

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption und der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber-Gelatineemulsionen durch adsorbierte Ionen¹⁾.

Von

H. Fromherz und G. Karagunis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 10. 28.)

Inhaltsübersicht.

Anschliessend an die voranstehende Arbeit wurde die Absorption von eigens hergestellten Bromsilbergelatineemulsionen auf Spiegelglasplatten gemessen, die *Ag*-, *Br*- oder *Tl*-Ionen adsorbiert enthielten. Es wurde die spektrale photochemische Empfindlichkeit dieser Emulsionsplatten untersucht.

In der vorangehenden Arbeit²⁾ wurde die Beeinflussung der Lichtabsorption von Bromsilber durch adsorbierte Ionen an bindemittelfreien Bromsilberhydrosolen untersucht, da bei den in der photographischen Technik gebräuchlichen Bromsilbersolen in Gelatine als Dispersionsmittel (sogenannte Emulsionen) ein möglicherweise störender, optischer Einfluss der Gelatine zu befürchten war. Diese Emulsionen zeichnen sich jedoch, im Gegensatz zu den bindemittelfreien wässerigen Solen, infolge der Schutzwirkung der Gelatine durch die Konstanz der Korngrösse aus. Es war daher wünschenswert, die erhaltenen Resultate noch an diesem System zu prüfen. Hier bereitet aber die Lichtempfindlichkeit und die Erzeugung einer gleichmässigen Schichtdicke der Emulsionen erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

I. Vorbereitung der Messungen.

Die Verwendung fertiger photographischer (Bromsilber-)Platten war nicht möglich, da diese *AgCl*, *AgJ* und noch andere störende Zusätze enthalten, und da ihre dicken Emulsionsschichten eine viel zu

¹⁾ Ein kurzer Überblick über die Versuche dieser und der voranstehenden Arbeit wurde auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft zu Dresden gegeben (K. FAJANS, H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. Elektrochem. 35, 548. 1927).

²⁾ H. FROMHERZ, Z. physikal. Chem. B. 1, 324. 1928.

grosse Extinktion besitzen. Wir stellten uns daher eigens Bromsilbergelatineemulsionen her; diese wurden auf Glasplatten gegossen und Teile davon mit Lösungen von Salzen, deren Einfluss untersucht werden sollte, getränkt. Durch Vorversuche wurde die den Sektoröffnungen der Apparatur¹⁾ angepasste Konzentration und Schichtdicke, sowie die geeignete Herstellungsmethode der auf Spiegelglasplatten (15×34 cm) gegossenen Emulsion ermittelt. Die Planarität der Spiegelglasplatten kann auf 0.5 μ garantiert werden²⁾. Infolge der Lichtempfindlichkeit der Platten war damit zu rechnen, dass während oder mindestens nach jeder etwa 0.5 bis 3 Minuten dauernden Aufnahme die dem Lichtstrahl ausgesetzte Plattenstelle verschoben werden muss; eine genau definierte Schichtdicke des Gusses war also eine notwendige Bedingung.

Für die Messungen erschien es angebracht, auf eine grosse Platte die Emulsion als „Neutralkörper“ aufzugliessen, d. h. bei der Herstellung der Emulsion äquivalente Mengen Silbernitrat und Kaliumbromid zu verwenden³⁾ und zur Darstellung des Bromkörpers bzw. Silberkörpers Teile der danach zerschnittenen Platte dieses „Grundkörpers“ mit *KBr*-Lösung bzw. mit Silbersalzlösung zu tränken; dadurch wurden vergleichbare Verhältnisse geschaffen, vor allem konnten wir von vornherein mit Gleichheit der Teilchengrösse rechnen.

Zur Eliminierung der Reflexion und Absorption von Glas und Gelatine wurde bei den Messungen in den Vergleichsstrahl eine Glasplatte eingeschaltet, auf welche eine der Emulsionsplatte entsprechende Schicht von reiner Gelatinelösung gegossen war. Für die Vergleichsmessungen des *Ag*-Körpers mit dem *Br*-Körper war dies nicht nötig, aber für den angenäherten Vergleich der Extinktionskurven mit denen

¹⁾ Siehe die Beschreibung der Apparatur für die Absorptionsmessungen: H. FROMHERZ, Z. physikal. Chem. B. 1, 301. 1928. ²⁾ Anfangs wurden die Emulsionen auf zu photographischen Zwecken benutzten Glasplatten gegossen. Grosse, ganz regellose Schwankungen der Resultate, die weit ausserhalb der Fehlergrenze der Methode lagen, liessen jedoch in erster Linie auf ungleiche Ausbildung der Schichtdicke schliessen. Da die Schichtdicke der aufgegossenen und getrockneten Gelatineemulsionen etwa 20 μ betrug, musste sich ein Abweichen der Glasplatten von der Planarität um etwa 2 bis 10 μ , was bei photographischen Platten im Bereich der Möglichkeit liegt, empfindlich störend bemerkbar machen. ³⁾ Ob hierbei wirklich ein Neutralkörper erhalten wird, ist für unsere Vergleichsmessungen unwesentlich; vermutlich liegt in diesem Grundkörper wegen der grösseren Adsorbierbarkeit des Halogenions im Vergleich zum Silberion ein Bromkörper vor; vgl. auch die Versuche an *AgJ* von E. LANGE und P. W. CRANE, Z. physikal. Chem.

der bindemittelfreien Sole musste man die störende Reflexion und Absorption vom Glas möglichst eliminieren.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden die Messungen auf folgende Weise vorbereitet:

