4. Versuche über die Solarisation photographischer Platten; von B. Walter.

(Herzu Taf. I.)

Die Angaben verschiedener Beobachter über die Belichtung, welche notwendig ist, um im Entwickler die größtmögliche Schwärzung einer Bromsilberplatte zu erzielen, weichen voneinander ganz außerordentlich ab. Nach Ebert¹⁾ z. B., welcher mit dem Lichte der Amylacetatlampe arbeitete, erhält man die maximale Schwärzung mit einer Lichtenergie von etwa 5000 Erg dieser Lichtquelle, während ein eben entwickelbarer Eindruck mit ungefähr *einem* Erg erzielt wurde. Die beiden in Frage kommenden „Belichtungen“, die man übrigens gegenwärtig nicht in Erg, sondern in *Meterkerzensekunden* auszudrücken pflegt, verhalten sich danach also ungefähr wie 1:5000.

Precht²⁾ dagegen, der mit brennendem Magnesiumband arbeitete, fand, daß der Beginn der Solarisation einer Belichtung entsprach, die gleich dem 20- bis 25 000 fachen der „Normalexposition“ war. Berücksichtigt man nun aber, daß einerseits der Beginn der Solarisation offenbar gleichbedeutend ist mit der größtmöglichen Schwärzung, und daß andererseits die zur Hervorrufung der „normalen“ Schwärzung einer Platte notwendige Belichtung zum mindesten auf das 10 fache des Schwellenwertes der letzteren angenommen werden muß, so ergibt sich, daß nach Precht das Verhältnis der beiden in Frage kommenden Belichtungen zum mindesten auf 1:200 000 zu setzen ist.

An dritter Stelle möge hier noch eine Angabe von Scheiner³⁾ erwähnt werden, der nach brieflicher Mitteilung mit der Benzinlampe seines Sensitometers belichtete und dabei fand, daß „auf der einen Platte das Maximum des Silber-

1) H. Ebert, Eders Jahrbuch d. Photogr. 8. p. 14. 1894.

2) J. Precht, Physik. Zeitschr. 3. p. 426. 1902.

3) J. Scheiner, Populäre Astrophysik p. 313. 1908.

niederschluges etwa bei der 100fachen Lichtstärke eintreten kann, die zur Hervorbringung der ersten Spuren des Niederschlages erforderlich ist, während bei der anderen Platte das 300—400fache notwendig ist“. Das erwähnte Verhältniß würde also nach Scheiner zwischen 1:100 und 1:400 schwanken.

In ähnlich schroffer Weise wie diese mit *Lichtstrahlen* gewonnenen Ergebnisse verschiedener Beobachter stehen sich ferner auch die mit *Röntgenstrahlen* erhaltenen gegenüber; denn während sowohl Precht¹⁾ als auch Hansmann²⁾ mit dieser Strahlengattung eine Solarisation überhaupt nicht finden konnten, soll dieselbe nach Eykman³⁾, sowie auch nach Holzknecht⁴⁾ mit Leichtigkeit nachzuweisen sein.

Welches ist nun die Ursache dieser so erheblichen Unterschiede? Beschränkt man sich zunächst auf die oben erwähnten Beobachtungen mit Lichtstrahlen, so kann man hier eine Verschiedenheit 1. der spektralen Zusammensetzung der von den verschiedenen Beobachtern benutzten Lichtquellen, 2. der Intensität der letzteren und 3. der Belichtungsart annehmen, da Scheiner z. B. eine intermittierende, die beiden anderen Beobachter dagegen eine fortlaufende Belichtung anwandten.

Ich habe deshalb alle diese Faktoren in weitgehendem Maße verändert, jedoch für keinen derselben einen wesentlichen Einfluß auf die Lage des Schwärzungsmaximums einer photographischen Platte finden können. Von den vielen Versuchen, die ich in dieser Beziehung angestellt habe, seien nur einige angeführt. Für eine bestimmte Plattensorte wurde das Verhältniß der dem Schwellenwert und der der Maximalschwärzung entsprechenden Belichtungen einmal mit dem Lichte einer frei brennenden Hefnerlampe und das andere Mal nach Vorschaltung einer Kupferoxydammoniaklösung bestimmt, welche die brechbaren Strahlen des Spektrums von F' an so gut wie vollständig hindurchließ, die weniger brechbaren von $F'^{1/2}$ F' an aber vollständig

1) J. Precht, Archiv f. wissensch. Phot. 1. p. 260. 1899.

2) F. Hansmann, Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. 5. p. 89. 1901/02.

3) P. H. Eykman, Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. 5. p. 261. 1901/02.

4) G. Holzknecht, Fortschr. auf d. Geb. d. Röntgenstr. 5. p. 323. 1901/02.

absorbierte, wie einerseits aus spektroskopischen Beobachtungen und andererseits auch daraus hervorging, daß die Wirkung einer Nernstlampe auf ein Radiometer durch die Lösung auf etwa $\frac{1}{20}$ verkleinert wurde. Das in Rede stehende Verhältnis blieb jedoch bei diesen beiden spektral so sehr verschiedenen Lichtquellen innerhalb des Bereiches der Versuchsfehler unverändert, so daß es also bei den Versuchen von Ebert und Scheiner jedenfalls nicht der verhältnismäßig große Prozentsatz ihrer Lichtquellen an roten und ultraroten Strahlen gewesen sein kann, welcher die leichtere Solarisierbarkeit ihrer Platten verursachte.

