

betrachten. Eine Berechnung mit diesen Werten gibt einen Masseneffekt $\mu = -0,255$, der nur um 2% von dem mit den genaueren LiBr-Gehalten berechneten μ -Wert abweicht. Der Fehler der transportierten Ladung ist vernachlässigbar. Diese Diskussion zeigt, daß der Masseneffekt für Lithium in geschmolzenem Lithiumbromid

$$\mu = -0,26 \pm 0,02$$

ist, wobei der richtige Wert mit 95% Wahrscheinlichkeit innerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

Der erhaltene Masseneffekt ist um 86% größer als derjenige des Lithiumchlorides ($\mu = -0,14$). Der große Unterschied der beiden Masseneffekte

kann vielleicht dadurch erklärt werden, daß U^+ , die Selbstüberführungszahl des Lithiumions, in LiBr beträchtlich größer als in LiCl ist. Diese Zahl ist jedoch für geschmolzene Alkalihalogenide nicht bekannt. Eine weitere Diskussion soll anstehen, bis der Masseneffekt auch für LiJ gemessen ist.

Diese Arbeit ist von „Atomkommittén“ und „Chalmerska Forskningsfonden“ finanziell unterstützt worden. Durch freundliches Entgegenkommen wurden die Massenanalysen beim A. E. R. E., Harwell, von Herrn Dr. G. H. PALMER gemacht, dem ich zu großem Dank verpflichtet bin. Ich danke auch Herrn Civiling. B. STENEMUR für die Ausführung der chemischen Analyse und Herrn Professor N. RYDE für sein freundliches Interesse.

Untersuchungen über den Fadingmechanismus bei Kernplatten (Agfa K-Platten)*

Von W. LOHMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Freiburg (Brg.)

(Z. Naturforsch. 11 a, 592—598 [1956]; eingegangen am 21. März 1956)

Mit der von HUANG und RHYS¹ entwickelten Theorie der Lichtabsorption wurde versucht, eine allgemein gültige Deutung des Fadingmechanismus zu geben. Die wesentlichste Reaktion beim Fadingprozeß ist die folgende: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$. Die zu diesem Prozeß notwendige Energie wird der Wärmeenergie der Umgebung des Entwicklungszentrums entnommen. Bedingt durch die starke Kopplung von Gitter und Elektron findet ein Übergang von Wärmeenergie in Elektronenenergie statt. Dem Elektron muß dabei mindestens soviel Energie zugeführt werden, daß es energetisch in das Leitfähigkeitsband gelangen kann. Am wahrscheinlichsten sind dabei Prozesse, bei denen mehrere Gitterschwingungsquanten für einen Elektronenübergang gebraucht werden. Für einen großen Temperaturbereich ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional $\exp(-\varepsilon_0/kT)$. Ist ε_0 größer als 1 eV, so ist bei Zimmertemperatur die Übergangswahrscheinlichkeit vor allen Dingen durch den Effekt der quantenmechanischen Resonanz bedingt. Das ins Leitfähigkeitsband gehobene Elektron wird kurz darauf von angelagerten Wassermolekülen oder dgl. eingefangen, und auf diese Weise die Rückreaktion unterbunden. Daran schließen sich Sekundärreaktionen an, bei denen sich z. B. beim Wasser u. a. HO_2 und H_2O_2 bilden, die ihrerseits sich schließlich wieder in Wasser und Sauerstoff umsetzen. Diese Überlegungen machen es verständlich, daß das Fading die beobachtete starke Abhängigkeit von der Temperatur T zeigt, und daß es weiterhin stark von der Elektronenaffinität der zugefügten Substanzen abhängt. Im zweiten Teil der Arbeit werden einige Versuche beschrieben, die zur experimentellen Bestätigung obiger Theorie beitragen sollen.

I. Theoretischer Teil

Entwickelt man Kernplatten nicht sofort nach ihrer Exposition, so tritt ein Fading ein. Darunter versteht man die allmähliche zeitliche Abnahme der Korndichte einer Spur. Der Fadingkoeffizient F ist

$$F = (N_0 - N)/N_0.$$

N_0 ist die Kornzahl bei sofortiger Entwicklung, N bei Entwicklung nach der Zeit t .

Dieser Effekt ist von verschiedenen Autoren untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß im Vakuum nur geringes Fading auftritt. Dies berechtigt zu der Annahme, daß der Effekt zum größten Teil durch Bestandteile der Luft hervorgerufen wird. Der restliche Anteil ist nach BEISER² durch thermische Ejektion der Elektronen der Silberentwicklungszentren bedingt. Die Silberionen verlassen dann das Entwicklungszentrum, wodurch dessen Größe reduziert

* Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. BUCHWALD, zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ HUANG u. RHYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **204**, 406 [1950].

² A. BEISER, Rev. Mod. Phys. **24**, (4) 273 [1952].

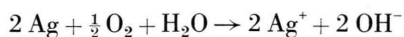


wird. Die Reduktion ist in einigen Fällen ausreichend, ein Zentrum für die Entwicklung unfähig zu machen.

