
3	0,2—0,3	5,05—6,18	0,25	0,4—0,6	7,13—8,74	0,5
4	0,3—0,4	6,18—7,13	0,35	0,6—0,8	8,74—10,09	0,7
5	0,4—0,5	7,13—7,98	0,45	0,8—1,0	10,09—11,28	0,9
6	0,5—0,6	7,98—8,74	0,55	1,0—1,2	11,28—12,36	1,1
7	0,6—0,7	8,74—9,44	0,65	1,2—1,4	12,36—13,35	1,3
8	0,7—0,8	9,44—10,09	0,75	1,4—1,6	13,35—14,27	1,5
9	0,8—0,9	10,09—10,69	0,85	1,6—1,8	14,27—15,14	1,7
10	0,9—1,0	10,69—11,28	0,95	1,8—2,0	15,14—15,95	1,9

Tab. 3.  
Wightman u. Sheppard<sup>12)</sup>: Korngrößen-Verteilung einer einzelnen Emulsion.

Klasse Nr.	Mittlere Klassen-größe $\text{qmm} \times 10^{-8}$	Log. Klassen-größe	Mittlerer Äquivalent-Durchmesser in $\mu$	Zahl der Teilchen per 1000; Originalwerte			Zahl der Teilchen per 1000; extrapolierte Werte				Gesamtflächenwerte Klassengröße $\times$ Zahl per 1000			
				Probe Nr.			Probe Nr.				Probe Nr.			
				1	2	3	1	2	3	im Mittel	1	2	3	im Mittel
1	3,1	0,484	0,20	35,5	55,7	57,3	35,5	55,7	57,3	49,5	108	170	175	151
2	9,1	0,961	0,34	85,6	92,1	75,5	85,6	92,1	75,5	84,4	782	842	690	771
3	18,3	1,262	0,48	219,0	201,8	219,6	219,0	201,8	219,6	213,5	4008	3693	4019	3907
4	30,5	1,484	0,62	206,8	183,1	177,1	206,8	183,1	177,1	189,0	6307	5585	5400	5764
5	42,7	1,630	0,74	120,0	125,1	113,7	124,0	125,1	114,5	121,2	5293	5341	4890	5175
6	54,9	1,740		78,1	72,5	73,6	72,3	75,1	72,5	73,3	3957	4122	3958	4012
7	67,1	1,827		45,0	47,8	46,8	45,0	49,3	47,0	47,1	3020	3309	3154	3161
8	79,3	1,899		29,6	39,5	35,1	30,6	34,9	34,1	33,2	2427	2767	2704	2633
9	91,4	1,961		23,3	18,9	25,8	22,8	26,1	26,9	25,3	2084	2386	2460	2310
10	103,7	2,016	1,15	25,7	17,1	25,5	17,5	20,6	21,9	20,0	1815	2136	2271	2074
11	116	2,064		17,1	20,1	22,6	14,1	16,5	17,9	16,2	1636	1915	2077	1876
12	128	2,107		11,6	12,9	13,1	12,0	13,4	14,8	13,4	1536	1715	1895	1715
13	140	2,146		14,5	14,4	16,5	10,6	11,1	12,2	11,3	1484	1554	1709	1582
14	152	2,182		8,7	7,1	7,3	9,2	9,3	10,3	9,6	1398	1413	1566	1459
15	165	2,217	1,45	10,1	5,6	11,5	8,1	8,0	8,8	8,3	1336	1320	1452	1369
16	177	2,248		7,2	5,0	6,7	7,1	6,9	7,7	7,2	1256	1221	1363	1280
17	189	2,276		3,5	7,7	7,3	6,6	6,0	6,7	6,4	1247	1134	1266	1216
18	201	2,303		3,8	7,7	6,3	5,9	5,2	5,9	5,7	1186	1045	1186	1139
19	213	2,328		5,0	6,5	6,3	5,3	4,8	5,2	5,1	1128	1022	1107	1086
20	226	2,354	1,70	6,3	5,6	4,8	4,9	4,1	4,6	4,5	1107	927	1039	1024
21	238	2,377		4,4	2,1	5,4	4,4	3,7	4,1	4,1	1047	881	976	968
22	250	2,398		3,8	6,2	4,8	4,0	3,2	3,7	3,6	1000	800	925	908

I. 2. E. q. Die kristalline Natur des Bromsilberkorns als kubisches Gitter ist außerdem auch röntgenographisch durch Wilsey<sup>8)</sup> er-

Wasser, wie aus Fig. 3, S. 1427, ersichtlich ist. In verdünntem Zustand nach Svedbergs<sup>13)</sup> Vorgang wurde in ganz großem Maßstabe im Kodak-Laboratorium die mikrographische Kornanalyse betrieben. Auf Grund des reichen Materials — viele hunderttausend Körner wurden ausgezählt und ausplanimetriert — wurden die Körner nach Größenklassen (Svedberg) eingeteilt, Korngrößenhäufigkeitstabellen und -verteilungskurven gezeichnet, wie dies die aus

<sup>3)</sup> Sheppard, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (IX) 240, 156 [1925]; Eders Hdb. (II) 1, 471 [1927]. Anm. b. d. Korr.: Neuere über diesen Gegenstand wird in einer Arbeit von Sheppard in der Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. in Kürze erscheinen.

<sup>4)</sup> Jenisch, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 24, 248 [1926].

<sup>5)</sup> Schaum u. Bellach, l. c.

<sup>6)</sup> Trivelli, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 8, 17 [1910].

<sup>7)</sup> Trivelli u. Sheppard, The Silver Bromide Grain of phot. Emulsions, Kodak Monographs Nr. 1 [1921].

<sup>8)</sup> Wilsey, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (V), 124, 171 [1921].

<sup>9)</sup> Wilsey, ebenda (IX) 242, 177 [1925].

<sup>10)</sup> Schaum, Kolloidchem. Beih. 23, 84 [1926].

<sup>11)</sup> Sheppard u. Trivelli, Eders Hdb. (II) 1, 751 [1927].

<sup>12)</sup> Wightman u. Sheppard, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (V) 124, 86 [1921].

<sup>13)</sup> Svedberg, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 20, 36 [1921].

den Kodak-Publications<sup>14)</sup> stammenden Tabellen 2—4 zeigen. Interessant ist an der Tabelle 3 der Umstand, daß über die Hälfte aller Körner der betreffenden Emulsion in den Klassen 3, 4 und 5 liegen, also hat die Emulsion ein recht scharfes Maximum, d. h. sie ist ziemlich monodispers.