Auch als an Stelle der Amylacetatlampe ein frei glühender Nernststift angewendet wurde, dessen photographische, optische und kalorische Wirksamkeit bzw. 50, 22 und 3,2 mal so groß war wie die der ersteren Lichtquelle, und dessen Strahlung daher im Ultrarot *prozentuell* ganz erheblich hinter der des Hefnerlichtes zurückblieb, war doch das Verhältnis der beiden in Rede stehenden Belichtungen bei Benutzung derselben Plattensorte wieder das gleiche wie früher.

Auch bei Versuchen mit derselben Lichtquelle, aber verschiedenem Abstand von ihr, d. h. also mit verschiedener *Intensität* des wirksamen Lichtes ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede; und ebensowenig auch, als an Stelle der kontinuierlichen eine intermittierende Belichtung mit 40 Wechseln in der Sekunde angewandt wurde.

Weiter konnte dann die Ursache der großen Unterschiede in den Resultaten der genannten Beobachter in der Verschiedenheit der von ihnen benutzten *photographischen Entwickler* liegen. Ebert arbeitete meist mit Hydrochinon oder Rodinal, Precht meist mit Edinollösung 1:25, Scheiner dagegen mit Eisenentwickler. Ich habe nun auch alle diese Hervorrufungsflüssigkeiten mit dem von mir selbst bei meinen später zu beschreibenden Versuchen stets benutzten Metol-Hydrochinon-Potasche-Entwickler verglichen, jedoch selbst bei Anwendung ziemlich verschiedener Entwicklungsdauer keine nennenswerte Verschiebung der dem Schwärzungsmaximum oder dem Schwellenwerte entsprechenden Belichtung feststellen können.

Dagegen zeigte sich bei diesen Versuchen, daß die *absolute* Schwärzung der Platten *an der Stelle des Schwärzungsmaximums*

für die verschiedenen Entwickler auch bei derselben Plattensorte und bei normaler Entwicklungsdauer ganz verschieden ausfiel, trotzdem beim Schwellenwerte keine solchen Unterschiede vorhanden waren, d. h. also die Entwickler ganz normal arbeiteten. So zeigte z. B. die mit *Rodinal* entwickelte Hälfte einer Schleussnerplatte, die streifenweise zunehmenden Belichtungen ausgesetzt und dann senkrecht zu den Streifen in zwei Teile zerschnitten war, an der Stelle des Schwärzungsmaximums nach einer später zu beschreibenden Skala eine Schwärzung, die etwas kleiner als 1 war, während die andere mit *Metol-Hydrochinon* entwickelte Hälfte die Schwärzung 8 aufwies. Die mit dem Hurter und Driffieldschen *Normal-Eisenentwickler*¹⁾ behandelte Hälfte einer ebenso belichteten Hauffplatte ferner besaß an der Stelle ihres Schwärzungsmaximums nur die Schwärzung 2, während die andere, mit *Metol-Hydrochinon* entwickelte Hälfte die Schwärzung 10 zeigte. Noch geringer endlich erwies sich die Schwärzung derartig belichteter Platten im *Edinol*-Entwickler, so daß demnach als das Ergebnis dieser Versuche der Satz aufgestellt werden kann, daß *im Anfangsgebiete der Solarisation die verschiedenen Entwickler zwar sehr verschiedene Schwärzungen liefern, daß aber trotzdem bei normaler Entwicklungsart die maximale Schwärzung bei allen nahezu für die gleiche Belichtung eintritt.*

Dieser Satz scheint mir für die Theorie der Vorgänge bei der Solarisation von großer Bedeutung zu sein, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Kehren wir indessen wieder zu den eingangs festgestellten Unterschieden der verschiedenen Beobachter hinsichtlich des Verhältnisses zwischen der dem Schwellenwert und der dem Schwärzungsmaximum entsprechenden Belichtung zurück, so schien nun als letzter Erklärungsgrund derselben nur noch ein verschiedenes Verhalten der verschiedenen von ihnen benutzten Plattensorten übrig zu bleiben. Diese Vermutung erwies sich tatsächlich als die richtige; denn als ich eine größere Zahl gewöhnlicher photographischer Bromsilberplatten verschiedener Herkunft in der fraglichen Hinsicht untersuchte, zeigte sich sofort, daß dieselben hinsichtlich der dem

1) s. Eders Jahrbuch f. 1899. p. 222.

Schwärzungsmaximum entsprechenden Belichtung ganz gewaltige Unterschiede zeigten; und zwar auch dann, wenn sie sich in bezug auf den Schwellenwert derselben so gut wie gar nicht unterschieden.

Hieraus ergibt sich zunächst, daß die bisher allgemein verbreitete Auffassung, wonach zwischen den beiden in Rede stehenden Belichtungen ein gesetzmäßiger Zusammenhang bestehen soll — eine Auffassung, aus der sich ja u. a. auch das Bestreben der eingangs genannten Beobachter, das Verhältnis jener beiden Belichtungen festzustellen, erklärt —, daß also diese Auffassung nicht zutreffend sein kann. Ebensowenig gilt ferner aber auch der bisher meist als selbstverständlich hingestellte Satz, daß die empfindlichere Platte auch die leichter solarisierende sei; denn es findet vielmehr ebenso oft auch das Umgekehrte statt. Als ein besonders hervorstechendes Beispiel dieser Art mögen aus der weiter unten folgenden Tab. I nur die Lumièreplatte III und die Platte F. W. II angeführt werden, von denen die erstere, trotzdem sie etwa 35 mal so empfindlich ist wie die letztere, doch erst bei einer etwa 60—100 mal stärkeren Belichtung zu solarisieren beginnt.