Zur Herstellung der Emulsion wurden 2-25 g Gelatine (Golddruck, Kahlbaum) in $30 \text{ cm}^3 \frac{1}{20}$ mol. KBr -Lösung zur Quellung, dann auf einer elektrischen Heizplatte durch Erwärmen auf 40° zum Schmelzen gebracht; bei dieser Temperatur wurden hierauf zu dieser Schmelze bei schwachem gelbem Licht tropfenweise aus einer Bürette 30 cm^3 einer zimmerwarmen $\frac{1}{20}$ mol. $AgNO_3$ -Lösung unter Schütteln zufließen gelassen. Die weitere Behandlung erfolgte in dunkelrotem Licht. Die kolloidale Lösung wurde in eine eisgekühlte Porzellanschale gegossen; nach 2 Stunden war die Masse zu einer Gallerte erstarrt. Sie wurde mit einem Spatel in kleine Stücke zerteilt; in einem Becherglas wurden aus diesen Stücken mit destilliertem Wasser die Salzbestandteile ausgewaschen, bis nach etwa 24 Stunden bei mehrmaligem Wasserwechsel das Waschwasser und die Emulsion mit Diphenylamin + Schwefelsäure keine Nitratreaktion mehr gab.

Um eine gleichmässige Schichtdicke für die ganze Platte zu erhalten, wurde mittels eines Nivelliergestelles und einer empfindlichen Wasserwaage, die peinlichst gesäuberte und staubfreie Spiegelglasplatte in eine genau horizontale Lage gebracht. Das Nivelliergestell bestand aus drei Stellschrauben (analog wie bei einer Analysenwaage), auf welchen eine dreieckige Glasplatte ruhte. Auf diese kam dann die für den Guss bestimmte Platte zu liegen.

Die Spiegelglasplatten wurden am Rande schräg rauh abgeschliffen; dadurch war es möglich, eine grössere Flüssigkeitsmenge auf die Platte zu bringen, was insofern von Bedeutung war, als man infolgedessen die geschmolzene Emulsion für das Giessen soweit mit Wasser verdünnen konnte, dass sie dadurch leichtflüssig wurde.

Für das Giessen einer Platte (bei rotem Licht) wurden 35 cm^3 der geschmolzenen Emulsion mit 30 cm^3 Wasser verdünnt; die 65 cm^3 der 40° warmen Lösung wurden dann aus einer vorgewärmten Pipette vorsichtig auf die genau nivellierte Spiegelglasplatte ($15 \times 34 \text{ cm}$) gegossen. Die Lösung ist so leichtflüssig, dass sich ohne weiteres eine glatte Oberfläche einstellt; erst nach etwa 15 Minuten beginnt die Masse zu erstarren. In gleicher Weise wurde die entsprechende Vergleichsplatte mit reiner Gelatinelösung hergestellt.

Die staubhaltige Luft des Laboratoriums machte es unmöglich, die gegossene Platte an der freien Luft zu trocknen. Beschleunigung des Trocknens durch Anblasen mit einem Ventilator hätte wegen der Erschütterungen die Ausbildung einer ungleichmässigen Schichtdicke zur Folge gehabt. Um rasches, gleichmässiges und staubfreies Trocknen zu erreichen, wurde deshalb sofort nach dem Giessen über das Nivelliergestell samt Platte eine grosse Halbkugel aus Glas (Durchmesser 50 cm) gestülpt und auf Watte gelagert. Die Glasglocke hatte oben eine runde Öffnung; durch sie wurde von innen nach aussen das Rohr eines „Fönapparates“ gesteckt. Dieser saugte die Luft in der Glocke an und blies sie durch das Rohr nach aussen. Vom unteren Rand der Glocke her drang durch das Wattelager gleichmässig von allen Seiten filtrierte Luft nach, wodurch eine Erschütterung des anfangs flüssigen Gusses verhindert wird. Die Platte ist in etwa 6 Stunden trocken. Unterbrechungen des Trocknungsprozesses oder Temperaturschwankungen während desselben wurden tunlichst vermieden, da sie leicht ungleiche Ausbildung der Schicht verursachten. Ein Teil der Streifen des Grundkörpers wurde 1 Minute lang in eine etwa $\frac{1}{20}$ mol. Silberperchloratlösung getaucht, $\frac{1}{2}$ Minute lang in destilliertem Wasser abgespült und wieder in der oben beschriebenen Weise getrocknet; (in konzentrierten Lösungen löst sich die Gelatine zu leicht vom Glas ab; in zu konzentrierten Lösungen von Kaliumbromid findet deutliche Trübung in der Emulsion statt). Silberperchloratlösung (hergestellt aus Ag_2CO_3 + $HClO_4$ -Lösung) wurde an Stelle von Nitrat verwendet, um die eventuell störende Nitratabsorption zu umgehen, da Perchlorat in dem in Betracht kommenden Gebiet nicht absorbiert.

