Sonderdruck¹ aus

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie Band 59 · 1965 · Heft l-4

J O H A N N A M B R O S I U S B A R T H \cdot VERLAG \cdot LEIPZIG Printed in Germany

DK 771.534.53:771.534.533

Analytische Darstellung der Schwärzungskurve unter Berücksichtigung des Schwarzschild-Effekts²

Von Ewald Gerth

Pädagogische Hochschule Potsdam, Institut für Physik, Abteilung Isotopentechnik Mit 6 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. E. Lau in Dankbarkeit und Hochachtung gewidmet

1. Einleitung

Der älteste bekannte Versuch einer analytischen Darstellung der photographischen Schwärzungskurve auf der Grundlage der Poisson-Verteilung von entwicklungsfähigen Silberbromidkörnern stammt von Svedberg [21] aus dem Jahre 1922. Hier war aber noch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Belichtung und der Art bzw. Menge der Entwicklungskeime gegeben. Toy [22] und später Silberstein [19] griffen diese Ideen auf und fanden, daß der Anstieg der Kurven durch die Zellenbesetzungszahl der Poisson-Verteilung bestimmt wird.

SILBERSTEIN und TRIVELLI [20] suchten die Bildung von Entwicklungskeimen auf die Wirksamkeit einzelner Lichtquanten zurückzuführen. Allerdings ergaben sich für Kurvenanstiege, die der Realität entsprechen würden, sehr kleine Zellenbesetzungszahlen, so daß bei "weichen" Emulsionen mitunter schon ein auf das Silberbromidkorn fallendes Lichtquant hinreichend für die Reduktion des ganzen Korns wäre. Es wurde versucht, durch Einführung einer Korngrößenverteilung, die nach Experimenten von Trivelli [23] wegen der Proportionalität der Empfindlichkeit zum Kornvolumen einer Empfindlichkeitsverteilung entspricht, eine Abflachung der Kurven zu erreichen [15, 16, 24]. Die Kurve wird auch verflacht, wenn gemäß diesem theoretischen Ansatz nur ein Teil eines eingestrahlten Lichtquants zur Wirkung kommt [19]. Indessen ist aber bekannt, daß zur Erzeugung ein es Entwicklungs keim es das Korn von mindestens etwa 100 Lichtquanten getroffen werden muß [12]. CANDLER [3] bemühte sich in einer Reihe von Arbeiten, die Zellenbesetzungszahl des Poisson-Gesetzes in einen physikalisch besser begründeten Zusammenhang mit der Belichtung zu bringen. Die Schwierigkeiten einer harmonischen Einfügung des Schwarzschild-Effektes in diese Darstellung sind aber auch an Hand der erwähnten Arbeiten von CANDLER nicht unbeträchtlich.

¹Scanned from an original reprint of the article by the author in 2008.

²Abstract: www.ewald-gerth.de/16abs.pdf - attached at the end of this article (page 17)

Für die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Darstellung der Schwärzungskurve ist nicht die Zahl der auf das Silberbromidkorn fallenden Lichtquanten maßgebend, sondern der statistische n Gesetzen unterliegende stufenartige Aufbau von Entwicklungskeimen, deren durchschnittliche Menge eine Funktion des SCHWARZSCHILD-Produktes $E \cdot t^p$ ist³. Hiermit schließt die Darstellung unmittelbar an die experimentellen Erfahrungen an und ist auch für praktische Berechnungen zu verwenden.

2. Theoretische Konzeption zur Deutung des Schwarzschild-Effektes

Die folgenden theoretischen Betrachtungen gehen von der Annahme aus, daß der Schwarzschild-Effekt (auch als Zeiteffekt bzw. Abweichung vom Reziprozitätsgesetz bezeichnet) auf die Absättigung der einzelnen Stufen zurückzuführen sei, die bei der Bildung eines entwicklungsfähigen Keimes von mindestens 4 Elementarbestandteilen (Atomen oder Elementarzellen des Kristallgitters) durchlaufen werden. Dies entspricht der Hypothese der Subkeime und Vollkeime von Burton und Berg [2].

