

Über das Verhalten einer kornlosen Emulsion gegenüber α -Partikeln

Von

MARIETTA BLAU und HERTHA WAMBACHER

Aus dem Institut für Radiumforschung der Akademie der Wissenschaften in
Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1932)

Gelegentlich einer Untersuchung, bei welcher die Empfindlichkeit verschiedener Emulsionen gegenüber radioaktiven Strahlen, u. zw. namentlich α -Partikeln verglichen werden sollte, haben wir auch die sogenannte kornlose Emulsion von LÜPPO-CRAMER geprüft¹. Diese Emulsion ist nach LÜPPO-CRAMER sichtbarem Licht gegenüber ungefähr eine Million mal unempfindlicher als eine gewöhnliche Diapositivplatte.

Die sonst bei Exposition mit α -Partikeln übliche Empfindlichkeitsbestimmung durch Auszählen der geschwärzten Einzelkörner war in diesem Falle unmöglich, da das Korn zu klein ist, um mikroskopisch aufgelöst werden zu können. Nach TOLLERT², der zur Herstellung seiner Emulsion das gleiche Rezept wie LÜPPO-CRAMER benutzt, beträgt die mittlere Kornmasse $1.05 \cdot 10^{-16} g$, was einem Kornradius von zirka $1.55 \cdot 10^{-6} cm$ entsprechen würde.

Die Empfindlichkeitsbestimmungen müssen also durch Vergleich der Schwärzungen, die bei bestimmten Expositionen erhalten werden, vorgenommen werden³. Als Vergleichsplatte benutzten wir die von uns wiederholt untersuchte Imperial-Process-

¹ Herr Dr. LÜPPO-CRAMER hat uns diese Emulsion freundlichst zur Verfügung gestellt, und es sei uns erlaubt, auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

² H. TOLLERT, Z. physikal. Chem. 140, 1929, S. 355.

³ Zur Photometrierung benützten wir das Hartmannsche Mikrophotometer der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken wollen.

platte. Bekanntlich ist für radioaktive Strahlen ⁴ gleicher Qualität die Schwärzung im Gebiet der normalen Exposition proportional der absorbierten Energie, so daß ein Vergleich ohne weiteres möglich erscheint. Nach MEIDINGER ⁵ und EGGERT ⁶ läßt sich die Schwärzungsempfindlichkeit bei diesen Strahlenarten bei Kenntnis der Korngröße sogar angenähert vorausberechnen, wenn es sich um gleichartige Emulsionen handelt. Die bei gleicher eingestrahelter Energie erhaltene Schwärzung ist danach proportional der Quadratwurzel aus der mittleren Kornmasse oder, was im wesentlichen dasselbe bedeutet, dem Quadrat der Kornradien ⁷. Da es sich bei den radioaktiven Strahlungen um so große Energiequanten handelt, daß jedes von einem Strahl oder einer Korpuskel getroffene Korn entwickelbar wird, ist dieses Ergebnis ohne weiteres verständlich; denn die Treffwahrscheinlichkeit und damit die Zahl der entwickelbaren Körner ist proportional der Summe der vorhandenen Kornquerschnitte, also proportional mit $\frac{1}{r^3} r^2 = r^{-1}$ während die Schwärzung durch die Summe der Massen der gebildeten Körner, also durch $r^{-1} \cdot r^3 = r^2$ gegeben ist ⁷.

Wir müßten demnach erwarten, daß die vorliegende Emulsion, verglichen mit der Imperial-Processplatte von ungefähr 20- bis 25fachem Kornradius, eine Empfindlichkeitsverringerung um das 400—600fache zeigt, wobei allerdings Voraussetzung wäre, daß es sich um eine annähernd gleichartige Emulsion handelt.

Die Versuche haben aber ergeben, daß das nicht der Fall sein kann und daß die Verhältnisse viel komplizierter liegen. So ergab z. B. ein Vergleichsversuch mit γ -Strahlen — verwendet wurde ein Ra-Präparat von zirka 600 mg Äquivalent —, daß für die kornlose Emulsion zur Erzielung der gleichen Schwärzung: $S = 0.1$ eine zirka 80.000fach längere Belichtungsdauer gewählt werden mußte, als bei der Imperial-Processplatte. Allerdings betrug die Expositionsdauer in diesem Fall 27 Tage, so daß diese Angabe wegen des bei dieser Plattensorte besonders stark ausgeprägten Rückganges des latenten Bildes ⁸ zu hoch gegriffen sein dürfte. Zur Wiederholung des Versuches reichte das vor-

⁴ Für α -Röntgen und γ -Strahlen ist dieses Verhalten von verschiedenen Autoren experimentell bestätigt worden.