II. Die Absorptionsmessungen am Silberkörper und am Bromkörper.

Um während der Messungen die lichtempfindlichen Plattenstreifen nur an den unbedingt zur Aufnahme nötigen Stellen dem Licht auszusetzen, und um sie während einer Aufnahme stetig durch den Lichtstrahl schieben zu können, musste in folgender Weise vorgegangen werden: Die gegossene Platte wurde in 15 cm lange und 3 cm breite Streifen zerschnitten. Als Behälter für sie wurde eine zweiteilige Holzkassette angefertigt, in deren oberen Teil die Emulsionsplatte, in deren unteren Teil die Vergleichsplatte eingelegt werden konnte; die Kassette wurde unmittelbar hinter der Kondensorlinse in den Strahlengang gebracht; in der Mitte des oberen und unteren Teiles der Kassettenebene befanden sich dem Durchmesser des wirksamen Strahlenbündels

(11.3×4 mm) entsprechende Öffnungen von 15×7 mm; nur dieses Gebiet war dem Licht ausgesetzt. Die Kassette war 32 cm lang, so dass die Plattenstreifen ihrer ganzen Länge nach in ihr verschiebbar waren; Dicke und Höhe der Kassette waren so bemessen, dass man diese Verschiebung leicht, aber mit guter Führung bewerkstelligen konnte. Die Kassette wurde in den Strahlengang fest eingespannt und die Streifen wurden durch einen Spalt von oben in dieselbe eingeführt (bei rotem Licht); sie konnten während der Aufnahmen mittels eines Drahtes oder eines angeklebten Fadens verschoben werden.

Da Plattenstreifen, die selbst nur kurze Zeit (20 bis 30 Sekunden) im Strahlengang der Apparatur dem Lichte ausgesetzt waren, eine deutliche Farbvertiefung aufwiesen, und zwar nicht nur in der Aufsicht, wo sie erfahrungsgemäss mit dem Auge weit eher zu erkennen

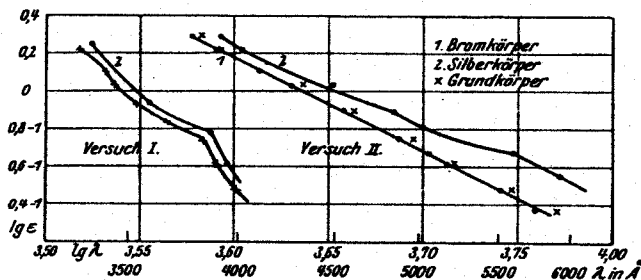


Fig. 1a.

Fig. 1b.

waren, sondern auch in der Durchsicht, wurden die Plattenstreifen während der Aufnahme so schnell verschoben (etwa 5 cm pro Minute), dass mit dem Auge, das bekanntlich empfindlicher als die photographische Platte ist, in der Durchsicht keine Veränderung der vom Licht getroffenen Stellen gegenüber den unbelichteten Stellen, in der Aufsicht nur noch eine schwache Andeutung der belichteten Stellen zu bemerken war.

Es wurden in den Versuchsreihen zur Kontrolle der Konstanz der Schichtdicke Aufnahmen mit derselben Sektoröffnung, aber verschiedenen Streifen einer Platte gemacht und ausserdem der Einfluss der Verschiebungsgeschwindigkeit auf die Extinktion untersucht.

Die Messresultate der Versuchsreihen I und II sind in den Kurven der Fig. 1a und 1b und in den zugehörigen Tabellen 1 und 2 (am Schluss der Arbeit) enthalten. Für die Kurven ist als Abszisse der Logarithmus der Wellenlänge, als Ordinate der Logarithmus der Ex-

tinktion ε ($\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J} = kcd$) aufgetragen¹⁾. In den Tabellen ist die Belichtungszeit der Aufnahmen T in Minuten oder Sekunden, die verwendeten Sektoröffnungen S in Grad angegeben.

In Versuch I wurde von einem Teil der Streifen unmittelbar ihre Extinktionskurve aufgenommen („Grundkörper“); ein anderer Teil kam erst zur Messung, nachdem er, wie oben beschrieben, mit $AgClO_4$ getränkt war (Silberkörper).

Aus den Kurven für Versuch I ist folgendes zu ersehen (Fig. 1a):

1. Die Schichtdicke ist hier in der Tat genügend gleichmässig; das beweisen sowohl der glatte Verlauf der Kurven, als auch die übereinstimmenden Werte der Kontrollaufnahmen, die stets mit der Sektoröffnung von 20° an verschiedenen Streifen und an verschiedenen Stellen der Streifen ausgeführt wurden (vgl. die λ -Werte von Tabelle 1, Nr. 2, 8, 12 und 16; Schwankung $\pm 10 \text{ \AA}$).

2. Die Extinktionskurve des Silberkörpers zeigt eine gleichmässige Erhöhung der Extinktion um $\Delta \lg \varepsilon = 0.065$; $\Delta \varepsilon = 17\%$, was einer Verschiebung der Extinktionskurve des Silberkörpers um etwa 60 \AA nach längeren Wellen gegenüber der des Grundkörpers in dem Gebiet von 3400 \AA bis 4000 \AA gleichkommt (vgl. Fig. 1a und Tabelle 1, z. B. Nr. 9 und 24: Diff. 59 \AA ; Nr. 15 und 26: Diff. 59 \AA). Die ziemlich feine Korngrösse dieser Emulsion war die Ursache, dass mit den zur Verfügung stehenden Sektoröffnungen gerade dieses Spektralgebiet der Messung zugänglich war; die dünnen Glasplatten waren hierfür noch gut lichtdurchlässig.

Man könnte jedoch wegen der Gleichmässigkeit der Erhöhung der Kurve (Parallelverschiebung) einwenden, dass diese Erhöhung auf eine Koagulation, also Kornvergrösserung zurückzuführen sei, hervorgerufen durch das Tränken des Grundkörpers mit Salzlösung, also hier $AgClO_4$ -Lösung.