Wie sehr verschieden Zahl, Größe und Verteilung der Körner in verschiedenen Emulsionen ist, zeigt eine Tabelle von Sheppard u. Trivelli<sup>15)</sup> (Tab. 4).

Tab. 4.

Sheppard u. Trivelli<sup>15)</sup>: Korncharakteristik verschiedener Emulsionen.

Plattensorte	Körner pro qcm = N	Gramm Silber- haloid pro qcm der Platte	Prozent an Silber- haloid auf 1 qcm	Durchschnittliche Korngröße Äqui- valent Durchm. in $\mu$	Proj- izierte Ober- fläche in $\mu^2$
Process A (Diaposi- tiv) . . . . .	$4,30 \times 10^9$	0,000 840	31,4	0,383	0,115
Process B . . . . .	$0,668 \times 10^9$	0,001 366	33,6	0,844	0,560
Process C . . . . .	$3,08 \times 10^9$	0,001 422	35,4	0,874	0,60
Positiv-Emulsion . .	$1,853 \times 10^9$	0,000 870	36,8	0,704	0,389
Mittelempfindlich A	$2,11 \times 10^9$	0,001 213	33,4	0,757	0,450
Mittelempfindlich B	$0,94 \times 10^9$	0,001 300	32,5	0,799	0,502
Mittelempfindlich C	$1,50 \times 10^9$	0,001 677	33,9	1,41	1,567
Hoch empfindlich A	$0,656 \times 10^9$	0,001 350	37,1	0,966	0,732
Hoch empfindlich B	$0,478 \times 10^9$	0,001 470	33,7	1,67	2,198
Experimental- Emulsion No. 1 . .	$5,690 \times 10^9$	—	—	0,461	0,167
Experimental- Emulsion No. 2 . .	$1,660 \times 10^9$	—	—	0,950	0,710

Trägt man diese Messungen nun in Verteilungskurven<sup>16)</sup> auf, so sieht man, daß bei feinkörnigen Emulsionen (Fig. 4, S. 1428) kein Maximum gefunden wird, sondern daß die Kurve im feinkörnigen Gebiet abbricht, wo die Auflösung des Mikroskopes endet, während bei grobkörnigeren ein breites Maximum vorhanden ist (Fig. 5, S. 1428).

Aus diesen Korndaten läßt sich vieles, aber noch lange nicht alles über die Eigenschaften der Körner aussagen. Beispielsweise ist die Handregel meist richtig, daß größere Körner empfindlicher sind als kleinere. Aber man kann die Körnereigenschaften nicht ohne weiteres auf die Emulsionen als ganze übertragen, da eben jede Körnergrößenklasse und jeder Körnertyp andere Eigenschaften hat, in einer Emulsion aber meist zahlreiche Klassen und Typen nebeneinander enthalten sind, die Emulsionen also polydispers (verschiedene Klassen) und polysensibel (verschiedene Empfindlichkeit der verschiedenen Typen auch innerhalb derselben Klassen) sind.

III. 9. D. I. Belichtete Schicht ohne Entwicklung und Fixierung. Wir kommen nun zu dem nach dem Primärvorgang nächstwichtigen Problem, dem der Natur des latenten Bildes. Hier haben sichtlich alle chemischen Methoden versagt, während die physikalischen einen einschneidenden Fortschritt brachten. Die Subhaloide sind wohl endgültig erledigt; die Silberkeimtheorie von Reinders<sup>17)</sup>,

durch die Arbeiten über Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von Silber an Halogensilber eingeführt, fand neue Bestätigungen, so besonders durch die Versuche von Lorenz und Hiege<sup>18)</sup>. Betrachten wir zunächst wieder die gesamte Emulsion, wie sie sich nach der H<sub>2</sub>S-Methode sichtbar machen läßt: Schaum und Beinke<sup>19)</sup> konnten an Hand von Mikrogrammen (wie (Fig. 6, S. 1427) durch Zählung der Körner zeigen, daß eine Lichtzerstäubung nicht stattfindet. Die Kornzahlen in den unbelichteten und belichteten Teilen ein und derselben Schicht blieben mit einer Genauigkeit von weniger als 1% die gleichen. Bemerkenswert erscheint es auch, daß sich feststellen ließ, daß die Metamorphose des hier durch H<sub>2</sub>S gebildeten Ag<sub>2</sub>S nach der Ag-Br-Form auch nach dem Fixieren erhalten blieb.

III. 10. A. c. Der analytische Silbernachweis im latenten Bild wurde nach sehr starken Belichtungen zuerst von Eggert<sup>20)</sup> erbracht. Diese analytische Methode bildete eine Grundlage für die Aufstellung quantitativer Beziehungen zwischen Lichtenergie und photochemischer Wirkung, nachdem die Natur der Bildsubstanz durch die nun zu behandelnden Arbeiten eindeutig als metallisches Silber festgestellt war.

III. 10. C. h. u. D. m. Sichtbare Schwärzung bei sehr starker Belichtung. Der Verlauf der Silberausscheidung ließ sich neuerdings sogar am Einzelkorn in verschiedenen Belichtungsstadien zeigen, wie Lüppo-Cramer<sup>21)</sup> sowie Mankenberg<sup>22)</sup>, Trivelli und Sheppard<sup>23)</sup> besonders schön gezeigt haben; letztere zeigten auch die orientierte Silberabscheidung nach kristallographisch ausgezeichneten Richtungen. (Fig. 7 und 8, S. 1428.)

III. 10. E. q. Nachweis der Natur der Substanz des latenten Bildes als metallisches, kristallisiertes Silber. Daß das durch Belichtung ausgeschiedene Keimmateriale wirklich Silber ist, wurde durch P. P. Koch und Vogler<sup>24)</sup> röntgenographisch nachgewiesen, die in sehr stark belichteten Emulsionsproben neben den ursprünglichen Ag-Br-Ringen (oberes Bild, Fig. 9, S. 1428) die bekannten Ag-Ringe nachwiesen (untere Bilder Fig. 9). Ferner gelang es Schaum und Feick<sup>25)</sup>, eine erhebliche Zunahme der Werte der Dielektrizitätskonstanten in belichtetem Bromsilber nachzuweisen, deren Zahlenwerte nur auf metallische Produkte schließen lassen. Somit ist die Silberkeimtheorie von mehreren Seiten als gesichert anzusehen.

