

Über den Einfluss des Bindemittels auf den photochemischen Effect in Bromsilberemulsionen und die photochemische Induction

von

R. Abegg,

nach Versuchen mit

Cl. Immerwahr.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. October 1900.)

Durch die wertvollen Untersuchungen von Luggin¹ und Luther² ist erwiesen worden, dass die dauernde Belichtung von Halogensilber zu chemischen Gleichgewichtszuständen führt, die für jede Lichtintensität durch ein bestimmtes Potential (Gasdruck, elektromotorisches Potential, Lösungsconcentration) des freiwerdenden Halogens definiert sind. Diese Gleichgewichtszustände werden nun aus zweierlei Gründen bei dem üblichen Negativproceß nicht erreicht: 1. ist die gewöhnliche Belichtung viel zu kurz, um dies zu erzielen, 2. ist dem Halogen normalerweise nicht Gelegenheit geboten, sein Gleichgewichtspotential herzustellen, da es beim Freiwerden sich sofort *a*) durch Diffusion vertheilt und so sein der Belichtung ursprünglich entsprechendes Potential vermindert, *b*) durch etwaige chemische Bindung durch das Bindemittel ebenfalls an der Erreichung seines Gleichgewichtspotentials gehindert wird.

Die Empfindlichkeit einer Emulsion wird offenbar gemessen durch den photochemischen Effect, den eine gegebene Belichtung hervorbringt, und da die Grenzwirkung einer Belichtung

¹ Luggin, Zeitschrift physik. Chem., 23, 577, 1897; Bihg. d. Schwed. Akad., 23, I, Nr. 6, 1897; 25, I, Nr. 1, 1899; Eders, Jahrb. 1898, 163.

² Luther, Zeitschrift physik. Chem., 30, 628, 1899; Arch. wiss. Phot., 2, 1900.

erreicht ist, sobald das Halogen sein Gleichgewichtspotential besitzt, so befördert den photochemischen Effect und damit die Lichtempfindlichkeit alles das, was das Halogenpotential unter den die Lichtwirkung aufhebenden Gleichgewichtswert erniedrigt.

Dass diese theoretischen Folgerungen durch die Erfahrung bestätigt werden, zeigt zunächst der Umstand, dass die Empfindlichkeit der Halogensilberpräparate steigt, je mehr die Schichtsubstanz zur chemischen Bindung von freiem Halogen neigt; so ist die leicht oxydierbare Gelatine ja dem chemisch gegen Halogen indifferenten Collodium weit als »chemischer Sensibilisator« überlegen, was von jeher in diesem Sinne gedeutet worden ist.

Der durch 1. erreichbare photochemische Effect, d. h. der Reductionszustand des Silberhaloids wird nun durch die unter 2. aufgeführten Einflüsse derart verändert, dass derselbe größer wird, weil das die Lichtwirkung hemmende freie Halogen auf ein niedrigeres Potential gebracht wird.

Wir wollen nunmehr überlegen, wie diese Einflüsse bei einer photochemischen Platte sich geltend machen können:

Wird ein in freier Luft befindliches Bromsilberkorn vom Lichte bestimmter Stärke getroffen, so spaltet es Brom ab, und dieses würde, in der Umgebung des Kornes verbleibend, sehr schnell die weitere Lichtwirkung hindern, wenn nicht durch das Wegdiffundieren sehr schnell — abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit — diese Hemmung beseitigt und so die weitere Lichtwirkung ermöglicht würde.

Für ein in gleichen Bedingungen befindliches, aber von Gelatine eingehülltes Bromsilberkorn ändern sich die Verhältnisse in zweierlei Hinsicht; erstens nämlich wird das freiwerdende Brom durch die Gelatine gebunden, zweitens aber die Diffusion des in der betrachteten Zeit etwa noch nicht gebundenen Broms gegen die Diffusion in freier Luft erheblich verlangsamt, so dass ersterer Umstand im Sinne einer Vergrößerung, letzterer aber in dem einer Verringerung des photochemischen Effectes wirksam ist. Dass der erstere — vergrößernde — Einfluss erheblich überwiegt, ist durch die große Sensibilisationswirkung der Gelatine bewiesen, und es bleibt

nur die Frage offen, ob überhaupt der Einfluss einer Diffusionsbehinderung nachweisbar ist.