Zur Begegnung dieses Einwands und zur Reproduktion der Befunde diente Versuch II mit einer neuen Emulsion. Durch etwas längeres Stehen der Emulsion bei 40° wurde erreicht, dass die

¹⁾ Wegen der Wahl des Logarithmus der Wellenlänge als Abszisse vgl. voranstehende Arbeit S. 340 und Abschn. IV. Als Ordinate wurde der Logarithmus der Extinktion, nicht der des Extinktionskoeffizienten aufgetragen, weil die Konzentration c von $AgBr$ in der Emulsion durch das Auswaschen, infolge der unkontrollierbaren Wasseraufnahme durch geringe Quellung und durch Weglösen kleiner Mengen Gelatine mit kolloidalem $AgBr$ nicht ganz genau bestimmt ist.

Emulsion grobkörniger aus fiel. Streifen des Grundkörpers wurden in $\frac{1}{20}$ mol. $AgClO_4$ - und KBr -Lösung eingetaucht. Ausserdem wurden noch Streifen mit etwa $\frac{1}{20}$ mol. $NaClO_4$ -Lösung getränkt zur Feststellung einer eventuellen Koagulation durch die Salzlösungen; denn optische Effekte analog denen der adsorbierten Ag - und Br -Ionen waren bei $NaClO_4$ nicht zu erwarten.

Aus der Tabelle 2 bzw. der Fig. 1 b geht nun hervor:

1. Tränken mit $NaClO_4$ -Lösung hat keinen Einfluss auf die Extinktionskurve des Grundkörpers; eine Koagulation dadurch findet also nicht statt (vgl. die Aufnahmen mit gleichen Sektoröffnungen: Tabelle 2, Nr. 10 und 67: Diff. der Wellenlänge 0 Å; Nr. 17 und 65: Diff. 7 Å (innerhalb der Fehlergrenze dieser Versuche)]. Tränken mit $\frac{1}{20}$ mol. KBr -Lösung bewirkt sogar, wie aus Fig. 1 b¹⁾ ersichtlich, nicht eine Zunahme, sondern eine Abnahme der Extinktion gegenüber dem Grundkörper (vgl. auch Tabelle 2, z. B. Nr. 4 und 41, $\Delta \lambda = -48$ Å; Nr. 11 und 54, $\Delta \lambda = -55$ Å). Dass schliesslich die Ag -Ionen, die ja das $AgBr$ aufladen, in der kleinen angewandten Konzentration koagulierend wirken, ist höchst unwahrscheinlich. Damit ist der obige Einwand entkräftet.

2. Wenn man die Streifen während einer Aufnahme gar nicht verschiebt, ist unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Belichtung von 20 bis 60 Sekunden die Stelle gleicher Schwärzung etwa 20 Å bis 30 Å nach längeren Wellen verschoben, gegenüber derjenigen von Streifen, die während der Aufnahme verschoben wurden, wie man aus Tabelle 2 ersieht durch Vergleich von:

Nr. 19 und 20 für den Grundkörper	
„ 25 „ 30 „ „ Ag -Körper	
„ 48 „ 54 „ „ Br - „	

Dementsprechend ist auch mit dem auf kleine Änderungen des Farbtones sehr empfindlichen Auge eine deutliche Farbvertiefung gegenüber den unbelichteten und den mit einer Geschwindigkeit von 5 cm pro Minute verschobenen Streifen zu bemerken. Da bei den in dieser Weise verschobenen Streifen in der Durchsicht mit dem Auge keine Spuren der Belichtung zu bemerken waren (siehe S. 350), darf man nach Obigem annehmen, dass hier die wahren Stellen gleicher Schwärzung mindestens auf 10 Å angenähert sind.

¹⁾ Die Kurve für den Grundkörper wurde in Fig. 1 b der Übersichtlichkeit halber nicht ausgezogen.

3. Der allgemeine Verlauf der Kurven ist ähnlich dem der Kurven von bindemittelfreien Solen (vgl. vorangehende Arbeit, Fig. 5 c).

Man sieht auch hier im Gebiet zwischen 3800 Å und etwa 4700 Å sowohl für die unveränderte Emulsion (Grundkörper), als auch für die in KBr und $AgNO_3$ gebadete, einen nahezu linearen und parallelen Verlauf der Kurven, der bei den ersten zwei sich noch ins langwelligere Gebiet erstreckt. Die Neigung zeigt hier Werte von etwa 4.5 bis 4.7, also ziemlich übereinstimmend mit den Solversuchen, so dass auch hier die Streustrahlung offenbar in erheblichem Masse an der Extinktion beteiligt ist. Obwohl wir aber auf Grund der Herstellungsweise der drei Systeme und der unter 1. besprochenen Kontrollversuche mit gleicher Teilchengrösse zu rechnen haben, überdecken sich die linearen Anteile nicht, sondern wir beobachten eine starke Abweichung der Extinktion des Silberkörpers von der des Brom- und Neutralkörpers. Man kann daraus schliessen, dass für Teilchen gleicher Grösse die Extinktion des Silberkörpers auch schon im nahen Ultraviolett grösser ist als die des Bromkörpers. Schon dadurch ist die Beeinflussung des Silberbromids durch adsorbierte Ionen erwiesen. Man findet in dem erwähnten Gebiet zwischen 3800 Å und 4700 Å die Extinktion des Silberkörpers in der Fig. 1 b um etwa 17% grösser als die des Bromkörpers [vgl. auch Tabelle 2, Nr. 23 und 42 (ungefähr dieselbe Wellenlänge) $\Delta \lg \epsilon = 0.073$; $\Delta \epsilon = 18.3\%$].