IV. 13. B. d. bis D. m. Entwickelte Schichten ohne Fixierung. Wie eine unverdünnte entwickelte Schicht ohne Fixierung im Ganzen aussieht, mag eine Aufnahme von Schaum und Beinke<sup>26)</sup> zeigen (Fig. 10, S. 1427). Man sieht deutlich die beiden Sorten Körner, noch unbelichtete Bromsilber- und belichtete, entwickelte Silberkörner, nebeneinanderliegen. Wie sich der Vorgang an ein und demselben Einzelkorn vollzieht, haben

<sup>14)</sup> Abridged Scientific Publications from the Research Laboratory of the Eastman Kodak Company, Rochester, U.S.A., N.Y. In diesem Referat werden alle Arbeiten, die in diesen Abt. Scient. Publ. enthalten sind, nach ihren darin gegebenen Vol., Nummern, Seiten- und Jahreszahlen zitiert, da die Originalarbeiten noch schwieriger zu finden sein dürften.

<sup>15)</sup> Sheppard u. Trivelli, Eders Hdb. (II) 1, 755 [1927].

<sup>16)</sup> Wightman, Trivelli u. Sheppard, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (VI) 148, 130 [1922].

<sup>17)</sup> Reinders, Ztschr. physikal. Chem. 77, 256 [1911].

<sup>18)</sup> Lorenz u. Hiege, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 92, 27 [1915].

<sup>19)</sup> l. c.

<sup>20)</sup> Siehe das l. c. genannte Referat von Hock.

<sup>21)</sup> Lüppo-Cramer, Camera (III) 5 [1924].

<sup>22)</sup> Mankenberg, Dissertation, Dresden 1924.

<sup>23)</sup> Trivelli u. Sheppard, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (IX) 235, 111 [1925].

<sup>24)</sup> P. P. Koch u. Vogler, Ann. Physik 77, 477 [1925].

<sup>25)</sup> Schaum u. Feick, Ztschr. wiss. Photogr., Photo-physik u. Photochem. 23, 389 [1925].

<sup>26)</sup> Schaum, l. c.

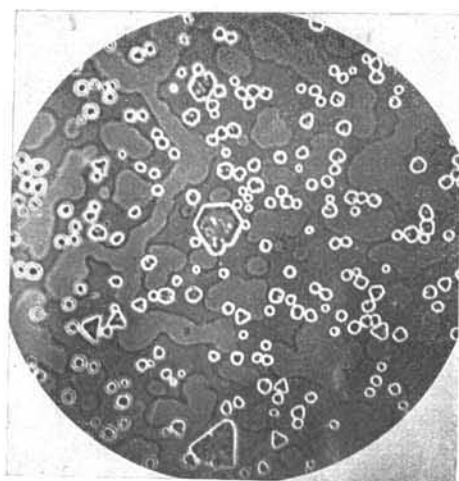


Fig. 1.

Bellach: Schicht mit Reifungskörnern.  
(Dissertation 1903.)

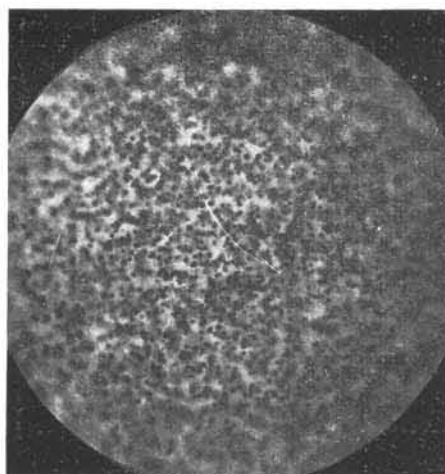


Fig. 3.

Schaum und Beinke: Unverdünnte  
Emulsion, unbelichtet, mit  $H_2S$ -Wasser sicht-  
bar gemacht. (Originalabbildung.)

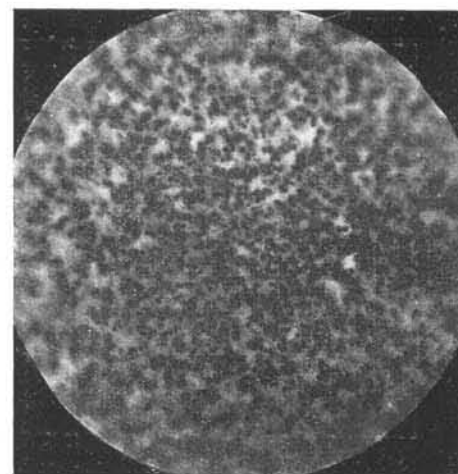


Fig. 6.

Schaum und Beinke: Unverdünnte,  
belichtete, unentwickelte Schicht. (Origin.)

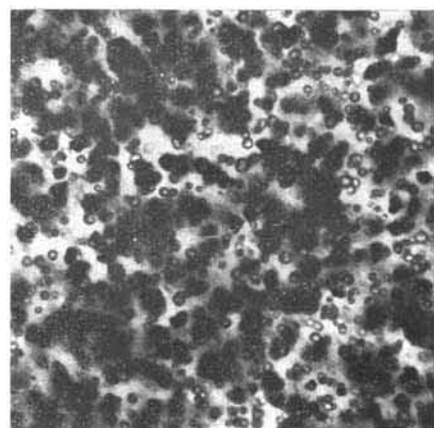


Fig. 10.

Schaum u. Beinke: Unverdünnte,  
entwickelte, unfixierte Schicht.  
(Original.)

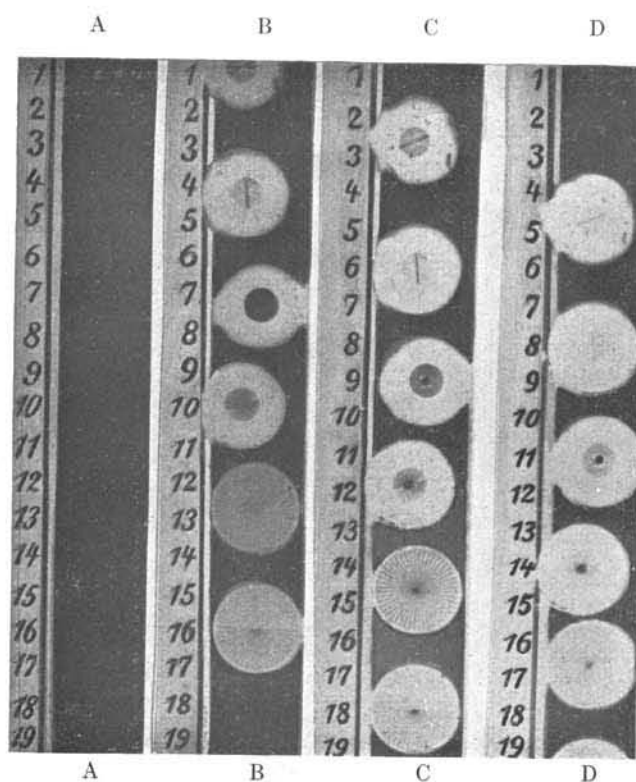


Fig. 20.