Der Keimaufbau vollzieht sich über eine Kette von Gleichgewichtsreaktionen, deren Hinreaktionen durch die lichtelektrische Elektronenkonzentration und deren Rückreaktionen durch den unmittelbar auf die schon gebildeten Keime wirkenden Photoeffekt sowie durch thermischen und chemischen Zerfall bestimmt werden.

Die mathematische Behandlung dieses Problems führt auf ein System von Differentialgleichungen, das analog zu den Differentialgleichungen chemischer Gleichgewichtsreaktionen gelöst werden kann. Als Spezialfall ist hierin formal auch das Differentialgleichungssystem radioaktiver Zerfallsreihen enthalten.

Die Lösung des Gleichungssystems ergibt einen Überblick über das Reziprozitätsverhalten im gesamten Belichtungsgebiet. Für extrem kurze Belichtungszeiten und hohe Intensitäten gilt das Reziprozitätsgesetz mit dem Schwarzschild-Exponenten p=1. Sodann schließt sich in Richtung größerer Belichtungszeiten das Gebiet des sog. "inversen Schwarzschild-Effektes" mit $1 an. Nach Durchlaufen des Belichtungsoptimums (Maximum der Funktion <math>S=f(E\cdot t)$ und damit Belichtung mit dem größten Wirkungsgrad) mit p=1 beginnt das Gebiet des normalen Schwarzschild-Effektes mit p<1. Bei extrem langen Belichtungszeiten und kleinen Intensitäten tritt in zunehmendem Maße Sättigung der einzelnen Keimordnungsstufen ein, so daß die Äquidensite der lgt-lgE-Schwärzungsfläche [13] mit dem Grenzwert p=0 für $t\to\infty$ in eine Parallele zur Abszisse einmündet.

Eine Unterscheidung von Innenkeimen und Kornoberflächenkeimen ist zur Beschreibung des Schwarzschild-Effektes nicht unbedingt erforderlich, da der Effekt sowohl bei Oberflächenkeim- als auch bei Innenkeimentwicklung auftritt. Die "Kaskadentheorie", wie die hier vorgelegte Konzeption auf der Grundlage eines statistischen Gesetzen unterliegenden kaskadenartigen Keimaufbaues im folgenden kurz genannt werden soll, ist aber auch auf unterschiedlich wirksame Kristallbereiche des Silberbromidkorns anwendbar.

³Nach [25] hat E die Dimension einer Intensität (Beleuchtungsstärke) und ist nicht zu verwechseln mit der Energie (z. B. $E = h\nu$).

Die Doppelbelichtung läßt sich nach der Kaskadentheorie so berechnen, daß die Endbedingungen der Erstbelichtung (Verteilung der Keime auf die einzelnen Stufen der Kaskade) als Anfangsbedingungen der Zweitbelichtung eingesetzt werden. Sind beide Belichtungen sehr unterschiedlich, so wird bei der Zweitbelichtung wieder ein Gleichgewichtszustand angestrebt, der sich sogar in einem Abbau von Keimen (Clayden-Effekt, Herschel-Effekt, Villard-Effekt u. a.) äußern kann.

Über die mathematische Behandlung des Differentialgleichungssystems soll in weiteren Arbeiten⁴ des Verfassers berichtet werden. Im vorliegenden Aufsatz soll zunächst auf der Grundlage der Kaskadentheorie eine einfache und plausible Erklärung des Schwarzschild-Effektes ohne größeren mathematischen Aufwand gegeben werden.