Offenbar hängt also, was auch theoretisch von Bedeutung ist, das Auftreten der *maximalen* Schwärzung einer Platte von ganz anderen Bedingungen ab als das der ersten Spuren derselben; und es hat daher auch keinen Sinn, das *Verhältnis* der den beiden Erscheinungen entsprechenden Belichtungen festzustellen, sondern man wird vielmehr richtiger für jede Plattensorte *die absoluten Werte* dieser beiden Belichtungen angeben. Dies ist in der folgenden Tab. I geschehen; und zwar bedeutet darin b_m die der maximalen, und b_s die dem Schwellenwerte entsprechende Belichtung — in Meterkerzensekunden —, von denen die letztere übrigens nur sehr angenähert bestimmt und also nicht als eine genaue Empfindlichkeitsangabe der betr. Platte aufzufassen ist. Die Reihenfolge der Platten ist eine derartige, daß die Größe b_m im allgemeinen von oben nach unten hin zunimmt; jedoch ist hierzu zu bemerken, daß diese Größe auch bei Platten derselben Fabrik, ja häufig bei solchen aus demselben Paket und bisweilen sogar für verschiedene Stellen derselben Platte große Unterschiede zeigt, so daß deshalb in solchen Fällen, wo mehrere

Werte gefunden wurden, die gefundenen Grenzwerte angegeben sind.

Weiter findet man in der Tab. I unter s_m die absolute Größe der Schwärzung der verschiedenen Platten an der Stelle ihrer maximalen Schwärzung in einer von 1—10 gehenden Skala angegeben, die so gebildet wurde, daß der hellsten Platte die Nummer 1 und der dunkelsten die Nummer 10 gegeben wurde. Die dabei zum Vergleich herangezogenen Platten waren sämtlich in demselben Metol-Hydrochinon-Potasse-Entwickler drei Minuten lang entwickelt und an Luft getrocknet. Sodann ist in der Tab. I noch unter p der prozentuelle Bromsilbergehalt der empfindlichen Schicht der betreffenden Platte und unter γ das abgerundete Gewicht dieser Schicht in Gramm — bezogen auf eine Plattengröße 9×12 cm — angegeben. Diese letzteren Bestimmungen, die sich natürlich auf andere Platten, aber mit derselben Emulsionsnummer beziehen, wurden gemacht, weil ich anfangs die Vermutung hegte, daß die großen Unterschiede, welche die Größe b_m für die verschiedenen Plattensorten zeigte, möglicherweise auf ein verschiedenes Verhältnis des Bromsilbergehaltes zur Gelatine zurückzuführen seien. Dies trifft jedoch, wie man sieht, nicht zu.

Tabelle I.

Verschiedenes Verhalten photographischer Platten bei der Solarisation durch Lichtstrahlen.

Plattensorte	b_m	b_s	s_m	p	γ
Hauff	180—400	0,05	8—10	43,5—44,2	0,47—0,51
F. W. II . . .	300—500	0,35	2	35,8	0,39
F. W. I . . .	470—500	0,05	3	41,7	0,34
Agfa	500—3000	0,05	2	36,4—37,1	0,44
Perutz . . .	1200	0,05	4	38,6	0,49
Ilford I . . .	900—2500	0,05	1	37,3	0,41
Ilford II . . .	2400	0,10	10	56,5	0,73
Lomberg . . .	3200	0,05	6	40,0	0,49
Lumière I . .	3900—6300	0,05	6	38,1—39,7	0,40—0,42
Schleussner I .	3900—14 000	0,05	2—8	33,5—37,6	0,42—0,88
Lumière II . .	10 000—80 000	0,02	4	43,1—44,4	0,47—0,50
Lumière III . .	31 000	0,01	4	38,1	0,44
Schleussner II .	35 000	0,05	9	36,6—37,0	0,40—0,47

Im einzelnen ist zu dieser Tabelle noch zu bemerken, daß die beiden mit F.W. bezeichneten Platten aus derselben, mir unbekannten Fabrik stammen, und daß die eine davon, F.W. II, etwa siebenmal weniger empfindlich war als die andere (siehe unter b_p). Trotzdem solarisierte dieselbe sogar etwas leichter als diese und etwa 60—100 mal so leicht wie die mehr als 30 mal so empfindliche Lumièreplatte III, wie schon oben hervorgehoben wurde.

Bei den Ilford- und Schleussnerplatten bezeichnen die Nummern I die gewöhnlichen, II dagegen die sogen. Röntgenplatten dieser Fabriken, von denen sich diejenige von Ilford auch tatsächlich sowohl durch größeren Bromsilbergehalt als auch durch größere Schichtdicke von der anderen Platte unterschied, während bei Schleussner in den genannten Punkten keine nennenswerten Unterschiede vorhanden waren (s. unter p und γ). Von den Lumièreplatten habe ich die gewöhnliche — in blauem Umschlag — mit I, die sogen. Σ -Platte mit II und die erst kürzlich herausgekommene höchstempfindliche — mit violettem Etikett — mit III bezeichnet. Man sieht, daß bei diesen drei Platten die Reihenfolge in der Empfindlichkeit gerade die entgegengesetzte von derjenigen in der Solarisierbarkeit ist, so daß also auch hieraus wieder folgt, daß die Vorgänge bei der Entwicklung einer normal belichteten Platte von ganz anderer Art sein müssen wie bei der einer solarisierten.