Wir können das Fading durch folgende Gleichung charakterisieren:



Die durchgeführten Versuche haben ergeben, daß das Fading insbesondere durch Sauerstoff und Feuchtigkeit beschleunigt wird, was ALBOUY und FARAGGI³ zur Annahme der Reaktion



veranlaßt hat. Gegenüber dieser Reaktion scheinen zwei andere, nämlich die Oxydation der Entwicklungszentren durch H_2O_2 , welches in der unmittelbaren Nähe der Spuren durch die einfallenden Partikel gebildet wird⁴, sowie die Rehalogenation der Silberatome der Entwicklungszentren durch die sie umgebenden Bromionen⁵, eine unbedeutende Rolle zu spielen. Daß H_2O_2 sich bei der Bestrahlung von Wasser mit ionisierender Strahlung bildet, ist bekannt, jedoch sind die Mengen zu klein; mit der Rehalogenation kann man den Einfluß von Bestandteilen der Atmosphäre nicht erklären.

Ebenfalls wurden der Einfluß des p_{H} -Wertes und der Korngröße untersucht. Es ergibt sich, daß das Fading um so stärker ist, je niedriger der p_{H} -Wert und je kleiner die Korngröße ist.

Hält man die Feuchtigkeit konstant, so nimmt das Fading exponentiell mit der absoluten Temperatur zu. Eine allgemein gültige Deutung des Fadingmechanismus müßte auch noch einige andere Erscheinungen erklären können.

Hierher gehört z. B. die Beobachtung, daß bei ungenügendem Wässern nach der Fixage — und damit unvollständiger Entfernung des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ — der Schwefel des $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ein Fading hervorruft, indem er sich mit dem Silber des Bildes zu Ag_2S verbindet.

Aus der gewöhnlichen Photographie sind einige Abschwächer bekannt, bei denen sich das Silber des Bildes z. B. in Chlorsilber oder in $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ verwandelt (s. u. a. auch viertletzten Abschnitt der Arbeit).

Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, die theoretischen Grundlagen für den Fadingmechanismus auszuarbeiten. Wie allgemein be-

kannt ist, hat die Strahlenchemie des Wassers in den vergangenen Jahren ihre Erklärung gefunden. Die dort eingeführten Ionisationspotentiale möchten wir auf unsere Verhältnisse übertragen. Durch Mischung wird das Ionisationspotential erniedrigt. Es ist deshalb zu erwarten, daß das Ionisationspotential von Silber in einer Mischung erheblich niedriger als beim freien Atom sein wird. Formal ausgedrückt liegt das Silber in einer feuchten Emulsion in der Form $\text{Ag}(\text{aq})$ vor, ähnlich den Komplexmolekülen der Strahlenchemie.

Die photochemischen und radiochemischen Möglichkeiten solcher Ionen werden weitgehend durch die strahlungslosen Übergänge bestimmt, die sich als Folge der Kopplung zwischen den Elektronen und den Gitterschwingungen ergeben.

Bis jetzt war es infolge der Kompliziertheit des Fadingeffektes recht schwierig, klare Vorstellungen vom Wesen dieses Mechanismus zu bekommen. Wie schon erwähnt, handelt es sich um einen stark temperaturabhängigen Effekt. Diese Tatsache läßt vermuten, daß eine Kopplung der Elektronen (des Entwicklerzentrums) mit den Gitterschwingungen (Umgebung) vorhanden ist, und daß sich dabei die Umwandlung der thermischen Schwingungsenergie des Gitters in die Anregungsenergie des Elektrons vollzieht. Ist diese Energie groß genug, so tritt Ionisation ein; wir erhalten also: $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$.

Die meisten Theorien über strahlungslose Übergänge sind lediglich qualitativ. Quantitativen Charakter haben jedoch einige neuere Arbeiten (HUANG u. RHYS¹ und KUBO⁶), die trotz ihrer verschiedenen Ansätze zu guten Ergebnissen führen. Wir wollen speziell die Ideen der ersteren Arbeit übernehmen. HUANG und RHYS ersetzen das schwingende Gitter durch sehr viele unabhängige harmonische Oszillatoren.

In Abb. 1 ist ein strahlungsloser Übergang dargestellt. In diesem vereinfachten Modell ist wie üblich die potentielle Energie V als Funktion des mittleren Atomabstandes \bar{x} aufgetragen. Für die einzelnen Elektronenzustände erhält man im allgemeinen verschiedene Gleichgewichtslagen des Gitters. Das Gitter befindet sich je nach der Temperatur in einem bestimmten Schwingungszustand. Die Energie des Systems (Entwicklungszentrum mit Umgebung) muß bei strahlungslosen Übergängen erhalten blei-

³ G. ALBOUY u. H. FARAGGI, J. Phys. Radium **10**, 105 [1949].

⁴ H. YAGODA, Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions, New York 1949.

⁵ L. WINAND u. L. FALLA, Rev. Mod. Phys. **24**, (4) 278 [1952].