⁵ W. MEIDINGER, Z. physikal. Chem. 114, 1925, S. 89.

⁶ S. EGGERT, Z. Elektrochem. 36, 1930, S. 750.

⁷ S. KINOSHITA, Proc. Chem. Soc. London 83, 1910, S. 432.

⁸ Vgl. S. 102.

handene Plattenmaterial nicht aus. Aus diesem Grunde haben auch alle weiteren beschriebenen Versuche mehr qualitativen Charakter. Sie bieten jedoch hinreichendes Interesse, um sie schon jetzt zu veröffentlichen.

Auch gegenüber α -Partikeln ist die Empfindlichkeit der kornlosen Emulsion kleiner, als wir erwartet hatten und überraschenderweise weitgehend abhängig von der pro Sekunde auftretenden Partikelzahl. Im günstigsten beobachteten Fall würde das Empfindlichkeitsverhältnis, verglichen mit der Imperial-Processplatte, bei einer Schwärzung von $S = 1.2$ ein Siebenhundertstel betragen, während im ungünstigsten beobachteten Fall bei einer zirka 18.000fach längeren Belichtung gerade die Schwellenschwärzung erkennbar war, wobei im ersteren Fall die sekundlich eingestrahlte Partikelzahl zirka 120mal größer ist als im zweiten Fall.

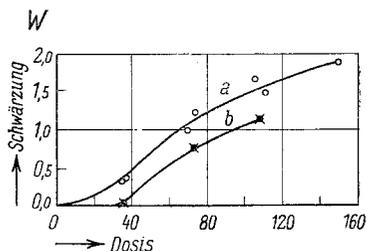


Fig. 1.

Die Verhältnisse bei Exposition mit α -Partikeln werden durch die Schwärzungskurven Fig. 1 a und b näher beleuchtet; sie wurden unter sonst gleichen Bedingungen mit zwei Poloniumpräparaten gewonnen, die im Verhältnis 1 : 16.66 standen. Auf der Ordinatenachse sind die Schwärzungen, auf der Abszissenachse die auftretende Strahlungsdosis in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Kurve a bezieht sich auf die Versuche mit dem stärkeren Präparat. Wie man sieht, liegt in allen Fällen bei gleichen Dosen die Schwärzung höher, wenn die sekundlich eingestrahlte Energie größer ist. Das sonst für andere Emulsionen geltende BUNSEN-ROSCOE'SCHE Gesetz: $i \cdot t = \text{const.}$ gilt also in diesem Falle nicht. Auch die Gestalt der Schwärzungskurven ist durchaus verschieden von der, die durch α -Partikeln auf anderen photographischen Schichten hervorgerufen wird; sie weisen nämlich, wie man besonders deutlich an Kurve a sieht, mit ihrer S-förmigen Gestalt auf das Vorhandensein einer Schwellenempfindlichkeit hin.

Beide Tatsachen lassen darauf schließen⁹, daß bei dieser Emulsion ein einmal von α -Partikeln getroffenes Korn nicht unter allen Umständen entwickelbar sein muß.

⁹ Vgl. z. B. C. ALTENBURGER u. M. BLAU, Ztschr. Physik 12, 1923, S. 315.

Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man vor allem zwei Möglichkeiten heranziehen:

1. Die Zahl der pro Korn freigemachten Silberatome reicht nicht zur Bildung eines Entwicklungskeimes aus.
2. Ein beträchtlicher Teil der freigemachten Silberatome wird gleich nach ihrem Entstehen durch Regressionsvorgänge in Silberbromid zurückverwandelt oder auf andere Weise unwirksam gemacht.