Was nun aber ferner die Ursache der so großen Verschiedenheit der Werte von b_m für die verschiedenen Plattensorten anbetrifft, so scheint in dieser Beziehung die Tab. I nur insofern einen Fingerzeig zu geben, als danach diese Größe bei den Platten *derselben Fabrik* — auch wenn sie an Empfindlichkeit sehr verschieden sind — doch verhältnismäßig nur geringe Unterschiede zeigt, ein Umstand, der also entweder auf eine bestimmte Eigenschaft der benutzten Gelatine oder, was wahrscheinlicher ist, auf eine bestimmte Behandlungsart der empfindlichen Schicht hinzudeuten scheint (siehe unten).

Des weiteren habe ich dann für die meisten der oben angeführten Plattensorten die entsprechenden Versuche auch mit *Röntgenstrahlen* durchgeführt. Dies schien mir um so wünschens-

werter, als für diese Strahlenart, wie schon oben erwähnt wurde, von verschiedenen Beobachtern eine Solarisation überhaupt nicht gefunden werden konnte. Es zeigte sich indessen, daß bei Benutzung einer kräftigen Strahlung — Wasserkühlröhre mit 2 Milliamp. Durchschnittsstrom und 14 cm Abstand der Platten von der Antikathode — die Erscheinung bei *allen* benutzten Plattensorten leicht nachzuweisen, ja bei den am leichtesten solarisierenden schon nach 1 Min. Bestrahlungszeit deutlich zu erkennen war. Ferner war hier allgemein die Abnahme der Schwärzung im Gebiete der Solarisation bei gleicher Zunahme der Bestrahlungszeit sogar noch etwas stärker als bei Lichtstrahlen.

In der folgenden Tab. II sind nun nur die Werte von b_m , s_m , p und γ angegeben — und zwar das erstere in „Metermilliamperesekunden“ und bezogen auf eine Röhrenhärte 6 nach der von mir angegebenen Härteskala.¹⁾ Die Größen s_m ferner wurden wieder ähnlich wie bei Tab. I durch Vergleich der maximalen Schwärzungen der verschiedenen Plattensorten gewonnen; dabei ist aber zu bemerken, daß die Platten hier erheblich stärker geschwärzt waren als die entsprechenden Nummern der Tab. I. Es dürfte dies seinen Grund darin haben, daß die Wirkung der Röntgenstrahlen durch die ganze Schicht hindurch so gut wie gleich stark ist, diejenige der Lichtstrahlen dagegen von der Oberfläche nach der Tiefe hin stark abnimmt, ein Umstand, der noch zur Erklärung mehrerer anderer bei der Solarisation auftretender Erscheinungen heranzuziehen ist, bisher aber wenig beachtet zu sein scheint.²⁾

1) B. Walter, Fortschr. auf d. Geb. der Röntgenstr. 6. p. 68. 1902/03.

2) Belichtet man z. B. — bei streifenweise um das Doppelte zunehmender Expositionszeit — die eine Hälfte einer Platte schwach, die andere dagegen solarisierend und entwickelt beide Hälften gleichzeitig, so wird man bei einigermaßen richtiger Bemessung der Belichtungszeiten in den fertigen Platten stets zwei Felder finden, die in der Durchsicht nahezu gleich stark geschwärzt sind. In der Aufsicht dagegen zeigt dann das solarisierend belichtete dieser beiden Felder stets einen größeren *Oberflächenglanz* als das andere, was sich einfach so erklärt, daß bei diesem letzteren von den reduzierten Silberteilchen sich verhältnismäßig mehr in der Oberfläche der Gelatine befinden und ihr daher auch mehr von ihrem

Die Größe b_s ist in Tab. II nicht angegeben, da sich nämlich zeigte, daß dieselbe — mit Ausnahme der ganz unempfindlichen Platte F. W. II — für die sämtlichen anderen untersuchten Platten — und zwar auch für die dem Lichte gegenüber so sehr viel empfindlicheren Lumièreplatten II und III — annähernd den gleichen Wert hatte, nämlich etwa 0,2 in der obengenannten Einheit, und da außerdem über das Verhalten der Platten in dieser Beziehung auch bereits von mir auf dem letzten Kongreß der deutschen Röntgengesellschaft berichtet worden ist (siehe die Verhandlungen der Gesellschaft Bd. IV, Hamburg, Gräfe & Sillem).