⁶ R. KUBO, Phys. Rev. **86**, 929 [1952].

ben. Weiterhin darf sich auf Grund des FRANK-CONDON-Prinzips die Atomkonfiguration während des Überganges nicht ändern; erst danach nimmt das System die Gleichgewichtslage an. Ein strahlungsloser Übergang ist also nur an der Stelle B und B' möglich. Um zum Punkt B zu kommen, muß das System Energie vom Kristall aufnehmen. Die Wahr-

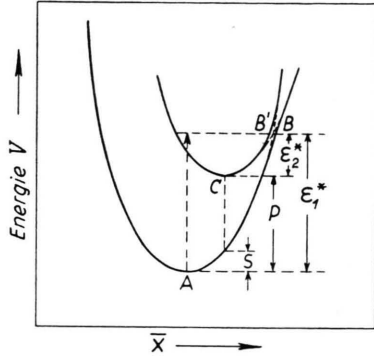


Abb. 1. Schematische Darstellung eines strahlungslosen Überganges.

scheinlichkeit der Energiekonzentration am Entwicklungszentrum ist dabei temperaturabhängig. An der Stelle B–B' geschieht nun der Übergang von thermischer Energie zur Elektronenenergie, d. h. das Elektron geht bei Zuführung von p Schallquanten vom Grundzustand in einen der nächsthöheren angeregten Zustände über bei gleichzeitigem Übergang der Gitterschwingungen in den $(x-p)$ -ten Schwingungszustand. (Die Anzahl der vorhandenen Schallquanten sei x .) Ist die übertragene Energie groß genug, so erfolgt schließlich thermische Ionisation. Der Übergang von B nach C erfolgt unter Ausstrahlung von Wärmeenergie an den übrigen Kristall. Eventuell kann diese Energie die Anregung eines benachbarten Atoms erleichtern. Zukünftige Versuche mit feineren Meßapparaten werden zeigen, ob es sich vielleicht auch beim Fadingprozeß wie in der Strahlenbiologie o. ä. um eine Kettenreaktion handelt, die vom zuerst gefadeten Silberatom ausgeht und einen Teil der Energie noch auf das Nachbaratom überträgt.

Da die Gitterschwingungen als abhängig vom Elektronenzustand angesehen werden, ist eine quantenmechanische Darstellung des Kristalls mit Hilfe der BORN-OPPENHEIMER-Näherung möglich. Weiterhin stellt der Kristall ein nichtseparierbares System dar, so daß die Lösungen – auch wenn vor der Anregung Gitterschwingungen und Elektronenbewegung für sich genommen in stationären Zuständen

waren – keine stationären Lösungen des HAMILTON-Operators H des gesamten Kristalles sind. Diese Tatsache ist wesentlich für die Möglichkeit strahlungsloser Übergänge.

Ausgehend von der BORN-OPPENHEIMER-Näherung erhält man (nach HUANG und RHYs) mit Hilfe der DIRACschen Störungsmethode als Übergangswahrscheinlichkeit

$$\frac{\hbar^2}{\omega_1} \left(\bar{n} + \frac{1}{2} \right) Z^2 R_p, \quad (1)$$

wobei

$$R_p = \exp \left[- (2 \bar{n} + 1) S \right] \left(\frac{\bar{n} + 1}{n} \right)^{p/2} I_p \left(2 S \sqrt{n(\bar{n} + 1)} \right)$$

und
$$Z^2 = \left(\frac{v_a \omega_1}{\hbar} \right) \sum_{\lambda=1,2} \int |P_{\eta\lambda}(\alpha', \alpha)|^2 d\eta$$

($I_p(\xi) = 1/i^p \cdot I_p(i\xi)$; I_p = BESSELSche Funktion p -ter Ordnung) ist.

Die Ausdrücke für die anderen Größen lauten:

$$P_{\eta\lambda}(\alpha', \alpha) = \sqrt{N} \int \psi_{\alpha'}^* \frac{\partial}{\partial q_{\eta\lambda}} \psi_{\alpha} dx,$$

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar \omega_1/kT} - 1}; \quad p = \frac{E_{\alpha'} - E_{\alpha}}{\hbar \omega_1}; \quad E_{\alpha\alpha'} = E_{\alpha} - E_{\alpha'},$$

$$S = \frac{v_a}{2 \omega_1^3 \hbar} \sum_{\lambda=1,2} \int (A_{\eta\lambda}^{\alpha'} - A_{\eta\lambda}^{\alpha}) d\eta,$$

$$\begin{aligned} \frac{A_{\eta 1}}{A_{\eta 2}} \Big\} = & \pm \omega_1 \left[\frac{1}{2 \pi v_a} \left(\frac{1}{K_{\infty}} - \frac{1}{K_0} \right) \right]^{1/2} \\ & \cdot \int \frac{\eta}{|\eta|} \mathfrak{E}_a(r) \frac{\cos 2 \pi \eta}{\sin 2 \pi \eta} r dv, \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{1}{N^{1/3}} (h^1 b_1 + h^2 b_2 + h^3 b_3); \quad |h^m| = \text{ganzz.} < \frac{1}{2} N^{1/3};$$

b_m = reziproke Basisvektoren, N = Anzahl der Einheitszellen. Ferner ist v_a das Volumen der Einheitszelle, ω_0 die infrarote Resonanzfrequenz des Kristalls, K_0 die elektrostatische Dielektrizitätskonstante, K_{∞} die Dielektrizitätskonstante für sehr große Frequenzen, $\omega_1 = (K_0/K_{\infty})^{1/2} \omega_0$ und \mathfrak{E} das makroskopische Feld.