Dass dies der Fall ist, werden die sofort zu beschreibenden einfachen Versuche wahrscheinlich machen. Dadurch wird gleichzeitig dargethan, dass die chemische Bindung des Broms durch die Gelatine eine Zeit erfordert, welche im Vergleich zu der Bromabspaltung durch das Licht nicht zu vernachlässigen ist; denn wäre die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und Gelatine sehr groß gegen die des Lichtes auf Bromsilber, so würde jedes entstehende Brom-Atom von der Gelatine bereits chemisch absorbiert sein, ehe es die weitere Lichtreaction verhindern könnte; die durch Gelatine verminderte Diffusionsgeschwindigkeit würde daher keinerlei Einfluss äußern können.

Das einfachste Mittel, um die durch Gelatine ausgeübte Diffusionshemmung nachzuweisen, schien uns die vergleichende Belichtung zweier Platten zu liefern, deren eine das Glas, die andere die Schicht der Belichtungsquelle zuwandte. Um genau vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde eine Platte — da deren Schicht die größte Sicherheit bezüglich gleichmäßiger Empfindlichkeit gewährte — des Formates $9 \times 18 \text{ cm}^2$ in zwei Theile $9 \times 9 \text{ cm}^2$ zerschnitten und in einem Stereoskopapparat¹ auf eine hellbeleuchtete Wand derart exponiert, dass in der Cassette von den nebeneinander liegenden Plattenhälften die eine mit der Schicht, die andere mit dem Glase dem Objective zugekehrt war. Damit die letztere wegen der Lichtabsorption im Glase der Platte nicht benachtheiligt würde, wurde in die Camera in einiger Entfernung vor der Platte eine klare Glasplatte eingeschaltet, so dass die in beiden Hälften auf die Emulsion wirkenden Lichtstärken völlig gleich waren. Es zeigte sich übrigens, dass die Lichtabsorption in der Glasplatte keine merkliche Schwächung des photochemischen Effectes verursachte.

Die Verschiedenheit der Wirkungsbedingungen des Lichtes von der Schichtseite und von der Glasseite sind offenbar die folgenden: Die größte und deshalb wesentlich wirksame Lichtintensität — nämlich die durch Absorption innerhalb der Emul-

¹ Siehe Abegg, Arch. wiss. Phot., I, 115, 1899.

sionsschicht noch nicht geschwächte — herrscht in einem Fall in der Schichtebene, die an Luft, im anderen in der, die an Glas grenzt. An der Luftgrenze findet das freiwerdende Halogen günstigste Gelegenheit, sich unmittelbar in die Luft zu verbreiten, d. h. sein Potential zu erniedrigen, an der Glasgrenze dagegen hindert einerseits das Glas völlig ein Fortdiffundieren des Halogens aus der Schicht, und in der entgegengesetzten Richtung wird die Diffusion durch die gesammte Dicke der Gelatineschicht erheblich gehemmt. Diese Hemmung nimmt beim Vordringen des Lichtes von der Glasgrenze der Schicht nach der dahinter liegenden Luftgrenze allmählich ab, der photochemische Effect könnte daher steigen, wenn nicht die Lichtintensität durch die Absorption in der Schicht gleichzeitig geringer würde.

Nach diesen Überlegungen lässt sich nunmehr Folgendes voraussagen: Bei der Belichtung der Schicht von der Luftgrenze her wird der photochemische Effect wesentlich in dieser Grenzschicht localisirt sein, da sich dem durch Absorption geschwächten Lichte in den tieferen Lagen der Schicht wegen der immer mehr erschwerten Diffusion immer mehr Halogen entgegenstemmt.

