

## Werk

**Titel:** Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie

**Autor:** POHL, R.W.

**Jahr:** 1937

**PURL:** [https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223\\_1937\\_0018|log15](https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?251726223_1937_0018|log15)

## Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)  
SUB Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen

✉ [info@digizeitschriften.de](mailto:info@digizeitschriften.de)

# Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie.

Von

R. W. Pohl.

In der Herstellung photographischer Platten und Filme sind in den beiden letzten Jahrzehnten große Fortschritte erzielt worden. Man hat die Empfindlichkeit der Emulsionen erheblich gesteigert, man kann heute gut mit rotem und mit ultrarotem Licht photographieren und der Farbfilm ist längst über das Versuchsstadium hinaus gelangt. Alle diese Leistungen verdankt man der Industrie und der Arbeit ihrer Laboratorien. Angesichts dieser jedem Laien bekannten Fortschritte sollte man glauben, daß über die Grundlage der Photographie vollständige Klarheit herrscht. Das ist aber keineswegs der Fall. Man liest zwar in jedem Schulbuch, die Photographie beruhe auf der Tatsache, daß die Halogensalze des Silbers, insbesondere AgBr durch Licht zersetzt werden. Aber diese Behauptung ist heute zum mindesten sehr zweifelhaft. Man verwechselt hier die Silbersalze mit dem komplizierten System der photographischen Emulsionen. Diese enthalten winzige, fein verteilte Silbersalzkristalle in einem organischen Bindemittel eingebettet und dessen Zusätze sind für die Eigenschaften des Filmes oder der Platte von ausschlaggebender Bedeutung. Die Lichtempfindlichkeit eines reinen AgBr-Kristalles für sich allein hat noch niemand beobachten können. Alle Angaben über die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze betreffen Fälle, in denen zum mindesten die Oberfläche der Kristalle nicht frei von fremden Molekülen war. — Wir haben in den letzten Jahren experimentelle Hilfsmittel kennengelernt, die diese grundsätzliche Frage nach der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze anzugreifen erlauben. Darüber soll kurz berichtet werden.

Das Absorptionsspektrum des AgBr erstreckt sich bis ins sichtbare Spektralgebiet herein. Man schreibt die hier auftretende Lichtabsorption einem Übergang des Elektrons vom negativen Bromion zum positiven Silberion zu. Durch solche Übergänge sollen als erstes photochemisches Reaktionsprodukt neutrale Silberatome entstehen, die dann in sekundären Vorgängen zur Bildung chemisch

entwicklungsfähiger Silberkeime führen. — Die entsprechenden Überlegungen kann man statt für die Silber- auch für die Alkalihalogenide anstellen, z. B. für KBr. Die Lichtabsorption dieses Salzes erstreckt sich zwar nicht bis ins sichtbare Spektralgebiet, wohl aber in das noch bequem zugängliche Ultraviolett. Diese Alkalisalze lassen sich chemisch sehr rein in Form großer klarer, durchsichtiger Einkristalle herstellen, und damit erreicht man einen wesentlichen Vorteil. Man kann das primäre photochemische Reaktionsprodukt, das dem latenten Bild der Platte entspricht, in Kristallen hinreichender Dicke ohne weiteres sehen. Ein KBr-Kristall z. B. von einigen cm Dicke wird deutlich blau gefärbt, ohne daß man von den normalen Belichtungsbedingungen einer hochempfindlichen photographischen Platte abzuweichen braucht. (D. h. man hat in beiden Fällen nur rund  $10^{14}$  Lichtquanten im  $\text{cm}^3$  des durchstrahlten Salzes zur Absorption zu bringen.)

Die eben genannte Blaufärbung entsteht durch neutrale Kaliumatome, die sich unter Einwirkung des Lichtes bilden und mit der Gitterumgebung eine lose Adsorptionsbildung eingehen. Man nennt derartige Alkaliatome kurz „Farbzentren“. Man kann also in KBr-Kristallen — wir wollen bei diesem, dem AgBr entsprechenden Beispiel bleiben — die primäre, in den dünnen photographischen Emulsionen unsichtbare oder latente Lichtwirkung direkt optisch nachweisen. Man ist jetzt nicht mehr auf das Hilfsmittel der chemischen Entwicklung angewiesen, man braucht nicht nachträglich die primär vom Licht abgeschiedenen Silbermengen durch chemische Anlagerung weiteren Silbers um viele Zehnerpotenzen zu vergrößern.