2.1 Die Elektronenkonzentration im Kristallgitter

Gemäß der quantitativen Formulierung des photoelektrischen Effektes ist die Zahl der in einem Körper bei gegebener Temperatur in der Zeiteinheit freigesetzten Photoelektronen \dot{N}_p der Lichtintensität E (Beleuchtungsstärke nach [25]) proportional. Bei fortgesetzter Belichtung findet der anfänglich (quasi-)lineare Anstieg der Elektronenkonzentration N (Anzahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit des Kristalls) allmählich einen Abschluß infolge des Verlustes an Leitfähigkeitselektronen durch Einfang in Fallen und Rekombination mit Defektelektronen (Bromatome nach Gurney und Mott [8, 7]). Hierbei ist der Elektronenverlust durch Fallen der jeweils vorhandenen Elektronenkonzentration direkt proportional, wogegen der Elektronenverlust durch Rekombination dem Quadrat der Elektronenkonzentration proportional ist, da das Verschwinden eines Elektrons auch gleichzeitig das Verschwinden des Defektelektronenpartners bedingt.

Der zeitliche Verlauf der Elektronenkonzentration N im Kristallgitter bei plötzlich einsetzender und sodann konstant bleibender Intensität der Belichtung (Rechteckkurve) läßt sich somit aus folgender Differentialgleichung⁵ errechnen:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \dot{N}_p - \alpha N - \beta N^2 \qquad (\dot{N}_p = \mathrm{const})$$
 (1)

 α und β sind Konstanten, die von der Zahl der Fallen und der Ladungsträgerbeweglichkeit abhängen. Die Lösung der Differentialgleichung (1) ergibt sich mit der Anfangselektronenkonzentration N_0 zu

$$N = A \tanh\left(A\beta t + \operatorname{ar} \tanh\frac{N_0 + \frac{\alpha}{2\beta}}{A}\right) - \frac{\alpha}{2\beta},\tag{2}$$

worin

$$A = \sqrt{\frac{\alpha^2}{4\beta^2} + \frac{\dot{N}_p}{\beta}}$$
 ist. (2a)

Aus Gl. (2) erhält man für $t \to \infty$ die Elektronensättigungskonzentration

$$N_{\infty} = \frac{\alpha}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta \dot{N}_p}{\alpha^2}} - 1 \right). \tag{3}$$

⁴Folgearbeiten: www.ewald-gerth.de/43.pdf und www.ewald-gerth.de/36.pdf

⁵Sämtliche Formelherleitungen sind im Anhang der Originalveröffentlichung (S. 14-17) enthalten.

Aus Gl. (3) folgt für kleine Intensitäten

$$N_{\infty} = \frac{\dot{N}_p}{\alpha} \quad \text{mit} \quad 0 < \frac{4\beta \dot{N}_p}{\alpha^2} \ll 1$$
 (4)

und für große Intensitäten

$$N_{\infty} = \sqrt{\frac{\dot{N}_p}{\beta}} \quad \text{mit} \quad \frac{4\beta \dot{N}_p}{\alpha^2} \gg 1.$$
 (5)

2.2 Vereinfachte mathematische Behandlung der Kaskadentheorie⁶

Gemäß den Vorstellungen der hier dargelegten "Kaskadentheorie" erlangt ein Keim erst von einer bestimmten Stufe (Ordnung) an Entwicklungsfähigkeit. Für einen Keim n-ter Ordnung, zu dessen Entstehung n elementare Aufbaustufen notwendig sind, wirkt, falls noch in keiner Stufe Absättigung erreicht ist, die Elektronenkonzentration N und die Zeit t nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung n-mal ein. Gleiche Mengen an entwicklungsfähigen Keimen und somit gleiche photographische Wirkungen werden demnach erzielt bei

$$N^n t^n = \text{const.} (6)$$

Ist die Elektronenkonzentration der Lichtintensität proportional, was für kleine Intensitäten nach Gl. (4) zutrifft, so folgt aus (6) das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz

$$E \cdot t = \text{const.}$$
 (7)

Bei einer veränderlichen Elektronenkonzentration wird, analog zu den Überlegungen, die zur Aufstellung von Gl. (6) führten, die photographische Wirksamkeit der Belichtung durch das Zeitintegral der Elektronenkonzentration bestimmt. Somit ergibt sich für kurze Belichtungszeiten aus dem anfänglich linearen Anstieg der tanh-Funktion Gl. (2) mit

$$N = \dot{N}_p t = cEt$$
 (c: Proportionalitätskonstante) (8)

$$\int_{0}^{t} N dt = cE \int_{0}^{t} N dt = \frac{c}{2} E t^{2}.$$
 (9)