Die Temperaturabhängigkeit läßt sich übersichtlich an Hand von Gl. (1) darstellen. Wir betrachten dabei S und p als konstant, wie es im praktischen Fall ist. Für tiefe Temperaturen, also $\hbar \nu \gg kT$, erhält man

$$W_1 \sim \frac{e^{-S} S^{|p|}}{2^p |p|!} \cdot \exp \left[- \frac{\hbar \omega_1}{kT} |p| \right]. \quad (2)$$

Auf Grund der KUBOSchen Theorie ergibt sich für diesen Fall folgende Näherungsgleichung, die im

wesentlichen mit Gl. (2) übereinstimmt:

$$W(x_0) \sim \left(\frac{\rho}{2}\right)^{\varepsilon_0/(\hbar \omega - 1)} \cdot e^{-\varepsilon_0/kT}, \quad (3)$$

wobei ε_0 der Energieabstand bis zum Band ist und ρ durch $\omega'/\omega = 1 - \rho$ gegeben ist.

Der Energiefaktor in Gl. (3) stellt die Anregungswahrscheinlichkeit für einen Übergang zwischen Grundniveau und Band dar, und der Entropiefaktor (auch Frequenzfaktor genannt) ist das Quadrat des Matricelementes zwischen zwei Quantenzuständen zweier Oszillatoren, die die Quantenzahldifferenz x_0 und einen Frequenzunterschied haben, der durch $1 - \rho$ gegeben ist.

Für hohe Temperaturen erhält man

$$h\nu \ll kT: W_2 \sim \left(\frac{kT}{4\pi\hbar\omega_1 S}\right)^{1/2} \cdot e^{-\varepsilon^*/kT};$$

$$\varepsilon_{1,2}^* = \left(\frac{S^2 + p^2}{4S} \pm \frac{|p|}{2}\right) \hbar\omega_1 \text{ (s. Abb. 1)}.$$

Auch dieses Ergebnis ist ähnlich dem von KUBO

$$W \sim kT \cdot e^{-\varepsilon^*/kT}, \quad \varepsilon^* = \text{Potentialdifferenz.}$$

Dies entspricht also den normalen Prozessen, bei denen eine gewisse Potentialdifferenz ε^* überschritten werden muß. Für tiefe Temperaturen ist diese Wahrscheinlichkeit gering. In diesen Fällen sind aber Übergänge infolge der quantenmechanischen Resonanz möglich, deren Wahrscheinlichkeit durch Gl. (3) gegeben wird. Zusammenfassend kann man also sagen, daß für ein großes Temperaturintervall die Temperaturabhängigkeit die Form hat

$$c \cdot \exp[-\varepsilon_0/kT].$$

Ist N_0 die Kornzahl z. Zt. $t=0$ und N die Kornzahl nach einer Lagerung z. Zt. t , so erhält man mit diesem Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$N/N_0 = \exp[-tc \exp(-\varepsilon_0/kT)],$$

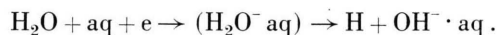
d. h. also für den Fadingkoeffizienten F

$$F = 1 - N/N_0 = 1 - \exp[-tc \exp(-\varepsilon_0/kT)].$$

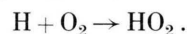
Auf Grund dieser Gleichung könnte man die Annahme von HÄLG und JENNY⁷, daß eine kurzlebige und eine langlebige Komponente des latenten Bildes existiert, so deuten, daß zum einen die Ionisationsarbeit von der Umgebung abhängt, zum anderen die Rückreaktion des Elektrons zum Silberion ebenfalls eine Funktion der Umgebung ist. In diesen Fällen würde sich der Ausdruck für den Fading-

koeffizienten aus zwei e -Funktionen zusammensetzen lassen, die den Anteil der kurz- bzw. langlebigen Komponente darstellen.