Stintzing: Kopien der Testobjekte im Scheiner-  
Sensitometer.

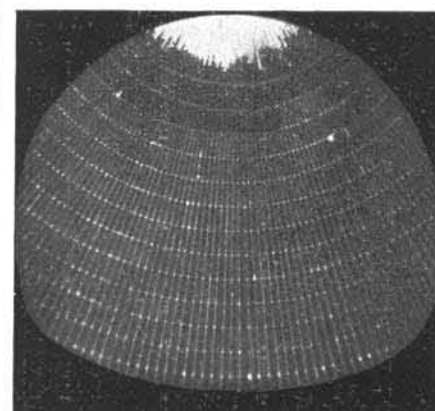


Fig. 19.

Stintzing: Testobjekt für quantita-  
tive Auflösungs-Bestimmung.

Stintzing: Fig. 21 bis 23.  
Mikrogramme der Kopien.

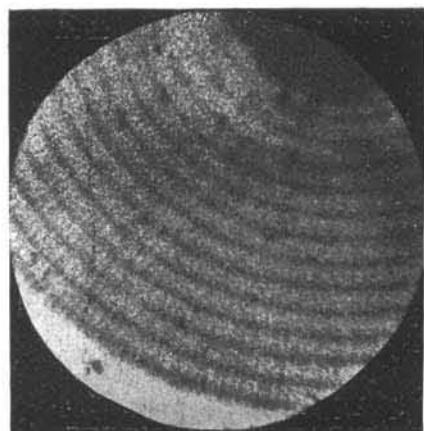


Fig. 21.  
B B. Feld 7.

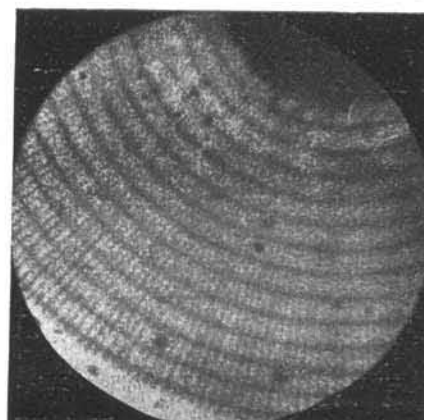


Fig. 22.  
C C. Feld 9.

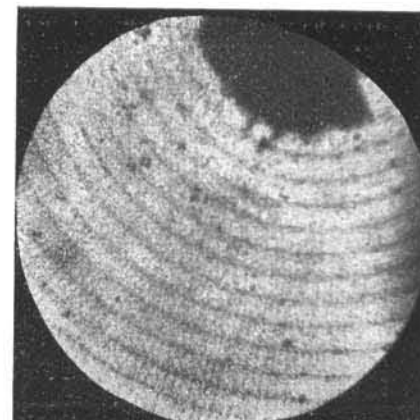


Fig. 23.  
D D. Feld 11.



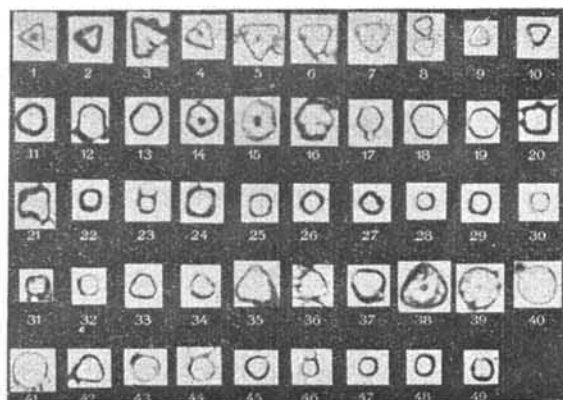


Fig. 2.  
Trivelli: Gereifte Einzelkörner.

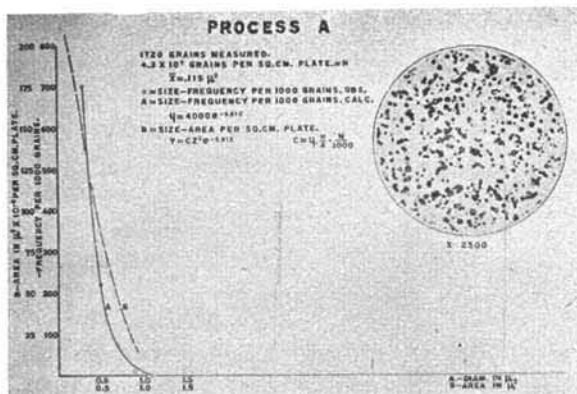


Fig. 4. Wenig empfindlich, feinkörnig.

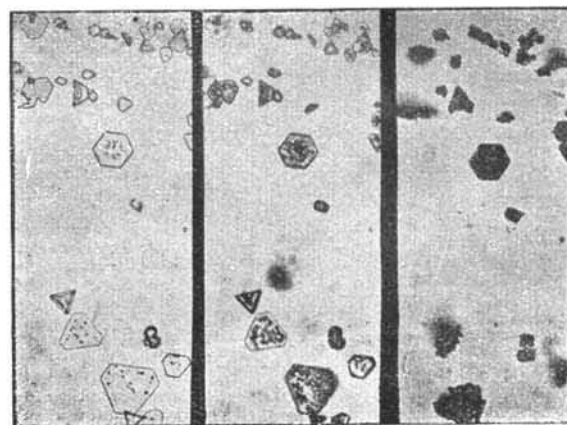


Fig. 7. Mankenberg:  
Sichtbare Schwärzung ohne Entwicklung.

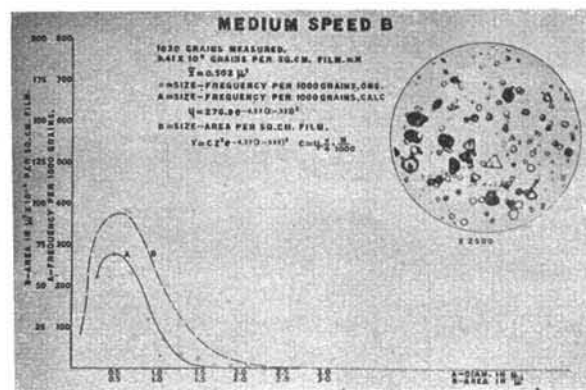


Fig. 5. Mittelempfindlich, gröber.