Der Unterschied zwischen dem Silber- und Bromkörper wird besonders auffallend, wenn man das sichtbare Gebiet betrachtet. Ähnlich wie bei den Solversuchen (Fig. 5 der vorangehenden Arbeit) gehen hier die im Ultraviolett parallelen Kurvenäste stark auseinander. So ist für 5000 Å (am besten aus der Fig. 1 b zu ersehen) die Extinktion des Silberkörpers um 35% grösser ($\Delta \lg \epsilon = 0.13$), als die des Bromkörpers bei 5580 Å, um etwa 58% grösser als die des Grundkörpers (vgl. Tabelle 2, Nr. 17 und 28, $\Delta \lg \epsilon = 0.200$; $\Delta \epsilon = 58\%$).

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass man diese stärkere Extinktion des Silberkörpers, auch als eine Erweiterung des Absorptionsgebietes ins langwelligere Gebiet durch adsorbierte Silberionen auffassen kann [z. B. Tabelle 2, Nr. 13 und 28 (gleiche Sektoröffnungen): Diff. 536 Å].

Man kann schliesslich noch näherungsweise die Absolutwerte der Extinktion mit den an bindemittelfreien Solen erhaltenen Werten vergleichen, wenn man nach der Formel $\lg k = \lg \epsilon - \lg c - \lg d$ aus den $\lg \epsilon$ -Werten von Versuch II die Werte von $\lg k$ berechnet; man hat

dann für $c = 1/40$ Mol/Liter (dieser Wert ist nicht genau, vgl. S. 351, Anm. 1) und entsprechend für $d = 0.069$ cm einzusetzen, da 35 cm^3 einer $1/40$ mol. Lösung auf 510 cm^2 ausgebreitet werden; das entspricht einer Schichtdicke von $\frac{35 \text{ cm}^3}{510 \text{ cm}^2} = 0.069$ cm. Man macht dabei die plausible Annahme, dass beim Eintrocknen die Extinktion der Emulsion nicht geändert wird.

Für $\lambda = 4000 \text{ \AA}$, wo beim Silberkörper der bindemittelfreien Sole bei Versuch II (Fig. 5b der vorangehenden Arbeit) $\lg k = 3.02$ ist, wird beim Silberkörper der Emulsion (Versuch II) $\lg \epsilon = 0.23$, also $\lg k = 0.23 + 1.60 [-\lg c] + 1.16 [-\lg d] = 2.99$. Die Kurven der Hydrosole und die der Emulsionen des Versuchs II dieser Arbeit sind also nicht nur in ihrer Form (wie oben besprochen), sondern auch in ihrer Absoluthöhe (wesentlich bedingt durch die Korngrösse) angenähert gleich. In Versuch I, bei welchem ja die Emulsion feinkörniger war, liegen die Kurven auch wesentlich niedriger.

Die Übereinstimmung der Resultate für wässrige Sole und Gelatineemulsionen zeigt auch, dass das Bindemittel Gelatine optisch ohne merklichen Einfluss ist.

III. Der Einfluss von Thalloionen auf die Lichtabsorption von Bromsilber.

Im Hinblick auf den von W. STEINER¹⁾ geführten Nachweis, dass auch durch Thalloionen die photochemische Empfindlichkeit des Bromsilbers nach dem langwelligen Gebiet hin erweitert wird, wurde ganz analog den obigen Versuchen auch der Einfluss von Thalloionen auf die Absorption von AgBr untersucht. Es wurden Streifen des Grundkörpers derselben Platte getränkt bei:

- | | |
|---|------------------|
| Versuch III und IV mit $1/20$ norm. Ti_2SO_4 ²⁾ | } (siehe Fig. 2) |
| und mit $1/20$ „ KBr | |
| „ V „ $1/20$ „ TiClO_4 [hergestellt aus $\text{Ti}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ | } (siehe Fig. 3) |
| „ $1/40$ „ TiClO_4 | |
| „ $1/20$ „ AgClO_4 | |
| „ $1/20$ „ KBr . | |

¹⁾ W. STEINER, Z. physikal. Chem. 125, 275. 1927. ²⁾ Reinstes Ti_2SO_4 wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. O. HÖNIGSCHMID zur Verfügung gestellt.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass auch durch die Thalloionen eine erhebliche Erhöhung der Extinktion bzw. Verschiebung des Absorptionsgebiets nach längeren Wellen hervorgerufen wird.

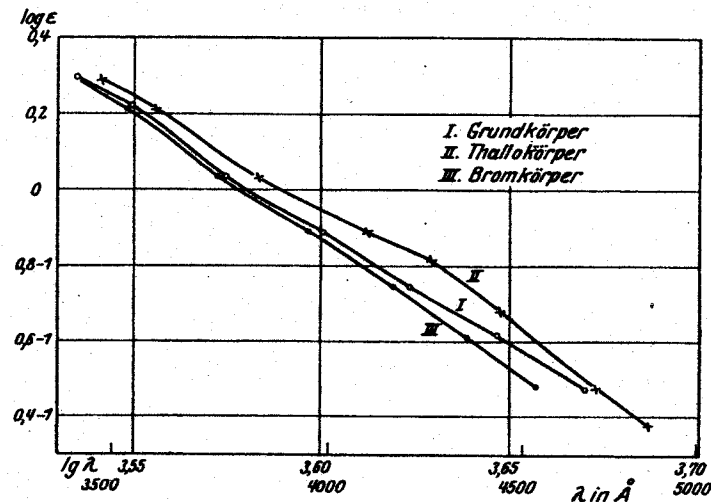


Fig. 2.