⁶Anmerkung des Verfassers im Jahre 2008: Der Begriff "Kaskade" wurde bei der Erstfassung des Manuskriptes in Anlehnung an die Vorstellung eines über mehrere Stufen sich ergießenden Wasserfalles eingeführt. In späteren Arbeiten des Verfassers wurde hierfür der besser spezialisierte Begriff "Keimstufenfolge" der kinetischen Reaktionskette des stufenweisen, sukzessiven Aufbaus der Entwicklungskeime verwendet.

Aus Gl. (9) entnimmt man einen Schwarzschild-Exponenten von p=2. Dieser Wert kennzeichnet die obere Grenze des Schwarzschild-Exponenten, die in der Praxis (soweit dem Verfasser bekannt) niemals ganz erreicht wird. In Gl. (9) wurde die "Belichtungsnachwirkung" nicht berücksichtigt. Darunter ist die photographische Wirkung der abklingenden Elektronenkonzentration nach Aufhören der Belichtung zu verstehen. Bei sehr kurzen Belichtungszeiten wird die photographische Wirkung fast ausschließlich durch die "Belichtungsnachwirkung" bestimmt. Nimmt man der Einfachheit halber eine lineare Abnahme der Elektronenkonzentration N in deren Abklingperiode an, so gilt mit Gl. (8)

$$N = -kt_{BN} + cEt \qquad (k = const). \tag{10}$$

cEt [s. Gl. (8)] ist der Anfangswert der Elektronenkonzentration in der Periode der Belichtungsnachwirkung, der durch die Daten der Hauptbelichtung gegeben ist und bei der Integration über die Zeit der Belichtungsnachwirkung $t_{\rm BN}$ als Konstante zu betrachten ist.

Die Integration über die Elektronenkonzentration N bis zum Zeitpunkt $t_{\rm BN_0}=\frac{\rm c}{\rm k}Et$ des Verschwindens derselben ergibt

$$\int_{0}^{t_{\rm BN_0}} N \mathrm{d}t_{\rm BN} = \frac{\mathrm{c}^2}{2\mathrm{k}} E^2 t^2, \tag{11}$$

d. h., hierfür ist das Reziprozitätsgesetz erfüllt.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch, wenn man in Gl. (2), ausgehend von einer Anfangselektronenkonzentration N_0 , $\dot{N}_p = 0$ setzt und das Integral

$$\int_{0}^{\infty} N dt$$

berechnet.

Bei kurzen und sehr kurzen Belichtungszeiten tritt der Abbau von Keimen gegenüber dem Aufbau von Keimen nicht in Erscheinung. Ist aber die erste Keimstufe infolge der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Hin- und Rückreaktion bereits abgesättigt (Bereich der Normalbelichtung), so wird die Ordnung der Zeit gegenüber Gl. (6) um eine Stufe erniedrigt, und man erhält aus

$$N^n t^{n-1} = \text{const} \tag{12}$$

mit $1-\frac{1}{n}=p$ für niedrige Intensitäten mit $N\sim E$ nach Gl. (4) die Schwarzschild-Formel

$$Et^p = const (13)$$

mit bzw. mit $\frac{n}{n-1}=q$ die andere Version dieser Beziehung

$$E^q t = const. (14)$$

Bei höheren Lichtintensitäten ist die Elektronenkonzentration im Kristallgitter nach Gl. (5) der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional [11].

6

Aus

$$E^{\frac{n}{2}}t^{n-1} = \text{const} \tag{15}$$

folgt gemäß Gl. (13) $p = 2(1 - \frac{1}{n})$.