Von den daselbst beschriebenen Tatsachen verdient *eine* jedoch auch hier hervorgehoben zu werden, die Erscheinung nämlich, daß die Zunahme der Schwärzung einer Bromsilberplatte bei zunehmender Bestrahlungszeit, d. h. also die sogenannte „Gradation“, für die gewöhnlichen normalen Bestrahlungszeiten bei Anwendung von Licht eine etwa dreimal so starke ist wie bei Röntgenstrahlen. Für solarisierende Bestrahlungen dagegen ist ein solcher Unterschied nicht vorhanden, sondern *die Gradation ist hier bei den mit Röntgenstrahlen behandelten Platten in der Regel sogar etwas stärker als bei den von Lichtstrahlen getroffenen.*

Die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens der beiden Strahlengattungen ist wohl ebenfalls darin zu suchen, daß bei schwacher Bestrahlung die viel größere Absorption der Lichtstrahlen in der empfindlichen Schicht mehr ins Gewicht fällt als bei der solarisierenden.

natürlichen Glanze nehmen. In dem ersteren Felde sind demnach die Silberteilchen mehr in den unteren Teilen der Schicht zu suchen, und tatsächlich machen sie sich auch hier von der Glasseite der Platte her durch einen stärkeren weißlichen Schimmer bemerkbar. Alle diese Unterschiede erklären sich natürlich einfach dadurch, daß bei einer gewöhnlich belichteten Platte die Zahl der reduzierten Silberteilchen — der Wirkung des Lichtes entsprechend — von der Oberfläche nach der Tiefe hin *zunimmt*, bei einer solarisierend belichteten dagegen umgekehrt *abnimmt*, denn es sind hier natürlich die an der Oberfläche liegenden Teilchen am stärksten solarisiert. Bei den Röntgenstrahlen fallen alle diese Unterschiede fort.

Tabelle II.

Verschiedenes Verhalten photographischer Platten bei der Solarisation durch Röntgenstrahlen.

Plattensorte	b_m	s_m	p	γ
Agfa	5500	5	36,4—37,1	0,44
F. W. I	6000	5	41,7	0,34
F. W. II	10500	5	35,8	0,39
Perutz	12000	4	38,6	0,49
Lomberg	12000	7	40,0	0,49
Ilford I	12000	1	37,3	0,41
Hauff.	18000	9	43,5—44,2	0,47—0,51
Schleussner I . .	21000	3	33,5—37,6	0,42—0,88
Ilford II	24000	10	56,5	0,73
Schleussner II . .	42000	8	36,6—37,0	0,40—0,47
Lumière II . . .	72000	4	43,1—44,4	0,47—0,50
Lumière I	84000	5	38,1—39,7	0,40—0,42

Man sieht, daß die Reihenfolge der Platten in bezug auf Solarisierbarkeit hier bei den Röntgenstrahlen im allgemeinen derjenigen bei Lichtstrahlen ähnlich ist, daß indessen doch einige bemerkenswerte Ausnahmen stattfinden. Vor allem steht die Hauff-Platte hier nicht mehr wie früher an *erster*, sondern erst an *siebenter* Stelle, und andererseits ist umgekehrt die Lumière I-Platte, die früher an fünftletzter Stelle stand, jetzt an die letzte gerückt. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß diejenige Eigenschaft der empfindlichen Schicht, welche die mehr oder weniger große Solarisierbarkeit derselben bedingt, bei den verschiedenen Platten auch in verschiedener Weise *nach der Tiefe hin* verteilt ist.

Was ferner die absoluten Werte s_m der Schwärzung der Platten im Anfangsgebiete der Solarisation angeht, so ist besonders der starke Unterschied der beiden Ilford-Platten bemerkenswert, von denen I in beiden Tabellen die hellste und II die dunkelste ist. Zum größeren Teil ist dies natürlich auf die größere Schichtdicke dieser letzteren Platte, zum Teil aber auch vielleicht auf den größeren Bromsilbergehalt derselben zurückzuführen. Daß aber auch Platten mit verhältnismäßig geringer Schichtdicke und geringem AgBr-Gehalt bei dieser Behandlungsweise sehr stark geschwärzt werden können, zeigt

z. B. die Platte II von Schleussner, die in beiden Tabellen nahezu die gleiche Schwärzung zeigt wie Ilford II, trotzdem ihr Gehalt an AgBr sogar hinter dem der Ilford I-Platte zurücksteht.

Alles in allem kann man also sagen, daß auch die Unterschiede in der absoluten Größe s_m der Schwärzung dieser verschiedenen Platten sich keineswegs allein durch die Unterschiede derselben in der Schichtdicke und dem Bromsilbergehalte erklären, sondern daß auch sie — ebenso wie die bei der Größe b_m — darauf hindeuten, daß man es hier mit vorläufig noch unbekannten Faktoren zu tun hat, welche das Bromsilber unter den in Rede stehenden Umständen in sehr verschiedener Weise beeinflussen.

An dritter Stelle habe ich dann die verschiedenen photographischen Platten auch noch in bezug auf ihr Verhalten beim sogenannten *Claydeneffekt* untersucht, bei dem es sich ja ebenfalls um eine Solarisationserscheinung, wenn auch ganz anderer Art, handelt. Dieselbe tritt bekanntlich dann auf, wenn man auf einer lichtempfindlichen Platte einen nicht zu starken elektrischen Funken oder Blitz aufnimmt und dann die ganze Platte einer schwachen Nachbelichtung aussetzt. Bei der Entwicklung der Platte kommt dann das Bild der Entladung bei *sehr* schwacher Nachbelichtung noch als schwache dunkle Linie zum Vorschein, bei etwas stärkerer dagegen verschwindet es ganz und bei noch stärkerer tritt es sogar als helle Linie auf, so daß dann also im Positiv ein sogenannter „schwarzer“ Blitz erscheint.