Was die erste Annahme betrifft, so kann zu einer übersichtsmäßigen Berechnung die Angabe von NERNST und NODDACK¹⁰ herangezogen werden, wonach von einer α -Partikel von Ra-Emulsion zirka 50.000 Ag-Atome freigemacht werden. Für die hier verwendeten α -Partikeln von Polonium muß ungefähr der gleiche Wert gelten, da sie von nahezu gleicher Energie sind. Längs ihres Weges durch die Gelatine werden sie in einer Imperialplatte zirka 10, in der kornlosen Emulsion wegen des ungefähr zwanzigfachen kleineren Kornradius schätzungsweise 200 Silberbromidkörner treffen. Auf ein Bromsilberkorn müßten dann auch im letzteren Falle mindestens 200 freigemachte Ag-Atome kommen. Wenn nun auch nicht behauptet werden kann, daß jedes Korn durch 200 Ag-Atome entwickelbar gemacht wird, so ist es doch unwahrscheinlich, daß nicht wenigstens ein Korn pro auftreffende α -Partikel entwickelbar wird.

Für die zweite Annahme spricht die Tatsache, daß gerade bei feinkörnigen und ungereiften Schichten sehr ausgeprägte Regressionserscheinungen zu beobachten sind¹¹. Bei der hier verwendeten Emulsion konnte überdies ein sehr ausgeprägter Rückgang des latenten α -Strahlenbildes gefunden werden, so zwar, daß nach 14 Tagen die Schwärzung ungefähr auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abgesunken ist.

Handelt es sich aber um Regressionsvorgänge, so ist zu erwarten, daß durch Verwendung eines Bromakzeptors Empfindlichkeitssteigerung eintritt, also unter sonst gleichen Bedingungen höhere Schwärzung erzielt wird. Tatsächlich hat LÜPPO-CRAMER¹² bei Exposition mit Licht bei Verwendung von Natriumnitrit oder Kaliummetabisulfit als Bromakzeptoren eine bedeutende

¹⁰ W. NERNST u. W. NODDACK, Sitzb. der preuß. Ak. 1923.

¹¹ LÜPPO-CRAMER, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, 1927, S. 619.

¹² LÜPPO-CRAMER, Phot. Korr. Ztschr. wiss. Photographie 67, 1931, S. 1.

Steigerung sowohl der Schwellen- als auch der Allgemeinempfindlichkeit erreicht, so daß die Schwärzungskurve der vorbehandelten Platte viel steiler ansteigt. Auch bei dem früher erwähnten Versuch mit γ -Strahlen haben wir durch Vorbehandlung mit einer 1%igen Natriumnitritlösung eine Steigerung der Schwärzung bei gleicher Exposition von $S = 0.1$ auf $S = 1.1$ erhalten.

Hingegen ergab sich bei den Versuchen mit α -Partikeln die überraschende Tatsache, daß durch Nitritbehandlung¹³ statt einer Steigerung eine Empfindlichkeitsverminderung eintritt. Wir arbeiteten gewöhnlich mit 1%iger Natriumnitritlösung, haben jedoch auch Aufnahmen mit 2%iger Lösung gemacht, die im wesentlichen dasselbe Resultat ergaben. Die für die Vergleichsaufnahmen verwendeten Platten wurden nach dem Vorgang von LÜPPO-CRAMER gleich lange in Wasser gebadet, um den Wassereffekt auszuschalten¹⁴. Der Grad der Empfindlichkeitsherabsetzung, der übrigens eine Funktion der Schwärzung ist und mit steigender Intensität der Strahlung abnimmt, ist nicht immer genau reproduzierbar. Der Effekt selbst trat aber immer (zirka 30 Versuche) im gleichen Sinne ein. Bei einer Schwärzung von $S = 1$ (in Wasser gebadete Platte) wird durch die Nitritvorbehandlung der Schwärzungswert um zirka 60% vermindert.

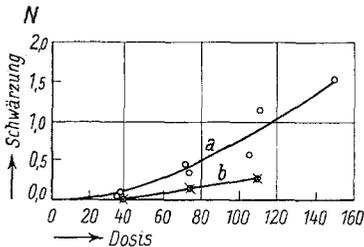


Fig. 2.