Setzt man die Schwarzschild-Formel Gl. (13) mit variablem p für alle Belichtungsbereiche als gültig an, so geht im Normalbelichtungsbereich ein für geringe Intensitäten gültiger Schwarzschild-Exponent von etwa p=0.75 (normaler Schwarzschild-Effekt) in Richtung höherer Intensitäten in p=1.5 über (inverser Schwarzschild-Effekt). Nach Gl. (9) ist der größtmögliche Wert für den Schwarzschild-Exponenten im Bereich hoher Intensitäten p=2. Gl. (9) bezüglich seiner Entstehung grundsätzlich von Gl. (15) zu unterscheiden. In Richtung kleinerwerdender Belichtungszeiten erfolgt ein stetiger Übergang der Schwärzungsfunktion S=f(E,t), wobei die Formulierungen durch Gl. (9) bzw. (15) als Grenzfälle zu betrachten sind und stets $1 \le p < 2$ bleibt. Führt man in Gl. (12) Gl. (3) mit

$$\frac{4\beta \dot{N}_p}{\alpha^2} = aE \tag{16}$$

ein, so erhält man eine Beziehung

$$(\sqrt{1+aE} - 1)t^{1-\frac{1}{n}} = \text{const},$$
 (17)

die das Reziprozitätsverhalten der photographischen Schicht im gesamten Normalbelichtungsbereich beschreibt. Vor allem wird durch Gl. (17) das Übergangsgebiet vom normalen zum inversen Schwarzschild-Effekt erfaßt. Die Schwarzschild-Formel (13) mit p= const ist hierin als Sonderfall enthalten. Die Konstante a ist ausschließlich von den Kristalleigenschaften (Struktur und Dispersion der Fallen, Elektronen- und Ionenbeweglichkeit u. a.) abhängig.

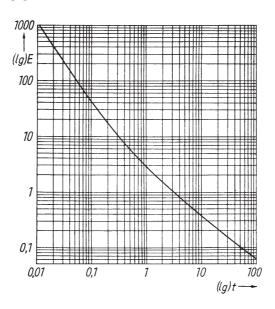


Abb. 1. Verlauf einer Äquidensite der lgt-lgE-Schwärzungsfläche unter Zugrundelegung der Beziehung Gl. (17). Durch die Schreibweise $\lg E$ wird verdeutlicht, daß es sich um logarithmische Koordinaten handelt, in deren Teilung die numeri eingetragen sind.

Setzt man voraus, daß die Schwärzung eine eindeutige Funktion der Menge der entwicklungsfähigen Keime sei, so wird Gl. (17) durch eine Äquidensitenschar in der lgt-lgE-Schwärzungsfläche dargestellt. Mit a=1 und n=4 hat eine Äquidensite der Schar den in der Abb. 1 dargestellten, mit der Realität qualitativ übereinstimmenden Verlauf.

Berechnet man die Belichtung H = Et aus den Wertepaaren der Abb. 1 nach Gl. (17):

$$H = Et = \frac{\operatorname{const} \cdot E}{(\sqrt{1 + aE} - 1)^{\frac{n}{n-1}}},\tag{18}$$

so findet man für

$$E = \frac{4}{a} \frac{n-1}{(n-2)^2} \tag{19}$$

ein Minimum der Funktion H = f(E) und damit ein Optimum der Belichtung mit dem größten Wirkungsgrad (Abb. 2).

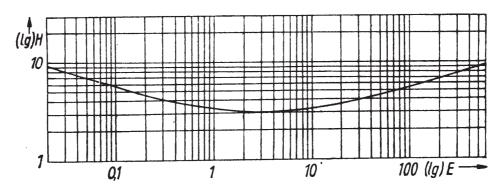


Abb. 2. Reziprozitätskurve nach Kron [14]; Darstellung der Abhängigkeit der Belichtung H von der Intensität E für S= const in doppeltlogarithmischen Koordinaten

Der Anstieg der Kurve nach Gl. (18) ergibt sich in doppeltlogarithmischer Darstellung zu

$$m = \frac{\mathrm{d} \ln H}{\mathrm{d} \ln E} = 1 - \frac{n}{n-1} \frac{a}{2} \frac{E}{1 + aE - \sqrt{1 + aE}}.$$
 (20)