Das in das Leitfähigkeitsband gehobene Elektron kann nun entweder nach einiger Zeit zum Ag^+ -Ion zurückkehren oder von anderen Molekülen oder Atomen aufgenommen werden. Das Fading wird besonders stark sein, wenn dieser Einfang durch andere Atome sehr wahrscheinlich ist. Wir deuten den beobachteten Einfluß von Wasser — welches das Silberion umgibt — und anderen Substanzen auf das Fading durch das mehr oder weniger starke Wegfangen der im Leitfähigkeitsband befindlichen Elektronen. Die beim Einfang des Elektrons etwa durch Wasser auftretende Energie wird nun entweder in Form von Wärme an die Lösung abgegeben, oder es wird ein Wasserstoffatom ausgestoßen und ein stabiles Komplexion zurückgelassen. Die Elektronenaffinität des Hydroxylions plus seiner Lösungswärme läßt vermuten, daß meistens die folgende Reaktion eintritt⁸



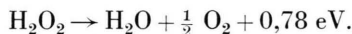
Ist Sauerstoff anwesend, so bildet sich aus den freien H-Atomen das Hydroperoxyd-Radikal:



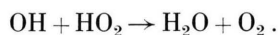
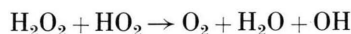
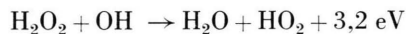
Dadurch wird die freie Wasserstoff-Atom-Konzentration reduziert, und das Radikal selbst ist fähig, weitere Wasserstoffatome einzufangen:



Das H_2O_2 zersetzt sich auf Grund der Reaktion



ALLEN⁸ gibt hierfür folgenden Kettenmechanismus an



Es hat sich also schließlich wieder Wasser und Sauerstoff gebildet, die von neuem dem Prozeß zur Verfügung stehen. Sehr wahrscheinlich sind aber die primären Radikale H, OH und HO_2 von größerer Wichtigkeit als H_2O_2 .

Der Effekt hängt deshalb in komplizierter Weise von der Intensität der Strahlung (im Augenblick der Aufzeichnung einer Spur in der Kernplatte und

⁷ W. HÄLG u. L. JENNY, Helv. Phys. Acta **24**, 508 [1951].

⁸ A. O. ALLEN, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 479 [1947].

Bildung von H_2O_2 nach YAGODA), der Sauerstoffkonzentration, dem Flüssigkeitsdampfdruck und dem relativen Gas- und Flüssigkeitsvolumen ab.

Diese Überlegungen machen verständlich, daß das Fading die beobachtete starke Abhängigkeit von der Temperatur T zeigt und im Zusammenwirken mit Sauerstoff und Feuchtigkeit hervorgerufen wird. Es ist deshalb anzunehmen, daß der Effekt hauptsächlich nach der von ALBOUY und FARAGGI angegebenen Reaktion verläuft, wobei jedoch der Primärprozeß die Ejektion des Silberelektrons ist und erst sekundär die Wasserzersetzung erfolgt. Als Folgeprodukt dieser Wasserzersetzung ergibt sich u. a. H_2O_2 . Insofern ist vielleicht die Annahme YAGODAS bezüglich des Einflusses von H_2O_2 auf das Fading zu verstehen. Im wesentlichen hängt also die Bildung des Silberions von der Elektronenaffinität der beteiligten Stoffe ab. So erweisen sich neben dem Wasser auf Grund ihrer Elektronenaffinität Schwefel und Sauerstoff für den Fadingprozeß ebenfalls als günstig. Am vorteilhaftesten scheinen die Halogene zu sein. Auch $\text{Fe}(\text{CN})_6$ wird verwendet, um künstliches Fading zu erzeugen. Zu erwähnen wäre hier die Beobachtung von HOFFMANN⁹, daß bei einer Kernplatte bei aufgebrachter Dicyandiamidschicht nach 6-tägiger Lagerung ein vollkommenes Fading eingetreten war. In diesem Fall wird wahrscheinlich das Silber durch die CN-Gruppe gebunden.

II. Experimenteller Teil

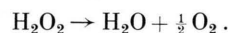
Es wurde nun versucht, diese Überlegungen experimentell zu bestätigen und ein geeignetes Fadingverfahren auf Grund der Vorstellungen zu entwickeln. Dabei ist die Auswahl von geeigneten Verbindungen sehr entscheidend. Die Stoffe müssen in möglichst kurzer Zeit eine Tiefenwirkung haben, dürfen die Emulsion nicht angreifen oder beschädigen und müssen die Empfindlichkeit der Kernplatte erhalten.

Schon bei einigen in den letzten Jahren ausgearbeiteten Methoden benutzte man die Tatsache, daß sich die latenten photographischen Bilder leicht oxydieren lassen. So erzielte POWELL¹⁰ mit Chromsäure bis zu Konzentrationen von 2% außerordentlich starke Wirkungen. Die Kernplatten wurden aber für

Protonen und für leichte Partikel völlig unempfindlich. Auch bei Benutzung einer 3-proz. H_2O_2 -Lösung erzielten KAPLAN und YAGODA¹¹ für Kernplatten über 100 μ Dicke keine befriedigenden Ergebnisse, da infolge der längeren Oxydationszeit auch hierdurch ein Empfindlichkeitsverlust hervorgerufen wurde. Die Empfindlichkeitsabnahme wird vermieden, wenn man nach WIENER und YAGODA¹² feuchte Luft als mildes Oxydationsmittel verwendet.