In Versuch V wurden Streifen derselben Platte teils mit AgClO_4 , teils mit $1/20$ mol. und $1/40$ mol. TiClO_4 getränkt, um die Stärke der durch Ag^+ - und Ti^+ -Ionen bewirkten Effekte vergleichen zu können;

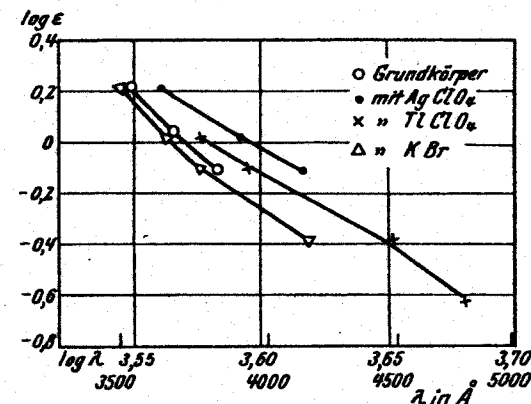


Fig. 3.

ausserdem sollte festgestellt werden, ob Konzentrationsunterschiede der Badlösung einen Einfluss haben. Ein solcher konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Z. B. ergab sich für $\lg \epsilon = 0.033$ (Sektor

= 30°) für $\frac{1}{20}$ mol. das zugehörige λ zu 3770 Å, für $\frac{1}{40}$ mol. λ zu 3774 Å (innerhalb der Fehlergrenze).

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist die Verstärkung der Extinktion durch Silberionen etwa doppelt so gross, wie die durch Thalloionen verursachte. So wird hier bei der Wellenlänge 4000 Å die Extinktion des Silberkörpers um etwa 70%, die des Thallokörpers um etwa 40% stärker als die des Bromkörpers.

IV. Über den Einfluss von adsorbierten Ionen auf die spektrale Empfindlichkeit von *AgBr*-Emulsionsplatten.

Die *AgBr*-Emulsionsplatten, welche verschiedene Ionen adsorbiert enthielten und deren Absorptionsspektren, wie oben berichtet, aufgenommen wurde, wurden auf ihre spektrale Empfindlichkeit untersucht.

Plattenstreifen, die aus einer und derselben *AgBr*-Emulsionsplatte geschnitten waren, wurden in folgenden Lösungen 1 Minute lang getaucht:

- | | |
|---|--|
| 1. $\frac{1}{20}$ norm. <i>NaOH</i> | 4. $\frac{1}{20}$ norm. <i>K₂SO₄</i> |
| 2. $\frac{1}{20}$ „ <i>Na₂SO₃</i> | 5. $\frac{1}{20}$ „ <i>KBr</i> |
| 3. $\frac{1}{20}$ „ <i>NaClO₄</i> | 6. $\frac{1}{20}$ „ <i>TlClO₄</i> |
| 7. $\frac{1}{20}$ norm. <i>AgClO₄</i> . | |

Nach dem Baden wurde $\frac{1}{2}$ Minute ausgewaschen. Wir liessen dann auf die getrockneten Plattenstreifen, die nunmehr verschiedene Ionen adsorbiert enthalten, das spektral zerlegte Licht einer Eisenbogenlampe wirken. Die Plattenstreifen wurden bei allen Versuchen 15 Minuten lang belichtet, unter genau den gleichen Bedingungen entwickelt und fixiert, und dann die Linien des Eisenbogens festgestellt, welche im roten Gebiet mit Hilfe einer Binokularlupe eben noch sichtbar waren.

Die Lichtintensität des Eisenbogens wurde möglichst konstant gehalten. Der Abstand des Bogens vom Spalt des STEINHEILSchen Spektrographen betrug 3.5 cm. Wir überzeugten uns davon, dass die kleinen Schwankungen des Eisenbogens wegen der relativ grossen Lichtmengen, die auf die Platte fielen, und der geringen Empfindlichkeit unserer ungeriffen Bromsilberemulsion keine Störung verursachten. Wir liessen das Eisenspektrum auf unbehandelte Emulsionsstreifen wirken und konnten nach Entwicklung mit alkalischem Brenzcatechinentwickler bei allen Streifen immer wieder genau die gleiche Empfindlichkeitsgrenze feststellen.

Nach diesem Vorversuch wurde das gleiche Eisenspektrum mit den Plattenstreifen aufgenommen, welche die oben aufgezählten Ionen adsorbiert enthielten. Bei allen Versuchen wurde genau die gleiche Entwicklungs- (4 Minuten) und Fixierzeit (1 Minute) mit der Stoppuhr eingehalten.