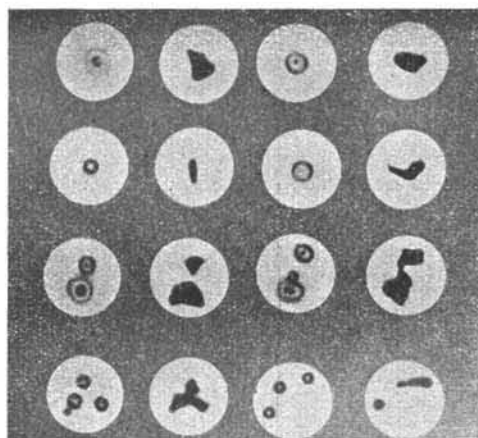


Fig. 11.  
Wightman, Trivelli u. Sheppard:  
Einzelkörner vor u. nach der Entwicklung.

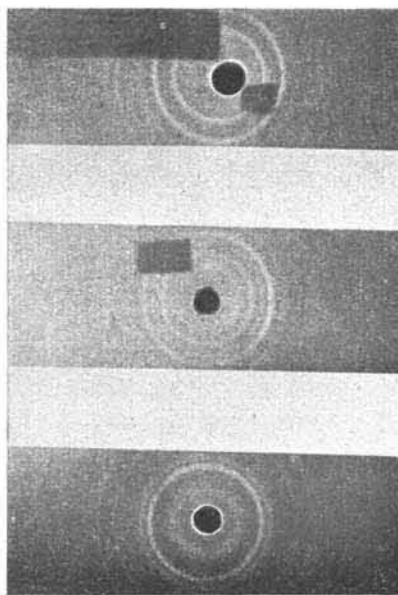


Fig. 9.  
P. P. Koch u. Vogler: Ag-Nachweis  
durch Debye-Scherrer-Diagramme.

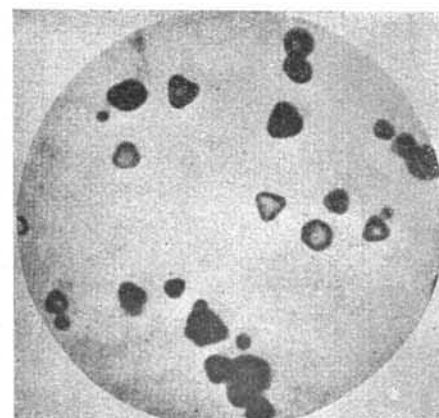


Fig. 12.  
Sheppard u. Trivelli: Methode  
der Lösungsrückstände v. Silberkörnern.



Fig. 13. Svedberg: Belichtungszentren und Körner vor  
und nach der Entwicklung.

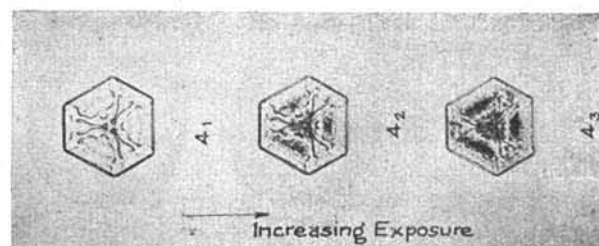


Fig. 8.  
Trivelli: Orientierte Silberausscheidung im Korn.

Wightman, Trivelli und Sheppard<sup>27)</sup> an einer Reihe Individuen und Gruppen gezeigt (Fig. 11, S. 1428). Die nebeneinanderliegenden, zusammengehörigen Einzelbilder zeigen, wie stark sich Größe, Form und Lage der Körner beim Entwickeln verändern können. Eine noch wichtigere Frage ist die, welche Voraussetzungen für die Entwickelbarkeit erfüllt sein müssen. Wie wir anfangs sahen, kann schon ein Reifungskeim zur Entwicklung führen (Schleier). Sicher werden nur Körner entwickelbar, die überhaupt einen ausreichend großen Keim erhalten haben, sei es einen Lichtkeim (Ag) oder Reifkeim (Ag<sub>2</sub>S). Da pro Lichtquant ein Atom Silber gebildet wird (siehe Referat Hock), andererseits aber erst ein Korn entwickelbar zu werden braucht, wenn mehrere hundert Lichtquanten es getroffen haben, erhält man so einen Anhalt für das Maß

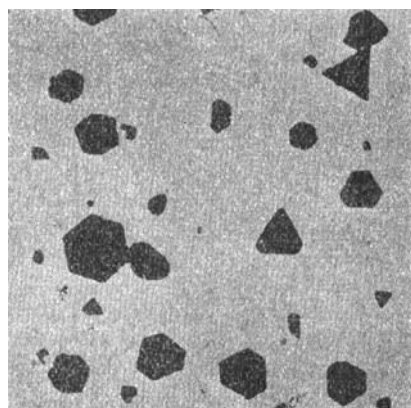


Fig. 14. Hodgson: Silber-Korn-Formen.

solcher Keime. Höchstwahrscheinlich kann sich die Wirkung der vorgebildeten Reifkeime durch weitere Licht-Silber-Atome vergrößern, so daß sie nun ein Korn viel eher entwickelbar machen.

Die Silberkeime oder Zentren kann man nun nach Lüppo-Cramer<sup>28)</sup> und Svedberg<sup>29)</sup> sichtbar, auch die tieferen zugänglich machen (Keimbloßlegung) oder auch beseitigen und so ihre Beziehungen zu den Körnern aufzeigen, insbesondere die Frage entscheiden, ob ein Korn, das einen Keim besitzt, total oder nur partiell entwickelbar wird. Man löst die Keime z. B. mit Chromsäure. Hierbei bleiben nach einer Aufnahme von Sheppard und Trivelli<sup>30)</sup> (Fig. 12, S. 1428) Rückstände, die den früheren Ort der Keime bzw. der weggelösten Silberkörner anzeigen. Würden nun an solchem Ort noch ein Rest ungelösten Bromsilbers von einem Korn zurückgeblieben sein, wäre dieser sofort auf diese Weise markiert. Man fand keine solchen Überreste, d. h. die angekeimten Körner werden bei reichlicher Entwicklungszeit in ganzer Ausdehnung entwickelt. Eine Anzahl Belichtungscentren zeigt das mittlere Stück von Fig. 13, S. 1428, nach Svedbergs Methode. Der linke Teil zeigt das unentwickelte Korn, der rechte das fixierte. Es sind also die Körner in ihrer Gesamtausdehnung entwickelt und fixiert worden. Aber auch der Vorgang einer Infektion anliegender Körner ist wiederholt beobachtet worden, so von Trivelli<sup>31)</sup>.