Das Absorptionsspektrum der Farbzentren, also der vom Licht geschaffenen, lose gebundenen, neutralen Kaliumatome ist vom ultravioletten Absorptionsgebiet des KBr selbst durch einen weiten absorptionsfreien Spektralbereich getrennt. Infolgedessen bietet die optische Bestimmung der Zahl der Farbzentren aus der Größe der optischen Absorption keine Schwierigkeiten. Man kann jedoch diese optische Untersuchung der latenten Lichtwirkung an Empfindlichkeit noch durch ein zweites physikalisches Verfahren übertreffen. Man kann durch Absorption sichtbaren Lichtes aus den Farbzentren Elektronen ablösen und mit ihnen im Kristall einen lichtelektrischen Strom erzeugen. So kann man die latente Lichtwirkung selbst dann noch nachweisen, wenn sie auch in einem Kristall von ca. 1 cm Dicke keine dem Auge noch erkennbare Farbzentrenbildung zeigt.

Die Alkalisalze liefern uns also in großen Einkristallen Modellversuche für das, was in den winzigen Bromsilberkristallen einer photographischen Emulsion vor sich gehen kann. Diese Modellversuche lassen sich mit sehr empfindlichen Physikalischen Methoden ausführen, frei vom komplizierten Hilfsmittel der chemischen Entwicklung. — Diese Modellversuche haben nun zu einigen bemerkenswerten Ergebnissen geführt:

1. Je reiner die Kristalle, desto geringer ist ihre photochemische Empfindlichkeit, d. h. desto kleiner die Menge der K-Atome, die man mit Lichtabsorption im Ultravioletten erzeugen kann.

2. Die im Ultravioletten brauchbare Lichtabsorption ist in allen Fällen so klein, daß sie nicht unbedingt dem reinen KBr zugeschrieben werden muß. Sie kann vielmehr ebenso gut von den unvermeidlichen Fremdmolekülen (Konzentration ca.  $1:10^6$ ) herrühren.

3. Zu den Fremdmolekülen, deren völlige Ausschaltung auch bei großen Bemühungen um die Herstellung „reiner“ Kristalle nicht gelingt, gehören z. B. KH und  $K_2O$ .

4. Fügt man diese Moleküle den KBr-Kristallen absichtlich zu, in Konzentrationen von etwa  $10^{-4}$  abwärts, so bekommt man Kristalle von hervorragender Lichtempfindlichkeit, die Kristalle sind weitgehend sensibilisiert worden. Auch ist die Lichtabsorption dieser wirksamen Zusätze vollständig definiert, beide haben eine einheitliche, gut bekannte Absorptionsbande. Diese liegt gerade in dem Spektralgebiet, das man bei angeblich reinen Kristallen für photochemische Untersuchungen anwenden muß. Die dort in „reinen“ Kristallen benutzte Lichtabsorption kann also sehr leicht von spurenweisen Resten von HK,  $K_2O$  und vielen anderen noch unbekanntem Fremdmolekülen herrühren, die im KBr-Kristall eingebaut sind.

5. Nach diesen optisch und elektrisch ausgeführten Modellversuchen ist es mehr als zweifelhaft, ob ein reiner KBr-Kristall überhaupt photochemisch verändert werden kann. Der oben erwähnte Elektronenübergang vom Halogenanion zum Metallkation wird wohl stattfinden, aber sofort unter Energiezerstreuung wieder rückgängig gemacht werden.

Diese Ergebnisse der Modellversuche an KBr- und den übrigen Alkalihalogeniden sind jetzt sinngemäß auf AgBr usw. zu übertragen. Das würde besagen: Reine AgBr-Kristalle werden überhaupt durch das Licht nicht photochemisch verändert. Unerlässlich ist die Anwesenheit fremder, im einzelnen noch unbekannter Mole-

küle. Am wirksamsten wären diese wie in den Alkalihalogenidkristallen unter Mischkristallbildung einzubauen. Aber es kann schon vollauf eine Adsorption fremder Moleküle genügen, sei es an der Oberfläche der Kristalle oder an inneren Spalten und Fehlerstellen. Man weiß seit langem, daß AgBr-Einkristalle selbst im Sonnenlicht nur oberflächlich zersetzt werden, und daß die photochemische Empfindlichkeit steigt, wenn man das Kristallgefüge durch mechanische Beanspruchungen stört. Jede äußere und innere Oberfläche ermöglicht die Ausbildung von Adsorptionsverbindungen und in hervorragendem Maße ist das bei den Mikrokristallen in den photographischen Emulsionen der Fall. Wahrscheinlich ist also das AgBr in der photographischen Emulsion nur das Rohmaterial oder die Grundsubstanz, auf der im technischen „Reifungsprozeß“ durch sekundäre Adsorptions- und Reaktionsprozesse chemische Inhomogenitäten entstehen und damit instabile und photochemisch empfindliche Moleküle. Ein homogener AgBr-Einkristall wird in seinem Innern wohl schwerlich durch Licht verändert werden können. Chemische Inhomogenitäten scheinen für die Lichtempfindlichkeit unerlässlich zu sein. — Die Fortsetzung der oben beschriebenen Modellversuche wird hoffentlich die hier dargelegten und in Fachkreisen oft diskutierten Fragen zur Entscheidung bringen.

---