Die folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Art der empfindlichen Schicht	Empfindlichkeitsgrenze
Grundkörper <i>AgBr</i>	4531 Å
„ <i>AgBr</i> gebadet in $\frac{1}{20}$ norm. <i>NaOH</i> . .	5200 Å
„ <i>AgBr</i> „ „ $\frac{1}{20}$ „ <i>K₂SO₄</i> . .	4531 Å
„ <i>AgBr</i> „ „ $\frac{1}{20}$ „ <i>NaClO₄</i> .	4531 Å
„ <i>AgBr</i> „ „ $\frac{1}{20}$ „ <i>KBr</i> . . .	4415 Å
„ <i>AgBr</i> „ „ $\frac{1}{20}$ „ <i>TlClO₄</i> .	5217 Å
„ <i>AgBr</i> „ „ $\frac{1}{20}$ „ <i>Na₂SO₃</i> ¹⁾	5200 Å
„ <i>AgBr</i> „ „ $\frac{1}{20}$ „ <i>AgClO₄</i> .	Verschleiert

Der Vergleich ergibt, dass die *OH*-, *SO₃*- und *Tl*-Ionen adsorbiert enthaltenden Bromsilberemulsionsplatten eine Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches nach Rot aufweisen. Die *SO₄*- und *ClO₄*-Ionen lassen keinen Einfluss erkennen. Dagegen verursacht das *Br*-Ion eine deutliche Verminderung der Empfindlichkeit der Bromsilberemulsionsplatten. Die Erweiterung der Empfindlichkeit im Rot durch *Tl*-Ionen beträgt 700 Å.

Es ist bekannt, dass eine geringe Änderung des p_H des Entwicklers, sowie ein geringer Gehalt desselben an *Tl*-Ionen, seine Entwicklungsgeschwindigkeit an gereiften Platten stark ändert²⁾. Es wurde daher geprüft, ob der beobachtete Effekt durch die *OH*-, *SO₃*- und *Tl*-Ionen nicht etwa durch eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit des Entwicklers durch eben dieselben Ionen vorgetäuscht wird.

Zu dem Zweck wurde folgender Kontrollversuch angestellt: Einige Plattenstreifen wurden erst mit dem Eisenbogen genau in derselben Weise wie oben belichtet und dann erst mit den Lösungen von *NaOH*, *TlClO₄* und *Na₂SO₃* behandelt. Nach dem Trocknen wurden sie 4 Minuten entwickelt und 1 Minute im Fixierbad gehalten.

Unter diesen Bedingungen wurde das Spektralempfindlichkeitsbereich dieser Emulsionsplatten gleich der des Grundkörpers gefunden:

¹⁾ Die Linie ist schwächer als beim *KOH*-Versuch. ²⁾ EDERS Handbuch für wissenschaftliche Photographie. Bd. I. S. 254. 1926.

letzte noch wahrnehmbare Linien 4531 Å. Der Versuch zeigt deutlich, dass die Wirkung der adsorbierten Ionen tatsächlich während des Belichtungsprozesses zur Geltung kommt.

Die Versuche wurden auf Chlorsilberemulsionsplatten ausgedehnt. Die OH-Ionen lassen eine Erhöhung der Empfindlichkeit, sowie eine Erweiterung ins Rot erkennen, während die TL-Ionen ohne irgendeinen Einfluss zu sein scheinen.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von K. FAJANS, W. FRANKENBURGER und W. STEINER¹⁾ gemachten Beobachtungen über die Wirkung von adsorbierten Ionen an bindemittelfreiem Bromsilber.

Messergebnisse.

Es bedeutet:

S = die Sektoröffnung in Grad,

T = die Belichtungszeit in Minuten oder Sekunden,

$\varepsilon = \lg \frac{J_0}{J}$ = die Extinktion,

λ = die Wellenlänge in Ångström.

Tabelle 1. Zu Fig. 1a. Versuch I.

Nr.	S	T	$\lg \varepsilon$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
Grundkörper.						
1	+	3 Sek.	—	—	—	+ = Kontrollaufnahme
2	20	1 Min.	0.099	3402	3.5317	Alle Aufnahmen mit Verschiebung
3	1	4 "	0.408	—	—	Mislungen
4	8	2 "	0.218	3298	3.5182	
5	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
6	+	3 "	—	—	—	
7	30	1 Min.	0.033	3445	3.5372	
8	20	1 "	0.099	3406	3.5322	
9	50	30 Sek.	0.933-1	3534	3.5483	
10	70	30 "	0.852-1	3667	3.5643	
11	100	30 "	0.745-1	3836	3.5839	
12	20	1 Min.	0.099	3415	3.5334	
13	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
14	+	3 "	—	—	—	
15	140	30 "	0.613-1	3893	3.5903	
16	20	1 Min.	0.099	3392	3.5305	
17	180	30 Sek.	0.479-1	3990	3.6010	
18	+	3 "	—	—	—	

¹⁾ Wegen Literaturangaben vgl. die eingangs zitierte Arbeit von H. FROMHERZ.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	$\lg \varepsilon$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
Ag-Körper.						
19	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
20	6	2 Min.	0.250	(3342)	3.5240	Schicht zeigt kleine Inhomogenität
21	20	1 "	0.099	(3384)	3.5294	
22	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel
23	+	3 "	—	—	—	
24	50	30 "	0.933-1	3593	3.5555	
25	90	30 "	0.780-1	3860	3.5866	
26	140	30 "	0.613-1	3952	3.5968	
27	20	1 Min.	0.099	3401	3.5316	
28	+	3 Sek.	—	—	—	

Tabelle 2. Zu Fig. 1b. Versuch 2.