In Figur 2 *a* und *b* sind Schwärzungskurven abgebildet, die auf nitritimprägnierten Schichten gefunden wurden; sie entsprechen genau den Kurven *a* und *b* der Fig. 1 und wurden gleichzeitig mit diesen entwickelt. Man sieht, daß auch in diesem Fall, bei Vorbehandlung mit Nitrit, das Schwärzungsgesetz, das sonst für α -Partikeln gilt: $i \cdot t = \text{const.}$ nicht erfüllt ist, und daß hier ebenfalls ein Schwellenwert vorhanden ist, der sogar höher liegt als bei der unbehandelten bzw. in Wasser vorgebadeten Platte. Außerdem ist, wie Versuche gezeigt haben, der Rückgang des

¹³ Versuche, die noch im Gange sind, haben gezeigt, daß bei gewöhnlichen Diapositivplatten durch Nitritvorbehandlung keine makroskopisch sichtbare Veränderung des α -Strahlenbildes eintritt.

¹⁴ Sowohl die mit Wasser als auch die mit Nitritlösung vorbehandelten Schichten wurden getrocknet und erst in vollkommen trockenem Zustand exponiert.

latentem α -Strahlenbildes noch stärker, als im früher erwähnten Fall; er beträgt nach 15tägiger Lagerung nur mehr 25% des Ausgangswertes.

Wir haben hierauf Versuche mit Natriumbisulfit gemacht, dem als Bromakzeptor nach LÜPPO-CRAMER¹⁵ eine noch kräftigere Wirkung zugeschrieben werden muß, doch erhielten wir auch in diesem Fall eine Empfindlichkeitsverminderung, die aber geringer war als bei Nitrit und bei einer Schwärzung von $S = 1.2$ (der in Wasser gebadeten Platte) ungefähr 20% betrug.

Erst Versuche mit Natriumazid ergaben auch bei α -Einwirkung die erwartete Empfindlichkeitssteigerung, die einer Erhöhung der Schwärzung um zirka 25% entsprach¹⁶.

Die eben besprochenen Versuche haben also statt einer Klärung der Verhältnisse nur weitere Probleme gebracht. Es wäre vielleicht noch zu erwarten gewesen, daß bei Einwirkung von α -Partikeln wegen einer eventuellen Bildung von Silberkeimen die Nitritvorbehandlung wirkungslos würde, da nach LÜPPO-CRAMER¹⁷ bei dieser Emulsion die Sensibilisierung ausbleibt, falls z. B. durch Reifungsvorgänge Silberkeime geschaffen werden. Die tatsächlich eintretende Empfindlichkeitsverringerng war aber vollkommen unerwartet und ihre Erklärung stößt auf Schwierigkeiten.

Nach ARENS¹⁸, der den Einfluß von Natriumnitrit bei physikalischer Entwicklung untersucht hat, wird bei Vorbehandlung mit diesem Salz die Menge des abgeschiedenen Photosilbers namentlich im Gebiet der Überbelichtung wesentlich erhöht; diese Erhöhung beruht aber vielmehr auf einer Vergrößerung der Keimzahl als der Keimmasse. ARENS schließt daraus, daß bei Vorhandensein von Nitrit ein Zusammentreten von kleineren Keimen zu größeren erschwert wird. Da bekanntlich durch radioaktive Strahlen das Silber in höher disperser Form¹⁹ als bei Licht-

¹⁵ LÜPPO-CRAMER loc. cit.

¹⁶ Schwärzungskurven konnten auf den in Natriumazid gebadeten Platten, wie schon erwähnt, aus Materialmangel nicht aufgenommen werden.

¹⁷ Die Silberkeime übernehmen dann die Rolle des Bromakzeptors. l. c.

¹⁸ H. ARENS, Z. wiss. Photographie 30, 1931, S. 127.

¹⁹ Da die Farbe des abgeschiedenen Silbers mit dem Dispersitätsgrad im Zusammenhang steht, sei hier erwähnt, daß bei der kornlosen Emulsion das α -Strahlenbild bei großer einfallender Energie einen rötlichen Stich zeigte, was bei Lichtaufnahmen von gleichem Schwärzungsgrad nicht beobachtet werden konnte.

wirkung abgeschieden wird, so wäre es denkbar, daß gerade bei α -Einwirkung durch Nitrit das Zusammentreten der abgeschiedenen Ag-Teilchen zu Keimen von einer Größe, die den Entwicklungsvorgang einzuleiten vermögen, weitgehend erschwert ist. Dafür würde auch sprechen, daß, wie früher erwähnt, der Rückgang des latenten α -Bildes auf mit Nitrit imprägnierten Schichten größer ist. Andererseits spricht dagegen, daß diese Erscheinung bei der gleichen Emulsion bei γ -Strahlung und auch bei α -Partikeln auf gewöhnlichen Diapositivemulsionen niemals beobachtet wurde²⁰.