Da nun diese Erscheinung, wie ich schon mehrfach dargelegt habe ¹⁾, bei der Aufnahme von Blitzen sehr störend wirken kann, insofern hierbei gerade die für die Entstehungsweise desselben so charakteristischen aber meistens nur schwachen Vorentladungen desselben durch das von der Wolke reflektierte Licht der unmittelbar darauf folgenden sehr hellen Hauptentladung eben durch den Claydeneffekt häufig ganz verwischt werden können, so schien die Untersuchung verschiedener Platten nach dieser Richtung hin auch von einem gewissen praktischen Werte zu sein, insofern sich dabei möglicherweise eine

1) Vgl. u. a. B. Walter, Über die Entstehungsweise des Blitzes, Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. 20. 1903.

Platte finden könnte, die den Claydeneffekt erheblich weniger als andere aufwies.

Diese Vermutung bestätigte sich, wie die Tab. III zeigt, tatsächlich. In derselben ist unter b_0 die Größe der Nachbelichtung in Meterkerzensekunden angegeben, welche — bei Anwendung einer Hefnerlampe zu diesem Zwecke — notwendig ist, um auf der betreffenden Plattensorte das Funkenbild gerade zum Verschwinden zu bringen. Unter s_0 ferner ist dann noch die absolute Größe der Schwärzung der Platten für diese Größe b_0 der Nachbelichtung angegeben, sowie auch unter s' noch die Schwärzung derselben für eine Nachbelichtung von $1\frac{1}{4}$ M.K.S., eine Schwärzung, die in theoretischer Beziehung vielleicht von ebenso großer Bedeutung ist als die Größe s_0 , insofern sie sich auf eine konstante Nachbelichtung bezieht. Dieselbe wird zum Teil natürlich schon durch die Empfindlichkeit der Platte, zum Teil aber auch durch deren Gradation bestimmt, da es sich ja hier schon um eine den Schwellenwert meist erheblich übersteigende Größe der Belichtung handelt.

Tabelle III.

Verschiedenes Verhalten photographischer Platten beim Claydeneffekt.

Plattensorte	b_0	s_0	s'	p	γ
Ilford I . . .	$1\frac{1}{4}$	1	4	37,3	0,41
Agfa . . .	$2\frac{1}{2}$	4	6	36,4—37,1	0,44
Perutz . . .	4	3	3	38,6	0,49
Lomberg . . .	4	6	8	40,0	0,49
Ilford II . . .	4	10	5	56,5	0,73
Hauff . . .	5	6	4	43,5—44,2	0,47—0,51
Schleussner I. . .	5	4	5	33,5—37,6	0,42—0,88
Lumière II . . .	5	8	8	43,1—44,4	0,47—0,50
Lumière III . . .	5	5	8	38,1	0,44
F. W. I . . .	10	7	3	41,7	0,34
F. W. II . . .	20	5	$\frac{1}{3}$	35,8	0,39
Lumière I . . .	20	10	2	38,1—39,7	0,40—0,42

Man sieht, daß die Reihenfolge der Platten hier wieder eine ganz andere ist als in den Tabb. I und II, und daß besonders die Ilford I- und die beiden F. W.-Platten ihre Stelle gegen früher verändert haben.

Durch eine große Schwärzung s' zeichnet sich hier — neben den hochempfindlichen Lumièreplatten II und III — besonders

die Lombergplatte aus. Da dieselbe nun aber beim Schwellenwerte keine größere Schwärzung zeigt, als die meisten anderen Platten (vgl. Tab. I unter b_s), so haben wir hier also eine Platte mit starker Gradation vor uns. Im Gegensatz dazu ist s' für die Lumière I-Platte bei gleichem b_s verhältnismäßig klein, so daß also diese eine sehr weich arbeitende Emulsion besitzt.

Der große Unterschied in dem Verhalten der beiden äußersten Glieder der in Tab. III aufgeführten Plattenreihe wird nun aber wohl am schönsten durch die Figur der Taf. I gekennzeichnet, deren obere Hälfte von einer Lumière I- und deren untere von einer genau so behandelten Ilford I-Platte stammt. Auf die fünf Felder der beiden Platten wurde nämlich zunächst mit einem lichtstarken Objektiv je ein 15 cm langer, möglichst schwacher Funke eines Induktionsapparates abgebildet, und dann dieselben mit einer Hefnerlampe aus 2 m Abstand bzw. mit $1\frac{1}{4}$, $2\frac{1}{2}$, 5, 10 und 20 M.K.S. nachbelichtet.

Wie man sieht, zeigt die unten abgebildete Ilfordplatte lauter „schwarze“ Funken, während die letzteren bei der oben befindlichen Lumièreplatte noch sämtlich richtig als Positiv herausgekommen sind.

Somit ist es denn auch nicht zu verwundern, daß der Claydeneffekt zuerst in England entdeckt wurde; andererseits wird man aber doch nach dem oben Gesagten für Blitzaufnahmen in Zukunft nicht mehr Ilford- sondern am besten gewöhnliche Lumièreplatten — in blauem Umschlag — verwenden; denn die nicht umgekehrten Bilder der letzteren Platte lassen doch erheblich viel mehr Einzelheiten erkennen als die umgekehrten der anderen.