Für kleine Intensitäten nimmt m den Grenzwert

$$\lim_{E \to 0} m = 1 - \frac{n}{n-1} = -\frac{1}{n-1} \tag{21a}$$

und für große Intensitäten den Grenzwert

$$\lim_{E \to \infty} m = 1 - \frac{2}{2(n-1)} = \frac{n-2}{2(n-1)} \quad \text{an.}$$
 (21b)

Die Kurve in Abb. 2 zeigt einen parabelähnlichen Verlauf. Derartige "Reziprozitätskurven" für konstante Schwärzung wurden zuerst von Kron [14] 1913 experimentell aufgenommen.

Die Kurven zeichnen sich durch eine gute Symmetrie aus [14, 16]. Kron versuchte, seine Meßergebnisse durch eine Hyperbel wiederzugeben. Halm [9] gelang 1922 eine noch bessere Annäherung durch Anwendung der cosh-Funktion

$$H = Et = \frac{E_o t_o}{2} \left[\left(\frac{E}{E_o} \right)^{\kappa} + \left(\frac{E}{E_o} \right)^{-\kappa} \right]. \tag{21}$$

Für sehr niedrige Intensitäten geht Gl. (21) in

$$\log Et = \text{const} - \kappa \log E \tag{22}$$

bzw.

$$Et^{\frac{1}{1+\kappa}} = \text{const} \tag{23}$$

mit dem Schwarzschild-Exponenten $p = \frac{1}{1+\kappa}$ über.

Die Symmetrie der Reziprozitätskurve ist wohl keine notwendige, sicher aber häufige Erscheinung.

Gl. (18) und Gl. (21) lassen sich nur durch Näherungen ineinander überführen.

Setzt man die Symmetrie, wie sie von Kron [14] experimentell gefunden wurde, auch bei der Kurve in Abb. 2 voraus, so braucht man nur die Absolutbeträge von Gl. (21a) und (21b) gleichzusetzen

$$\frac{1}{n-1} = \frac{n-2}{2(n-1)} \tag{24}$$

und wird dann auf den Wert n = 4 geführt.

Hiernach ist zu vermuten, daß im allgemeinen erst Keime von 4. Ordnung an entwicklungsfähig seien, während Keime mit niedrigerer Ordnung die Rolle von Subkeimen spielen. Die Keimordnung n=4 wird auch aus räumlichen Gründen verständlich. Die Entwicklung [7] findet an der Grenzschicht Silberbromidkristall/Entwickler statt. Nach der Silber-Elektroden-Theorie von Gurney und Mott [8] steht dabei ein Teil des Keims mit dem Kristall und der andere mit der Entwicklerlösung in elektrischer Berührung. Zur Durchstoßung der elektrischen Doppelschicht [17], die den Kristall vor dem zu frühen Zugriff des Entwicklers schützt, ist ein räumliches Keimgebilde erforderlich. Der Keim muß daher aus mindestens 4 Grundbausteinen (vermutlich Silberatomen) bestehen, die man sich in Tetraederform angeordnet vorstellen kann.

Da der Schwarzschild-Exponent im Gebiet der Langbelichtung im allgemeinen Werte zwischen p = 0.7 und p = 0.8 annimmt, erhält man mit einem mittleren Schwarzschild-Exponenten von p = 0.75 ebenfalls nach Gl. (12) n = 4.

Für p=0.8 erhält man n=5, was gemäß der obigen Vorstellung der Bausteinanordnung eines Doppeltetraeders entspräche. Die Spitzen eines solchen Doppeltetraeders reichen hiernach gleichweit in den Kristall und in die Entwicklerlösung hinein und stellen so einen innigen elektrischen Kontakt zwischen beiden her.