Wie schon früher¹³ beschrieben, erzeugten wir auf unseren Kernplatten ein künstliches Fading unter Anwendung der letztgenannten Methode, indem wir die Kernplatten in einem Thermostaten bei einer Atmosphäre von 100% rel. Feuchtigkeit und einer Temperatur von $40 \pm 1^\circ \text{C}$ hielten. Unter Einwirkung von nur feuchter Luft zeigten die durchgeführten Versuche nicht den gewünschten Erfolg. Die Temperatur wurde deshalb auf ca. 40°C erhöht. Nach 25 Stdn. Aufbewahrungszeit war eine vollständige Spurenauslöschung zu verzeichnen. Die Empfindlichkeit ist dabei in der ganzen Tiefe der Emulsion erhalten geblieben.

Wir untersuchten dann die Einwirkung von verschiedenen starker H_2O_2 -Lösung. Es zeigte sich, daß bei ≥ 10 -proz. H_2O_2 -Lösung eine Ablösung der Emulsionsschichten von der Trägerglasplatte auftrat. Die Kernplatten wurden über 10-proz. Lösung bei $30-40^\circ \text{C}$ ca. 17 Stdn. gelagert. Die Spuren waren in der ganzen Schichttiefe gefadet. Die Oberfläche zeigte verhältnismäßig starken Schleier. Erstaunlich ist die Tatsache, daß an der Glasseite der Schleier ebenfalls stärker war als in den anderen Schichten. Der Grund ist in der Ablösung der Schicht von der Glasplatte zu suchen, wodurch nämlich mehr H_2O_2 von dieser Seite her in die Emulsion hineindiffundieren kann. Das Wasserstoff-superoxyd zerfällt dann gemäß der Reaktion



Die Absorption des Wasserdampfes in der Emulsionsschicht ergibt den mehr oder weniger starken Schleier. Dasselbe zeigte sich bei einigen anderen Fading hervorruhenden Substanzen, wie z. B. Blutlaugensalz.

Die weiteren Versuche wurden mit 3-proz. H_2O_2 -Lösung bei 30 bis 40°C durchgeführt. Die Zeit der Einwirkung des Dampfes betrug wiederum ca. 17 Stdn. Es war keine Ablösung der Emulsion von der Glasplatte mehr zu beobachten. Die α -Spuren, die vorher durch Bestrahlung mit Uran und Neutronen (mittels $\text{B}^{10}(\text{n}, \alpha)$ -Prozeß) aufgezeichnet wurden, waren restlos verschwunden. Das starke Schleierkorn an der Oberfläche war noch nach wie vor vorhanden. Wir nahmen aus diesem Grunde wieder 10-proz. H_2O_2 -Lösung, ließen aber den Dampf bei 38°C verschieden lange Zeit einwirken. Der Versuch ergab, daß bei einer Einwirkung von 1½ Stdn. noch starkes Schleierkorn auf der

⁹ L. HOFFMANN, Dissertation Freiburg i. Br. 1955.

¹⁰ C. F. POWELL u. G. P. OCCHIALINI, J. Sci. Instrum. **23**, 102 [1946].

¹¹ N. KAPLAN u. H. YAGODA, Phys. Rev. **73**, 634 [1948].

¹² M. WIENER u. H. YAGODA, Rev. Sci. Instrum. **21**, 39 [1950].

¹³ R. TZSCHASCHEL u. W. LOHMANN, Z. wiss. Phot. **50**, 451 [1956].

Oberfläche vorhanden war. Dieses war jedoch nicht der Fall, wenn die Kernplatten 20 bis 40 Min. dem Dampf ausgesetzt waren. Bei dieser kurzen Eindringdauer war aber eine Wirkung in großen Tiefen nicht vorhanden. Für das Fading einiger 100 μ -dicker Kernplatten kommt dieses Verfahren wohl deshalb nicht in Frage.

Wurden die Kernplatten nach dem Trocknen wieder exponiert (z. B. α -Bestrahlung durch Uran), so waren die Spuren in den Kernplatten, die 20–40 Min. dem H_2O_2 -Dampf ausgesetzt waren, wieder gut zu erkennen. Auf Grund der Korndichtebestimmung ergab sich eine Empfindlichkeitsabnahme von max. 5–10%.

Da infolge der langen Behandlungszeit eine vermehrte Schleierkornbildung auftrat, sollte bei den weiteren Versuchen der Sauerstoff in statu nascendi erzeugt werden, d. h. die Kernplatten wurden direkt in die H_2O_2 -Lösung gelegt, der ein Katalysator zugesetzt war. Darüber hinaus wurden die Kernplatten 30 Min. in dest. Wasser vorgewässert, um ein schnelleres Hineindiffundieren der „Fadinglösung“ zu erzielen. Es wurden 2 verschiedene Lösungen benutzt:

- a) 3% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ (Spuren),
- b) 3% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Hämin}$ (Blut).