<sup>27)</sup> Wightman, Trivelli u. Sheppard, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (VIII) 200, 68 [1924].

<sup>28)</sup> Lüppo-Cramer, Eders Hdb. (II) 1, 10 [1927].

<sup>29)</sup> Svedberg, ebenda (II) 1, 292 [1927].

<sup>30)</sup> Sheppard u. Trivelli, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (VI) 137, 45 [1922].

<sup>31)</sup> Trivelli, ebenda (VI), 146, 118 [1922].

IV. 14. E. q. Die fixierte Schicht ist am besten bekannt und es sollen nur einige wohlausgebildete Kristallformen von Silberkörnern nach einer Abbildung von Hodgson<sup>32)</sup> (Fig. 14) gezeigt werden.

IV. 15. A. b., C. l. u. D. n. Die verschiedene Empfindlichkeit und Gradation der Schichten. Außer durch die Größe wird die Empfindlichkeit auch durch die chemische Zusammensetzung der Einzelkörner beeinflusst. So konnte Renwick<sup>33)</sup> nachweisen, daß größere Körner einen relativ höheren Gehalt an Jodsilber hatten, was weiter ihre Entwickelbarkeit erhöhte. Die Empfindlichkeits- und Größenverhältnisse der Korntypen und -klassen bedingen aber auch eine sehr wichtige Eigenschaft: Die jeweilige Gradation der Emulsion. Und zwar stellte Ross<sup>34)</sup> eine

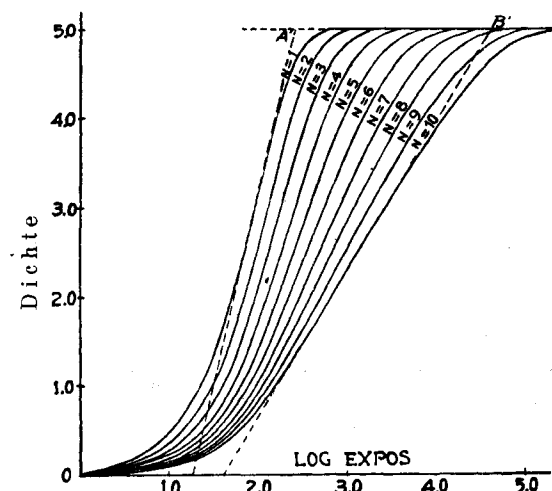


Fig. 15. Wightman u. Sheppard<sup>35)</sup>: Gradation und Größenklassen.

Formel auf, nach welcher die Steilheit der Dichtekurve abhängig ist von der Zahl von Größenklassen, die eine Emulsion enthält. Fig. 15 zeigt, daß eine monodisperse Emulsion die steilste Kurve hat, während z. B. eine mit 10 Klassen am flachsten verläuft.

Von der Gradation hängt die Detailwiedergabe ab, d. h. die Abbildung feinsten Lichtkontraste. Man muß diese Erscheinung deutlich trennen von der anderen Wiedergabeeigenschaft, der Schärfenwiedergabe, also Abbildung kleinster, getrennter Objekte. Letztere hängt zusammen mit dem Auflösungsvermögen.

IV. 15. C. k. Auflösungsvermögen. Dieses führt man nach Goldbergs<sup>36)</sup> grundlegenden Arbeiten auf zwei prinzipiell zu trennende Erscheinungen zurück: Die Trübung und die eigentliche Auflösung der Schicht. Die Trübung ist eine spezifisch physikalische Eigenschaft der Emulsion als ganzer, die Auflösung eine photochemische Eigenschaft der Einzelkörner.

Die Trübung. Sie besteht in der Verbreiterung wiedergegebener Objekte gegenüber dem Original, hervorgerufen durch Reflexion und Beugung in der Schicht, meßbar am zweckmäßigsten durch die Verbreiterung des Durchmessers der Kontaktkopie einer Kreisöffnung bei zunehmenden Belichtungszeiten. In einem Koordinatensystem mit der Verbreiterung der Scheibchen als Ordinaten und den Belichtungsmengen als

<sup>32)</sup> Hodgson, Journ. Franklin Inst. 709 [1917].

<sup>33)</sup> Renwick, Photographic. Journ. 68, 360 [1924].

<sup>34)</sup> Roß, Journ. opt. Soc. America. 4, 255 [1920].

<sup>35)</sup> Wightman u. Sheppard, Journ. physical Chem. 25, 185 [1921].

<sup>36)</sup> Goldberg, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 12, 77 [1913].

Abscissen erhält man für verschiedene Emulsionen spezifische Trübungskurven. Die Neigung dieser Kurven kann als Trübungsfaktor  $\delta$  bezeichnet werden. Der Trübungsfaktor ist von der Art und Länge der Entwicklung sowie von der Größe der kopierten Öffnung in weiten Grenzen unabhängig. Für die Bestimmung der Trübung ist es am einfachsten, die an sich fehlerhafte Methode der Abbildung durch optische Systeme von vornherein auszuschließen. Daher ist die Methode der Herstellung von Kontaktkopien mittels geeigneter Testobjekte vorzuziehen, wenn dabei auf guten Kontakt geachtet wird. Die Originalabbildung

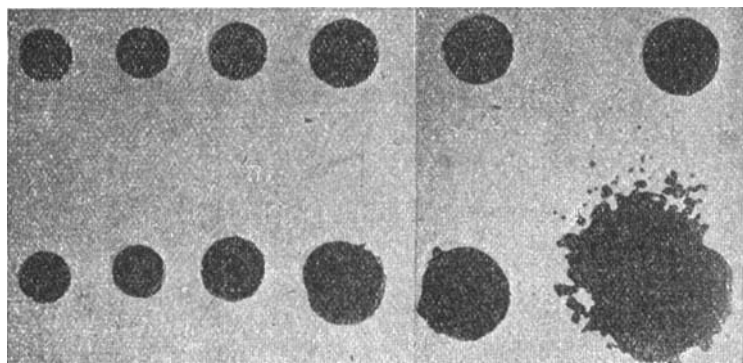


Fig. 16. Goldbergs Kontaktmethode zur Bestimmung der Trübung.

Goldbergs (Fig. 16) zeigt die Erscheinung selbst in der oberen Reihe und die Verfälschung der Erscheinung bei mangelndem Kontakt in der unteren Reihe.

Wie die Ausbreitung des Lichtes räumlich durch die ganze Schicht an einer Grenze helldunkel erfolgt, zeigt eine Abbildung von Roß<sup>37)</sup>, der sich um die Erforschung der Auflösung der photographischen Schicht erfolgreich bemüht hat.