Bei der Belichtung von der Glasseite her wird der photochemische Effect sich mehr durch die ganze Schicht vertheilen, da die Lichtschwächung durch Absorption zum Theile durch die nach der Luftgrenze zu wachsende Leichtigkeit der Halogendiffusion compensirt wird. Dagegen wird der Gesamteffect bei dieser Belichtungsart wesentlich geringer sein, weil die Lichtwirkung an der Glasgrenze einen viel erheblicheren Halogenwiderstand findet als an der diffusionsbegünstigten Luftgrenze. Genau diesen Erwartungen entsprechen die Versuche: Die von der Glasseite belichteten Platten zeigten — in sehr langsam wirkendem Entwickler gleichzeitig und gleichlange mit der anderen Plattenhälfte hervorgerufen — ein erheblich schwächeres Bild, welches auf der Glasseite und der Oberfläche der Schicht ziemlich gleichzeitig erscheint und gleichmäßig anwächst, während das Bild auf der normal exponierten Platte schneller und kräftiger auf der Schichtoberfläche erschien und erst langsam nach der Glasseite durchschlug. Die mikroskopische

Prüfung zweier genau entsprechender Stellen eines solchen Plattenpaares ergab die Kornzahlen:

Belichtung	Körner pro Quadratmillimeter
Von der Glasseite	325.000
Von der Luftgrenze	410.000

Die Auszählung geschah mit Ölimmersion $\frac{1}{12}$ und Ocular-Netzmikrometer. Die Kornvertheilung in die Tiefe war mittels der Mikrometerschraube des Mikroskops leicht zu verfolgen; es ergab sich dasselbe, was aus dem Augenschein bei der Entwicklung schon zu schließen war, dass nämlich bei der Glasseitenbelichtung die Körner in allen Schichttiefen gleichmäßig vertheilt waren, während sie bei der gewöhnlich exponierten Platte fast nur in einer Ebene, der Oberfläche der Schicht liegen, da alle Körner ohne Verstellung des Mikrometers auf einmal scharf zu sehen waren. Der Unterschied ist unverkennbar.

Ein Gegenversuch durch Auflegen von Glimmerplättchen auf Platten, die von der Schicht aus in gewöhnlicher Weise exponiert wurden, zeigte, dass die lose Berührung nicht ausreichend ist, um die Halogendiffusion aus der Schicht heraus wirksam zu verhindern; die minimale freiwerdende Halogenmenge (siehe Luggin, Eders Jahrbuch l. c.) findet also genügend Raum, sich merklich auszubreiten, wenn die diffusionshindernde Wand nicht in directester Berührung mit der Schicht ist.

Man könnte gegen die Beweiskraft der Versuche vielleicht einwenden, dass die schwächere Entwicklung des gleichzeitig exponierten Bildes davon herrührt, dass hier der Entwickler bis zu der Ebene, wo der hauptsächlichste Theil des latenten Bildes liegt, erst die gesammte Schicht durchdringen muss, dass also die Entwicklung hier später beginnt als da, wo das latente Bild auf der freien Oberfläche der Schicht liegt und wo der Entwickler sofort zu wirken beginnt. Wir haben dies Bedenken

dadurch zu vermeiden gesucht, dass wir sehr verdünnten, langsam wirkenden Entwickler (Standentwicklung) verwendeten, so dass die Entwicklungszeit groß genug wird, um daneben die Durchdringungszeit der Schicht und die Zeit der Nachdiffusion von frischer Entwicklungssubstanz vernachlässigen zu dürfen.¹ Es zeigte sich in der That, dass bei schneller Entwicklung die Differenzen der Platten noch größer ausfielen.