Für beide Lösungen erhielten wir dasselbe Ergebnis. Dauerte die Entwicklungszeit eine Stunde, so zeigten sich an den Rändern der Emulsion Risse und ein Löslösen von der Glasplatte. Ebenfalls ist die Gefahr der chemischen Einwirkung auf die Emulsion bei dieser Zeit sehr groß. Die nächsten Versuche führten wir deshalb bei $\frac{1}{4}$ Stde. durch und verkürzten schließlich die Zeit auf 2,5 Min. Bei letzterer waren nur noch geringe Schleierkörner an der Oberfläche vorhanden, die oben angegebene zweite Lösung diffundierte aber nicht mehr bis zur Glasplatte in die Emulsionsschicht hinein, was man an den gefadeten Spuren erkennen konnte. Gute Erfahrungen haben wir aber mit der ersten Lösung gemacht. Diese wirkte gleichmäßig in der ganzen Tiefe, und auch das Schleierkorn war minimal.

Hervorzuheben ist jedoch, daß sämtliche Versuche mit 100 μ -, selten mit 200 μ -dicken Kernplatten gemacht wurden, da uns keine dickeren Kernplatten zur Verfügung standen. Die angegebenen Zeiten müßten also bei anderen Kernplattendicken entsprechend abgeändert werden.

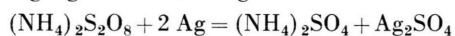
Weiterhin untersuchten wir die in der gewöhnlichen Photographie bekannten Abschwächer, um zu sehen, ob sie auch Wirkungen auf Kernspuren hinterlassen, und um ggf. eine Bestätigung für unsere obige theoretische Deutung zu erhalten.

Zunächst benutzten wir den Blutlaugensalzabschwächer nach FARMER¹⁴. Die Zusammensetzung der Lösung wird auf der in der Literaturangabe angegebenen Seite beschrieben. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Das Ferrocycansilber $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ wird durch das Fixiernatron gelöst. Nach einem Vorwässern von 10 Min. wurden die Kernplatten 20 Sek. in die Lösung getaucht. Sie zeigten alle verschieden starke Rotfärbung, trotz sehr gründlichen Wässerns nach der Einwirkung. Die vor dem Faden durch die Uranquelle erzeugten Spuren waren völlig gelöscht, jedoch waren auch die durch anschließende Exposition erzeugten α -Spuren teilweise gefadet. Dies läßt die Folgerung zu, daß noch geringe Mengen von Blutlaugensalz in der Emulsion verblieben waren, und der Schwefel, der sich gebildet hat, die Spuren fadet. Da das Schleierkorn ebenfalls noch verhältnismäßig stark war, reduzierten wir bei einem weiteren Versuch die Einwirkungszeit auf 10 Sek. Sämtliche Spuren der oberen 50 μ -Schicht waren gelöscht, die Kernplatte zeigte fast keinen Schleier. Eine Färbung war nicht vorhanden. Bei einem anderen Versuch wurde die Kernplatte erst 30 Min. vorgewässert und anschließend 5 Min. in den Abschwächer getaucht. Eine Auswertung dieser Kernplatte war nicht möglich, da sie vollkommen undurchsichtig war. Es ist anzunehmen, daß der Abschwächer chemisch mit einigen Emulsionsbestandteilen reagiert und deshalb auch durch längeres Wässern nicht mehr zu entfernen ist.

Als nächstes wurde die Wirkung des Ammoniumpersulfat-Abschwächers¹⁵ untersucht, wobei der chemische Vorgang nach Gleichung



verläuft und das Silbersulfat durch Wasser gelöst wird. Nach einer Einwirkung von $2\frac{1}{2}$ Min. zeigte die Oberfläche grobes Schleierkorn und eine wolkige Struktur.

In einem weiteren Versuch wurde ein von HEYMER¹⁶ angegebener Abschwächer benutzt, bei dem sich das Silber des Bildes in Chlorsilber verwandelt. Es wurden verschiedene Einwirkungszeiten untersucht. So wurden mit Uran exponierte Kernplatten 14 Stdn., 1 Stde. und 50 Min. über der Lösung gelagert, um den Dampf einwirken zu lassen. Andere exponierte Kernplatten wurden nach einem Wasserbad von 10 Min., 1,5 Min., 15 bzw. 25 Sek. in den Abschwächer getaucht. Danach wurden die Kernplatten nochmals 10 bis 15 Min. gewässert, bevor sie entwickelt oder exponiert wurden. Auf allen Kernplatten waren sämtliche Spuren völlig entfernt. Auf Kernplatten, die nach dem Faden exponiert wurden, waren die Spuren wieder gut sichtbar. Nur in einigen Fällen wurde die ursprüngliche Empfindlichkeit nicht wieder erreicht. Der Grund ist in der ungenügenden Wässerung nach der Behandlung zu suchen, da in diesem Fall der Abschwächer auch noch in der Folgezeit wirken konnte.

Die durchgeführten Versuche zeigen uns, daß unsere Deutung des Fadingmechanismus zutreffen kann. Die Temperaturabhängigkeit, wie sie die Theorie verlangt, wurde festgestellt; des weiteren war eine starke Abhängigkeit von der Elektronenaffinität der einzelnen Substanzen vorhanden. Für

¹⁴ L. FARMER, S. E. V. ANGERER, *Wiss. Photogr.*, 5. Aufl. 1953, S. 182.