Wenn wir nun aber zum Schluß nach der Ursache des oben nachgewiesenen, so sehr verschiedenen Verhaltens der verschiedenen Platten bei der Solarisation fragen, so ist es zu diesem Zwecke natürlich zunächst notwendig, uns die bisher über diese Erscheinung aufgestellten Theorien daraufhin etwas genauer anzusehen. Es bestehen deren im wesentlichen drei:

1. Die „*Oxydationstheorie*“ von Abney¹⁾, wonach die Umkehrung des Bildes bei der Solarisation auf die Oxydation

1) W. Abney, Phil. Mag. (5) 10. p. 200. 1880; Treatise on Photography, 10. Aufl., p. 97. 1907.

des Subsalses des Silbers zurückzuführen ist, welches bei der ersten Einwirkung des Lichtes auf das exponierte Silbersalz gebildet wurde. Das oxydierte Silbersalz, das man beim Bromsilber gewöhnlich als Oxybromid bezeichnet, soll nämlich der Einwirkung des Entwicklers gegenüber widerstandsfähiger sein als das Subsals selbst.

2. Die „*Gerbungstheorie*“ von Luther¹⁾, nach welcher das bei der Belichtung frei werdende Brom sich mit der Gelatine der Schicht verbindet und dieselbe gerbt, d. h. für den Durchtritt des Entwicklers undurchlässiger macht.

3. Die „*Bromabspaltungstheorie*“ von Hurter und Driffield²⁾, nach welcher bei schwacher Belichtung nur eine molekulare Umlagerung, bei starker jedoch eine wirkliche Abspaltung des Broms aus dem Bromsilber stattfindet und dann dieses abgespaltene Brom als stark oxydierende Substanz der reduzierenden Wirkung des Entwicklers entgegenwirkt.

Diese letztere Theorie ist in neuerer Zeit besonders von Lüppo-Cramer³⁾ vertreten worden, der dieselbe allerdings dahin modifiziert hat, daß die Wirkung des Lichtes auf Bromsilber vom Eintritt der ersten Entwickelbarkeit an bis zur weitgehenden Solarisation hin in einer kontinuierlichen Bromabspaltung besteht, daß jedoch das abgespaltene Brom niemals aus dem Attraktionsbereich des Bromsilberkornes herausgeht. Eine Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft (Abney) oder ein Einfluß des Bindemittels (Luther) brauchen jedoch zur Erklärung nicht herangezogen zu werden.

Stellen wir nun die Frage, welche von den drei genannten Theorien die großen Unterschiede, welche sich in dem Verhalten der verschiedenen Plattensorten bei der Solarisation zeigen, am einfachsten erklärt, so scheint dies im ersten Augenblick die Gerbungstheorie zu sein; denn man braucht nach dieser zu dem genannten Zwecke offenbar nur die Annahme zu machen, daß es sich in den genannten Fällen lediglich um eine verschiedene Reaktionsfähigkeit der Gelatine der verschiedenen Platten handelt. Einerseits ist nun aber damit eine weitere Auf-

1) R. Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie p. 47. Halle 1899.

2) F. Hurter u. V. C. Driffield, Eders Jahrb. f. 1899 p. 200.

3) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, p. 138. 1907.

klärung der Erscheinung natürlich nicht erzielt, und andererseits lassen sich doch so viele, gegen die Gerbungstheorie sprechende Tatsachen anführen, daß diese wohl kaum noch aufrecht erhalten werden kann. Ich erwähne nur folgende, von mir angestellte Versuche:

1. Wird die eine Hälfte einer Platte solarisierend, die andere aber schwach belichtet, und werden dann beide gleichzeitig entwickelt, so erscheint das Bild *auf der Glasseite der Platte* bei beiden nahezu in demselben Augenblicke, vorausgesetzt, daß die Belichtungszeiten so abgepaßt sind, daß die Schwärzung in beiden annähernd die gleiche wird.

2. Auch das *Fixieren* der solarisierten Plattenhälfte von 1. ist in ungefähr derselben Zeit beendet wie das der normal belichteten Hälfte.

3. Belichtet man eine Platte zunächst in streifenweise zunehmenden Zeiträumen, halbiert dieselbe dann senkrecht zu den Streifen, badet die eine Hälfte etwa 10 Min. in einer 0,1 proz. Bromlösung, die andere ebenso lange in Wasser und entwickelt dann beide gleichzeitig, so beträgt die Schwärzung in der ersten Hälfte zwar nur etwa $\frac{1}{10}$ von der in der zweiten, nichtsdestoweniger aber erscheint dieselbe *auf der Glasseite* in beiden Hälften fast gleichzeitig.

Schon diese Versuche nun scheinen mir überzeugend darzutun, daß einerseits in einer solarisierend belichteten Platte die Diffusion des Entwicklers durch die Gelatine überhaupt nicht behindert ist, und daß andererseits auch das bei einer solchen Belichtung *möglicherweise* frei werdende Brom eine solche Diffusionsbehinderung, wie sie die Gerbungstheorie annimmt, gar nicht zu bewirken vermag. Somit sind wir also nur noch auf die beiden anderen, oben erwähnten Solarisationstheorien angewiesen. Von diesen ist nun die letztere, die Bromabspaltungstheorie, zwar zweifellos die einfachere, gerade deswegen dürfte sie aber kaum imstande sein, der hier zur Erklärung stehenden, so außerordentlich mannigfaltigen Verschiedenheit in dem Verhalten der verschiedenen Platten bei den verschiedenen Arten der Solarisation gerecht zu werden, wie denn auch Lüppo-Cramer l. c. selbst zugibt, daß das Phänomen der Solarisation noch eine ganze Reihe ungelöster Probleme darbietet.