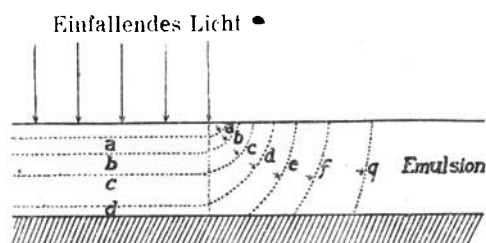


Fig. 17. Roß: Ausbreitung der Schwärzung durch die ganze Schicht.

Die Auflösung (oder Auflösungsgrenze). Zwei Emulsionen könnten sich prinzipiell optisch völlig gleich verhalten, infolge gleicher Dispersitätsverhältnisse, also gleiche Trübung besitzen; und doch könnten sie verschiedene Schärfenwiedergabe zeigen. Da die meisten Emulsionen polysensibel sind, d. h. verschieden empfindliche Körnertypen enthalten, werden in dem Trübungsbereich der Schicht die empfindlicheren Körner früher entwickelbar als die unempfindlichen, wie oben am Ende des Abschnitts II. 4.—6. D. bereits dargelegt wurde. Dadurch entstehen die milchstraßenartigen Wiedergaben von Strichen in hochempfindlichen, d. h. polysensiblen Emulsionen, während monosensiblen bedeutend bessere Kopien liefern. Da bei der Trübung der Dispersitätsgrad, bei der so definierten Auflösung der Sensibilitätsgrad der Körner maßgebend ist, ist die Reihenfolge der Güte bei der Auflösung für verschiedene Emulsionen nicht dieselbe wie bei der

Trübung. Die Auflösung ist ferner im Gegensatz zur Trübung von der Entwicklung abhängig, also auch vom Entwicklungsfaktor  $\gamma$ ; Goldberg kommt so zur Definition der Schärfenwiedergabe:  $S = \frac{\gamma}{\delta}$ , in Worten: die Schärfenwiedergabe ist um so besser, je größer der Entwicklungsfaktor und je kleiner der Trübungsfaktor ist. Praktisch gesprochen, müssen die Emulsionen möglichst feinkörnig und hartarbeitend sein. Anzustreben bleibt noch immer die Empfindlichkeitssteigerung solcher Emulsionen.

Praktische Prüfung der Schärfenwiedergabe. Qualitative Staublinienmethode. Praktisch läßt sich eine getrennte Prüfung von Trübung und Auflösung kaum durchführen.

Eine sehr einfache qualitative Methode ist die Photographie eines Spektrums, für jede Emulsion mit konstanten Versuchsbedingungen, welches Staublinien aller Feinheitsgrade enthält und hinter einem Schwärzungskeil aufgenommen wird, dessen Kante quer zum Spalt liegt. Man bekommt hierdurch nicht nur für sonstige Zwecke die spektrale Empfindlichkeit der Schicht, sondern man kann als Maß für die Auflösung die Anzahl der Staublinien für die verschiedenen Emulsionen für verschiedene Lichtmengen zählen. Macht man mehrere Aufnahmen und entwickelt verschieden lange, so findet man die Optima und die Gebiete, für welche genügende Schärfe erzielt werden kann. Man erhält eine vorzügliche qualitative Reihenfolge der untersuchten Emulsionen untereinander.

Quantitative Methode. Da die die Staublinien erzeugenden Spaltzacken usw. in ihrer Breite aber nicht bekannt oder meßbar sind, wurden mit Hilfe der Kontaktmethode mit in Silberspiegel geritzten Testobjekten nach Goldberg und einem ähnlichen Testobjekt, wie es Huse<sup>38)</sup> für diesen Zweck und später Jewell<sup>39)</sup> vorschlug (Fig. 18), vom Ver-

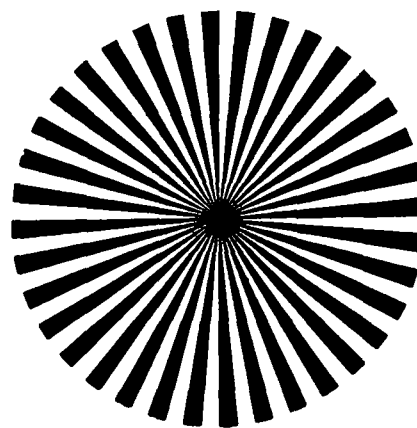


Fig. 18. Jewell<sup>39)</sup>: Fächer-Testobjekt zur Prüfung der Auflösung.

fasser<sup>40)</sup> ohne Kenntnis der amerikanischen Arbeiten Methoden zur quantitativen Prüfung der Auflösung ausgearbeitet. Um ein geeignetes Testobjekt zu finden, wurden durch die Fa. Leitz, Wetzlar, Versuchstestobjekte freundlichst nach Angabe des Verfassers hergestellt, wofür er hier nachträglich seinen verbind-

<sup>38)</sup> Huse, ebenda (III) 61, 65 [1917].

<sup>39)</sup> Jewell, ebenda (III) 77, 131 [1918].

<sup>40)</sup> Stintzing, Denkschrift der Artillerie-Meßschule Wahn, 1918, erscheint demnächst im Rahmen eines Buches von O. Schwab.

<sup>37)</sup> Ross, Abridged scient. Publicat. Res. Lab. Eastman Kodak Co. (IV) 90, 138 [1920].



lichsten Dank aussprechen möchte. Das beste Ergebnis zeitigte ein Testobjekt mit konzentrischen Kreisen als Maßstab in Abständen von 0,10 mm und radialen Strichen in Winkeln von rund  $1^\circ$  und einer Strichbreite von  $< 0,01$  mm. Ein Mikrogramm dieser Teilung ist in Fig. 19, S. 1427, gegeben.

Um nun bekannte Schwärzungen bzw. Lichtmengen zu verwenden, wurden die Versuchsteilungen (hier 6) im Kontakt mit der Schicht einer Rapid-Film-Emulsion im Scheiner-Sensitometer auf diese kopiert und von Feld zu Feld verschoben. (Fig. 20, S. 1427.) Streifen AA zeigt den unbedeckten, gleichbelichteten Scheinerstreifen, hier bereits stark solarisiert. Unser einzig brauchbares Testobjekt (Fig. 19) lag auf BB bei Feld 7, auf CC bei Feld 9, auf DD bei Feld 11. Die makroskopische Betrachtung zeigt bereits die sehr verschiedene Schärfenwiedergabe. Die mikroskopische Untersuchung ergab für die obige Teilung bei Feld 7—11 der Sensitometerstreifen brauchbare Auflösung, das Optimum lag bei Feld 9. Fig. 21—23, S. 1427, zeigen dies deutlich an der Hand der Mikrogramme der Filmschichten, indem man die radialen Streifen der Teilung bei Feld 7, Fig. 21, innerhalb von drei Kreisen; Feld 9, Fig. 22, in sechs Kreisen; Feld 11, Fig. 23, in fünf Kreisen getrennt erkennt. Damit ist ein quantitatives Maß geschaffen.