¹⁵ Vgl. I. c. ¹⁴, S. 183.

¹⁶ G. HEYMER, *Veröffentl. Agfa* 4, 198 [1935].

die praktische Anwendung einiger Substanzen wäre zu sagen, daß auf Grund obiger Versuche der von HEYMER angegebene Abschwächer uns am geeignetsten erscheint. Bei ihm bleibt nicht nur die Emulsion erhalten, sondern auch das Schleierkorn ist sehr minimal und die Empfindlichkeit nahezu wieder 100%. Gründliches Nachwässern ist jedoch hierfür eine unablässige Voraussetzung.

Von den untersuchten Substanzen käme als weitere „Fadinglösung“ wohl nur noch die heute hierfür am meisten benutzte „feuchte Luft“ in Frage. Bei einigen 100 μ dicken Kernplatten dauert aber die Einwirkungszeit zu lange, um sämtliche Spuren – auch in der Tiefe – zu löschen. Es tritt dann die vermehrte Schleierbildung an der Oberfläche auf. Aus diesem und den oben genannten Gründen

scheiden z. B. die anderen Substanzen aus. Ihre Einwirkungszeit kann nur teilweise max. 1 Min. betragen. Bei längeren Zeiten kann die Emulsion angegriffen und, wie zum Beispiel beim Blutlaugensalzabschwächer, undurchsichtig werden.

Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. GENTNER, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Ermöglichung der Fertigstellung der Arbeit in seinem Institut. Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. SCHMIDT für seine Unterstützung und wertvollen Ratschläge.

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, durchgeführt. Dem Direktor dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. KNÖLL, und Herrn Dr. POSSNER, der mich bei der Durchführung der Versuche unterstützte, möchte ich ebenfalls danken.

Entwicklungen von Coulomb-Wellenfunktionen für hohe Energien

Von D. GEISSLER

Aus dem Theoretisch-Physikalischen Institut der Universität Leipzig
(Z. Naturforschg. 11 a, 598–604 [1956]; eingegangen am 28. April 1956)

Es werden Entwicklungen der Funktionen F_L für kleine Werte von $q = k r$ und der Funktionen F_0 und G_0 für große Werte von q , die nach Potenzen von $\eta = Z Z' e^2 / \hbar v$ fortschreiten, angegeben.

Die COULOMB-Wellenfunktionen sind Lösungen und der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 y_L}{dq^2} + \left\{ 1 - \frac{2\eta}{q} - \frac{L(L+1)}{q^2} \right\} y_L = 0. \quad (1)$$

Sie treten bei vielen physikalischen Problemen auf, insbesondere bei der Streuung von geladenen Teilchen aneinander. Die Bedeutung der Größen ist in diesem Falle:

$q = k r$, $\eta = Z Z' e^2 / \hbar v$, L = Drehimpulsquantenzahl der Relativbewegung; $k = \mu v / \hbar$, μ = reduzierte Masse, v = Relativgeschwindigkeit, r = Teilchenabstand, $Z e$ und $Z' e$ = Ladungen der beiden Teilchen.

Die beiden linear unabhängigen Lösungen von Gl. (1) werden so gewählt, daß

$$\begin{aligned} F_L(q, \eta) &= 0 \quad \text{für } q = 0, \\ F_L(q, \eta) &\rightarrow \sin \left(q - \eta \log 2q - L \frac{\pi}{2} + \sigma_L \right) \\ &\equiv \sin \Theta_L \quad \text{für } q \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (2)$$

$$G_L(q, \eta) \rightarrow \cos \Theta_L \quad \text{für } q \rightarrow \infty, \quad (3)$$

wobei $\sigma_L = \arg \Gamma(i\eta + L + 1)$ ist.

Es sind schon zahlreiche Arbeiten über Lösungsverfahren und Lösungen in verschiedenen Gebieten der $q - \eta$ -Ebene sowie eine Reihe von Zahlentafeln der Funktionen F_L , G_L , dF_L/dq und dG_L/dq erschienen¹. Dabei fehlen Entwicklungen nach Potenzen von η , also Lösungen, die für hohe Energien und kleine Ladungen wichtig sind. Im folgenden wird versucht, diese Lücke zum Teil zu schließen, indem die F_L in eine für nicht zu große Werte von q , F_0 und G_0 in eine für große Werte von q brauchbare Potenzreihe in η entwickelt werden.

Die Beschränkung auf $L = 0$ ist keine wesentliche, da sich die Funktionswerte für $L \geq 1$ aus denen für $L = 0$ mit Hilfe von Rekursionsformeln herleiten lassen. Ein praktisches Verfahren dazu ist von STEGUN und ABRAMOWITZ² angegeben worden.

¹ Eine Übersicht gibt FRÖBERG, Rev. Mod. Phys. **27**, 399 [1955].

² I. A. STEGUN u. M. ABRAMOWITZ, Phys. Rev. **98**, 1851 [1955].