Vor allem scheint mir gegen diese Theorie auch die bereits oben hervorgehobene Tatsache zu sprechen, daß im Gebiete der maximalen Schwärzung die verschiedenen Entwickler sehr verschiedene Größen der absoluten Schwärzung liefern, daß aber trotzdem die maximale Schwärzung selbst für alle nahezu bei derselben Belichtung eintritt. Denn da nach dieser Theorie die Solarisation lediglich auf eine Abschwächung der chemischen Wirksamkeit des Entwicklers durch das bei der Belichtung abgespaltene Brom zurückzuführen ist, so sollte man danach doch erwarten, daß für einen Entwickler, welcher eine solche stark belichtete Platte weniger schwärzt als ein anderer, auch das Schwärzungsmaximum schon für eine geringere Belichtung eintritt. Dies ist nun aber nach meinen Versuchen nicht der Fall; und so scheint denn doch nur die Annahme übrig zu bleiben, daß das Bromsilbermolekül bei zunehmender Belichtung, ähnlich wie die Abneysche Theorie es behauptet, zum mindesten *zwei* qualitativ verschiedene Phasen durchläuft, von denen die erste diejenige ist, welche von dem Entwickler reduziert wird, während die zweite von ihm weniger angegriffen wird. Die maximale Schwärzung würde dann nach dieser Auffassung offenbar dann eintreten, wenn die Belichtung eine derartige war, daß sich die größtmögliche Anzahl der Bromsilberteilchen in der ersten Zerfallsstufe befindet, und sie wird also unabhängig von der Art des Entwicklers sein. Darum kann aber doch die absolute Schwärzung der Platte in den verschiedenen Entwicklern eine verschiedene werden; denn die reduzierende Kraft derselben braucht ja hier durchaus nicht mehr dieselbe zu sein.

Weiter scheint mir aber auch die oben nachgewiesene Tatsache, daß zwischen der Empfindlichkeit und der Solarisierbarkeit einer photographischen Platte nicht der geringste Zusammenhang besteht, sehr dafür zu sprechen, daß die Wirkung des Lichtes nicht eine fortlaufend gleichartige sein kann, sondern daß vielmehr bei der Solarisation die Bildung einer dritten, von der zweiten entwickelbaren vollständig verschiedenen Phase des Bromsilbers beginnt.

Die so sehr verschiedene Solarisierbarkeit selbst gleich empfindlicher Platten wäre dann vielleicht so zu verstehen, daß dieselben in den verschiedenen Fabriken einer verschie-

denen Behandlung unterworfen gewesen sind, durch welche dann später bei der Entwicklung zwar nicht die Bildung der ersten, wohl aber die der zweiten Phase des Bromsilberzerfalles beeinflußt wird. Hierfür spricht, wie schon oben hervorgehoben wurde, besonders der Umstand, daß in den Tabbl. I bis III die Platten *derselben* Fabrik, auch wenn sie sich durch ihre Empfindlichkeit ganz wesentlich unterscheiden, im Gebiete der Solarisation doch meist nur verhältnismäßig geringe Unterschiede aufweisen (s. besonders die beiden Platten F.W.).

Man sieht demnach, daß die in dieser Abhandlung mitgeteilten Versuche am besten durch eine Solarisationstheorie erklärt werden, welche ähnlich wie die Abneysche *zwei* voneinander wesentlich verschiedene Zerfallsstufen des Bromsilbers annimmt. Ob es sich dabei aber tatsächlich um ein Subbromid und ein Oxybromid handelt, wie Abney meint, das ist eine Frage, deren Beantwortung wohl noch nicht mit Sicherheit gegeben werden kann.

Zusammenfassung. Es ist gezeigt worden, daß photographische Bromsilberplatten verschiedener Herkunft sich selbst bei gleicher Empfindlichkeit hinsichtlich ihrer Solarisierbarkeit oft ganz außerordentlich stark unterscheiden, und daß überhaupt ein Zusammenhang zwischen Empfindlichkeit und Solarisierbarkeit, wie bisher angenommen wurde, nicht besteht. — Die Reihenfolge der Solarisierbarkeit der Platten verschiedener Herkunft ist eine andere für Röntgenstrahlen als für Lichtstrahlen und wieder eine andere beim Claydeneffekt. — Bei Anwendung verschiedener Entwickler tritt bei normaler Entwicklungsdauer der Beginn der Solarisation, d. i. die maximale Schwärzung, stets annähernd für dieselbe Belichtung ein, obwohl die absolute Größe der Schwärzung hier eine sehr verschiedene sein kann. — Es wird schließlich noch gezeigt, daß alle diese Versuchsergebnisse zugunsten einer Theorie der Solarisation sprechen, welche, ähnlich wie die Abneysche, zwei voneinander verschiedene Zerfallsstufen des Bromsilbers annimmt.

Hamburg, Physik. Staatslaboratorium, im Juli 1908.

(Eingegangen 13. Juli 1908.)

Verschiedenes Verhalten der Lumière- und der Ilford-Platte beim
Clayden-Effekt.