Auf Grund der weiteren Ergebnisse nach diesem Verfahren, wobei auch verschiedene Entwicklungszeiten und nach dem Vorschlage von Herrn Professor Schaum Tiefenschnitte in Betracht gezogen werden, wird nun ein Testobjekt ausgearbeitet mit den verschiedensten Varianten der Strichdicke und Winkelabstände. Diese werden aus analogen Gründen wie bei Parallellinien von Sandwik<sup>41)</sup> ausgewählt, aber alle in einem Kreistestobjekt vereint, um dieses auf die Felder des Sensitometers bringen zu können. Der Vorschlag von Sandwik<sup>42)</sup>, die schwarzen Sektoren breiter als die weißen zu wählen, findet sich in der abgebildeten Teilung (Fig. 19) realisiert und hat sich bewährt.

Die Bestimmung der Schärfenwiedergabe von Emulsionen ist heute wieder von praktischer Bedeutung geworden, denn außer für Aufnahmen aus der Luft mit kleinen Apparaten spielt sie eine Rolle überhaupt bei allen Kleinformatproblemen, wo höhere Vergrößerungen beim Kopieren, Projizieren usw. vorkommen. Die Wissenschaft aber hat überhaupt ein grundsätzliches Interesse an dieser Meßmethode. [A. 84.]

<sup>41)</sup> Sandwik, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 24, 336 [1924].

<sup>42)</sup> Sandwik, ebenda 24, 346 [1924].

## Über ältere finnische Chemiker.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. GUST. KOMPPA, Helsingfors.

(Eingeg. 8. Juni 1927.)

Die Ehre, die wissenschaftliche Chemie, so wie sie sich Anfang des 18. Jahrhunderts gestaltete, in Finnland eingeführt zu haben, gebührt Johan Brovallius. 1707 in Vesterås in Schweden geboren, wurde er Student und Kandidat in Upsala, 1731 zum Pastor ordiniert und zum Magister der Philosophie promoviert. Sechs Jahre später erfolgte seine Ernennung zum Professor der Physik an der Akademie zu Åbo. Sein reges Interesse erstreckte sich nicht nur auf die Physik und die Botanik, sondern auch auf die Chemie und die Mineralogie. Außer den Vorlesungen, die er in der Chemie hielt, führte er selbständige Untersuchungen im Gebiete dieser Wissenschaft aus. Unter ihnen ist seine Arbeit über die metallische Natur des Arsens dermaßen wichtig, daß Hermann Kopp sie in seiner bekannten „Geschichte der Chemie“ erwähnt. Brovallius kommt in jener Untersuchung, wohl dem Erstling der experimentellen Chemie in Finnland, zu dem Resultat, daß das Arsen ein Halbmetall ist. — Doch war er nicht lange als Naturforscher tätig; schon 1746 ging er zur theologischen Fakultät über, wurde nach drei Jahren Bischoff im Stift Åbo und starb schon 1755, noch nicht 48 Jahre alt.

Die Anschauungen der „Freiheitszeit“ hier im Norden gingen, wie bekannt, in der Richtung, daß der Staat selbst in jeder möglichen Weise zur Förderung des Handels und Gewerbes und zur Verwertung der natürlichen Erwerbsquellen des Landes mitwirken solle. Ein Ausdruck dafür war auch die Gründung eines Lehrstuhls der Ökonomie an der damals einzigen Universität Finnlands zu Åbo 1746. Die Vorschriften für die neue Professur berühren unter den Wissenschaften, „auf welche sich die Ökonomie im Reiche eigentlich begründen muß, auch die Chemie oder die Kunst, die Naturalien aufzulösen und zusammenzusetzen, eine Wissen-

schaft, die die Mutter ist der meisten und nützlichsten Erfindungen, welche zur Notdurft und Bequemlichkeit des Menschen dienen“. Zum Inhaber dieses neuen Lehrstuhls wurde 1747 Pehr Kalm ernannt. Sein wissenschaftliches und praktisches Interesse richtete sich jedoch nicht in nennenswertem Grade auf die Chemie; immerhin finden wir aber unter den zahlreichen Dissertationen, die unter seinem Präsidium herausgegeben wurden, auch einige chemisch-mineralogischen Inhalts. Ein Jahr nachdem Kalm seine Professur angetreten hatte, was erst im Jahre 1752 geschah, erhielt Finnland in Samuel Chydenius seinen ersten Dozenten der Chemie. Er starb bereits nach vier Jahren, und sein Nachfolger war Johan Pihlman, der auch nicht lange an der Akademie verblieb, sondern sich dem Priesterberuf widmete. Aber schon bevor Pihlman die Universität verließ, war der Dozent der Naturgeschichte und Ökonomie, Inspektor der Salpetersiedereien usw. Pehr Adrian Gadd, auf seinen eigenen Wunsch 1758 zum außerordentlichen Professor chemicae et economiae ernannt worden, aber ohne Gehalt! Ein paar Jahre später beantragte das Collegium academicum, daß die Chemie von der ökonomischen Professur getrennt werden und einen besonderen Lehrstuhl erhalten solle; gleichzeitig wurde Gadd zum ersten Inhaber dieser neuen Professur vorgeschlagen. Stände und Regierung bewilligten diesen Antrag, und Gadd wurde im September 1761 zum ordentlichen Professor der Chemie ernannt. Er war 1727 im Kirchspiel Pirkkala unweit der Stadt Tammerfors geboren, wurde Student in Åbo, daselbst zum Magister promoviert, 1749 zum Dozenten ernannt und hielt, solange Kalm Urlaub hatte, die öffentlichen Vorlesungen in der Ökonomie. Gadd besaß eine entschiedene Vorliebe für die Anwendung der Wissenschaft im praktischen Leben. Er widmete seine experimentellen Arbeiten in weit höherem Grade der technischen, der Mineral- und Ackerbauchemie als der reinen Chemie. Seine Arbeiten im Gebiete der technischen Chemie betreffen die Pflanzenfarbstoffe, die

<sup>1)</sup> Festvortrag, den der Verfasser als Präsident bei der Eröffnung des nordischen Chemikerkongresses in Helsingfors (Finnland) im Juli 1926 in schwedischer Sprache hielt.