Es ist demnach wahrscheinlicher anzunehmen, daß die Desensibilisierung durch Natriumnitrit auf Sekundärprozessen beruht, die, ohne eingehende Versuche im einzelnen zu übersehen, schwierig sein dürfte; doch kann man mit gutem Grund vermuten, daß sie durch die starke Ionisationswirkung der α -Partikeln bedingt sind. Einerseits kann man wegen der großen Energie der Strahlung eine photochemische Spaltung des als Bromakzeptor verwendeten Salzes, andererseits wegen der auftretenden starken Ionisierung eine positive Aufladung der gebildeten Silberpartikeln annehmen, so daß eine Vereinigung des abgeschiedenen Silbers mit NO_2 bzw. Sauerstoffionen denkbar ist. Es tritt also Verlust an photochemisch gebildetem Keimsilber nicht nur durch Wiedervereinigung mit frei gewordenen Bromatomen, die nur zum geringen Teil vom Bromakzeptor gebunden werden, ein, sondern auch mit anderen Oxydationsprodukten, die durch die Zersetzung des Natriumnitritsalzes entstehen.

Daß es bei diesen Vorgängen auf den Ionisierungszustand des Natriumnitritsalzes ankommt, läßt sich aus Versuchen von LÜPPO-CRAMER²¹ schließen, der in einem einzigen Fall, nämlich bei Verwendung von wässriger Natriumnitritlösung als Bromakzeptor, im Gebiet der direkten Schwärzung statt einer Empfindlichkeitserhöhung eine Abnahme der Schwärzung konstatieren konnte. Und daß es sich letzten Endes tatsächlich um eine Einwirkung von Stickoxyd- bzw. Sauerstoffionen auf das freie Silber handelt, gewinnt durch die Versuche mit Natriumazid an Wahrscheinlichkeit. Denn in diesem Fall bleibt die paradoxe Desensibili-

²⁰ Der Grad der Dispersität könnte allerdings bei α - und γ -Strahlung verschieden sein.

²¹ LÜPPO-CRAMER, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, S. 422.

sierung aus, weil das träge Stickstoffmolekül keine Tendenz zur Vereinigung mit Silberatomen zeigt.

Daß Natriumnitrit bei γ -Strahlung trotz großer Energie und Ionisierungsfähigkeit ebenso wie im Gebiet des sichtbaren Lichtes als Bromakzeptor wirkt, hängt mit der großen Durchdringungsfähigkeit der Strahlung zusammen, die im Gegensatz zur α -Strahlung²² vorwiegend im Bromsilberkorn absorbiert wird und auch dort nur photochemisch und ionisierend wirkt.

Während man also bisher angenommen hat, daß der photographische Prozeß mit α -Partikeln als Strahlungsquelle wegen der Größe der Energiequanten und wegen des Fehlens von selektiven Absorptionsgebieten vollkommen übersichtlich verläuft und sich sogar mathematisch vorausberechnen läßt, zeigen diese Versuche, daß es auch für diesen Fall noch einige Aufgaben zu lösen gibt. Andererseits könnten aber auch gerade weitere Versuche auf diesem Gebiet über verschiedene Fragen Auskunft geben und näheren Einblick in die beim photographischen Prozeß stattfindenden Sekundärvorgänge erlauben.

Zusammenfassung.

Die Empfindlichkeit einer kornlosen Emulsion gegenüber α -Partikeln wird untersucht.

Es zeigt sich, daß für diese Emulsion bei Exposition mit α -Partikeln andere Schwärzungsgesetze gelten, als für die üblichen photographischen Schichten.

Während eine Imprägnierung dieser Emulsion mit Natriumnitrit im Gebiet des sichtbaren Lichtes eine starke Empfindlichkeitserhöhung bewirkt, tritt bei dieser Vorbehandlung gegenüber α -Partikeln eine ausgesprochene Empfindlichkeitsherabsetzung ein.

Die Ergebnisse werden diskutiert und zu erklären versucht.

²² K. PRZIBRAM, Mitt. Ra. Inst. 139, Wien. Ber. 271, 1921.