Der Vergleich der normalen und der glasseitigen Belichtung ließe sich exakter gestalten, wenn man die Plattenschicht der glasseitig belichteten Hälfte abziehen, umgekehrt auf Glas bringen und dann erst entwickeln würde, so dass der Entwickler in beiden Fällen in der Ebene maximaler Belichtung gleichzeitig angreift; doch konnte angesichts der vorliegenden Ergebnisse vorläufig auf die Ausführung dieses Versuches verzichtet werden.

Von Wichtigkeit ist schließlich der Einfluss der Belichtungsdauer auf das soeben beschriebene Phänomen; auch dieser lässt sich durch eine einfache Überlegung ableiten: Die Diffusion des Halogens ist ein Zeitvorgang, und wird deshalb um so mehr Platz greifen, je längere Zeit die Lichtreaction beansprucht. Umgekehrt also wird eine Diffusionsverhinderung um so deutlicher werden, je kürzer die Belichtung ist, je geringer damit die Möglichkeit des Ausgleichs von Diffusionsverschiedenheiten während der Belichtung ist.

Dem entspricht in der That, dass bei längeren Belichtungen (durch eine schwächere Lichtquelle) die bei »Moment«-Belichtung sehr starken Unterschiede der normalen und glasseitigen Belichtung undeutlich werden. Bei einer $\frac{1}{2}$ Minute langen Belichtung waren die Unterschiede in der Dichte des entwickelten Bildes in der That kaum noch zu constatieren.

Diese Beobachtung ist gleichzeitig eine Erklärung für die erheblichen Unterschiede des photochemischen Effectes, die von Abney² und neuerdings von Englisch³ zwischen continuierlicher und intermittierender Belichtung (bei in Summa

¹ Vergl. Luther, Chem. Vorgänge der Photographie, S. 64 ff. Halle, 1899.

² Abney, Eders Jahrb., 1894, 374, ref. nach »Photography«, 1843, 682.

³ Englisch, Arch. wiss. Phot., 1, 117, 1899.

gleichen Zeiten) constatirt worden sind: Bei continuierlicher Belichtung findet das im ersten Moment freiwerdende Halogen während des Fortganges der Belichtung Gelegenheit, fortzudiffundieren, da die gleichmäßige Nachentwicklung von Halogen ein stationäres Diffusionsgefälle erzeugen muss. Bei intermittierender Bestrahlung findet in der Pause nach einem kurzen Belichtungsmoment das noch nicht durch Diffusion und Reaction mit der Gelatine beseitigte Halogen Gelegenheit, sich wieder mit dem Lichtreductionsproducte zu vereinigen und so einen Theil der Lichtwirkung wieder rückgängig zu machen. Auch dass die Länge der Pausen den photochemischen Effect, wie von genannten Forschern gefunden, verringert, ergibt sich aus der beschränkten Reactionsgeschwindigkeit der Lichtreactionsproducte, und man muss danach vermuthen, dass eine Verlängerung der Belichtungspausen den photochemischen Effect nicht unbeschränkt, sondern nur bis zu einem Minimalbetrag herabdrücken kann. Umgekehrt müssen, wie ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt wird, bei starken Belichtungsintensitäten, wo die Drucke des freiwerdenden Halogens relativ groß werden, die Diffusionsgeschwindigkeiten wachsen, so dass während der Belichtungspausen die Rückbildung geringfügiger wird. Und auch bei unseren Versuchen ergaben sich bei Überexposition keine merklichen Unterschiede mehr zwischen glasseitiger und gewöhnlicher Belichtung.

Die angeführten Überlegungen sind offenbar nichts anderes als eine Deutung der photochemischen Induction von Halogensilberemulsionen. Die Berechtigung dieser Anschauungen erscheint durch die mitgetheilten Versuche ausreichend dargelegt zu sein, doch soll versucht werden, durch geeignete Überkleidung photographischer Schichten das Phänomen der Halogendiffusionshinderung noch ausführlicher zu beweisen, sowie die noch nicht völlig ausgeschlossene Fehlerquelle einer etwaigen verschiedenen Wirksamkeit des Entwicklers (siehe S. 92, 93) gänzlich auszuschließen.