Nr.	S	T	$\lg \varepsilon$	λ	$\lg \lambda$	Bemerkungen
Grundkörper.						
1	+	3 Sek.	—	—	—	+ = Kontrollaufnahme
2	20	1 Min.	0.099	4110	3.6138	
3	4	4 "	0.291	—	—	Mislungen
4	4	4 "	0.291	3834	3.5836	
5	8	2 "	0.218	3917	3.5929	
6	30	1 "	0.033	4337	3.6372	
7	20	1 "	0.099	—	—	Mislungen
8	+	3 Sek.	—	—	—	
9	+	3 "	—	—	—	Streifenwechsel
10	60	30 "	0.891-1	4603	3.6630	
11	100	30 "	0.745-1	4947	3.6943	
12	20	1 Min.	0.999	4118	3.6147	
13	120	30 Sek.	0.679-1	5050	3.7033	
14	140	30 "	0.613-1	(5140)	3.7109	Bogen schlecht
15	+	3 "	—	—	—	
16	+	3 "	—	—	—	Streifenwechsel
17	180	20 "	0.479-1	5576	3.7463	
18	208	20 "	0.377-1	etwa 5900	3.7708	
19	20	1 Min.	0.099	4110	3.6138	
20	20	1 "	0.099	4135	3.6165	Ohne Verschiebung
21	+	3 Sek.	—	—	—	
Silberkörper.						
22	+	3 Sek.	—	—	—	
23	4	4 Min.	0.291	3913	3.5915	
24	8	2 "	0.218	4017	3.6059	
25	30	1 "	0.033	4388	3.6423	
26	60	30 Sek.	0.891-1	4739	3.6757	Streifenwechsel
27	80	30 "	0.815-1	5006	3.6995	
28	120	30 "	0.679-1	5586	3.7471	
29	160	30 "	0.547-1	etwa 5914	3.7719	
30	30	30 "	0.033	4420	3.6454	Ohne Verschiebung
31	+	3 "	—	—	—	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr.	S	T	lg ϵ	λ	lg λ	Bemerkungen
Silberkörper.						
32	+	3 Sek.	—	—	—	Streifenwechsel Misslungen
33	208	20 "	0.377—1	—	—	
34	120	30 "	0.679—1	5150	3.7118	Streifenwechsel
35	+	3 "	—	—	—	
36	+	3 "	—	—	—	
37	30	50 "	0.033	4383	3.6418	
38	+	3 "	—	—	—	
Bromkörper.						
39	+	3 Sek.	—	—	—	Ohne Verschiebung
40	+	3 "	—	—	—	
41	4	3.5 Min	0.291	3786	3.5782	
42	8	2 Min.	0.218	3906	3.5917	
43	30	1 "	0.033	4276	3.6310	
44	30	1 "	0.033	4271	3.6305	
45	+	3 Sek.	—	—	—	
46	+	3 "	—	—	—	
47	60	30 "	0.891—1	4550	3.6580	
48	100	30 "	0.745—1	4871	3.6876	
49	+	3 "	—	—	3.7136	Streifenwechsel
50	+	3 "	—	—	3.7404	
51	140	30 "	0.613—1	5171	3.7589	
52	180	20 "	0.479—1	5500	3.6895	
53	208	30 "	0.377—1	etwa 5740	—	
54	100	20 "	0.745—1	4892	—	Ohne Verschiebung
Grundkörper mit NaClO_4 getränkt.						
55	+	3 Sek.	—	—	—	Mislungen Schicht nicht gleichmäßig
56	+	3 "	—	—	—	
57	4	4 Min.	0.291	—	—	
58	8	2 "	0.218	(4046)	3.6070	
59	30	1 "	0.033	(4461)	3.6494	
60	60	30 Sek.	0.891—1	—	—	
61	100	30 "	0.745—1	—	—	
62	+	3 "	—	—	—	
63	+	3 "	—	—	—	
64	140	30 "	0.613—1	5200	3.7160	
65	180	20 "	0.479—1	5569	3.7458	Streifenwechsel
66	208	20 "	0.377—1	—	—	
67	60	30 "	0.891—1	4603	3.6630	
68	+	3 "	—	—	—	

Zusammenfassung.

1. Absorptionsmessungen an auf Spiegelglasplatten gegossenen Gelatineemulsionen von Bromsilber, die mit AgClO_4 -Lösung bzw. mit KBr -Lösung getränkt waren und deshalb adsorbierte Ag - bzw. Br -Ionen enthielten, zeigten bei ähnlichem Verlauf der Extinktionskurven wie bei den Versuchen an Hydrosolen, ebenfalls eine Verstärkung der

Extinktion des Silberkörpers gegenüber der des Bromkörpers, die etwa 17% im nahen Ultraviolett und Blau beträgt und bis auf etwa 60% bis 70% im Gelbrot ansteigt und daselbst einer Erweiterung des Absorptionsbereichs bis zu 500 Å nach längeren Wellen gleichkommt.

2. Analoge Messungen am Thallokörper zeigten, dass die an Silberbromid adsorbierten Thalloionen eine Wirkung haben, welche derjenigen der Silberionen ähnlich, aber unter vergleichbaren Bedingungen etwa halb so gross ist.

3. Es wurde die spektrale, photochemische Empfindlichkeit der in verschiedenen Lösungen gebadeten und deshalb verschiedene adsorbierte Ionen enthaltenden Emulsionsplatten untersucht. Die Resultate stehen im Einklang mit den entsprechenden Beobachtungen an bindemittelfreiem Bromsilber und mit den Absorptionsmessungen.

Bei der Durchführung der vorliegenden Untersuchung hatten wir uns der dauernden Förderung durch Herrn Prof. Dr. K. FAJANS zu erfreuen. Wir gestatten uns, dafür unseren ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner wurde die Arbeit in dankenswerter Weise von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und von der I. G. Farbenindustrie A. G., Abt. Agfa, durch Überlassung wertvollen Plattenmaterials unterstützt.

München, Chemisches Laboratorium der Bayer. Akademie der Wiss.
Physikal.-chem. Abteilung.