Für nicht zu große Belichtungsbereiche wird das Verhalten der photographischen Schicht in guter Näherung durch die Schwarzschild-Formel beschrieben. Bei festgelegten Toleranzgrenzen des Schwarzschild-Exponenten gilt Gl. (13) in einem sog. "Schwarzschild-Bereich" [13]. Für größere Belichtungsbereiche ist p eine Funktion der Zeit und der Intensität der Belichtung.

Die für die Schwärzung der Schicht maßgebliche mittlere Zellenbesetzungszahl an entwicklungsfähigen Silberbromidkörnern ist nach Gl. (12) eine Funktion von $(Et^p)^n$. Et^p ist hierbei als (praxisbezogene) Abkürzung für Gl. (17) zu betrachten.

3. Die analytische Darstellung der Schwärzungskurve

Die Gesamtschwärzung einer Schicht setzt sich additiv aus den Einzelschwärzungen von Partialschichten zusammen. Bei Partialschichten, deren Dicke $\triangle x$ gegen den Grenzwert 0 strebt, müßte die Schwärzung verschwinden. Der Differentialquotient

$$S_{sp} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}x},\tag{25}$$

dessen Abhängigkeit von den Belichtungsbedingungen ein wesentliches Charakteristikum der Emulsion ist, wird hier als "spezifische Schwärzung" bezeichnet.

Eine "spezifische lgE-Schwärzungskurve" ist gemäß der Terminologie nach [13] die Darstellung der Funktion

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}x} = f(\lg E, x). \tag{26}$$

Für Partialschichten endlicher Dicke Δx erhält man nach Gl. (26)

$$\Delta S = f(\lg E, x) \Delta x. \tag{27}$$

Die einzelnen Schwärzungskurven der Partialschichten (kurz "Partialschwärzungskurven" genannt) sind in dem $\lg E - S$ -Diagramm um den Schwärzungsbetrag der darüberliegenden unentwickelten Partialschichten gegeneinander in Abszissenrichtung verschoben (Dickeneffekt [16]). Addiert man die Partialschwärzungskurven, so ergibt sich eine resultierende Schwärzungskurve, deren mittlerer Teil gegenüber einer einzelnen Partialschwärzungskurve in der Form linear gestreckt erscheint.

Der lineare Teil der Schwärzungskurve ist um so größer, je kleiner der Belichtungsspielraum zwischen Schwellenwert und Sättigung der spezifischen Schwärzungskurve ist. Eine physikalisch begründete analytische Darstellung der Schwärzungskurve muß von der Wahrscheinlichkeit ausgehen, mit der die statistisch in der Gelatine verteilten Silberbromidkörner infolge der Lichteinwirkung entwicklungsfähig werden.

Die Poissonsche Wahrscheinlichkeit für die Reduktion der Silberbromidkörner ist (siehe in der Einleitung angegebenes Schrifttum)

$$1 - W(0) = 1 - e^{-\overline{z}}, (28)$$

wobei die mittlere Zellenbesetzungszahl der *i*-ten Partialschicht \bar{z}_i in Abhängigkeit von der Menge der durch die Belichtung entstandenen Entwicklungskeime nach (12) und (13) (als Abkürzung für die umfassendere Gleichung (17)) angesetzt wird, zu

$$z_i = \frac{1}{\lg e} (\varepsilon E t^p \cdot 10^{-Dx_i})^n \tag{29}$$

mit D: spezifische Schwärzung der unentwickelten Schicht,

x: Tiefe der i-ten Partialschicht,

 ε : Empfindlichkeitskonstante.

Gemäß der Nuttingschen Schwärzungsformel [18], wonach die Schwärzung einer photographischen Schicht eine lineare Funktion der Anzahl je Flächeneinheit und der mittleren Projektionsfläche der darin enthaltenen Pigmente ist, erhält man für die Schwärzung einer Partialschicht

$$\Delta S_i = \Delta S_{io} [1 - 10^{-(\varepsilon E t^p \cdot 10^{-Dx_i})^n}] \tag{30}$$

mit $\triangle S_{io}$ als Sättigungsschwärzung der Partialschicht. Die Gesamtschwärzung der Schicht ergibt sich damit zu

$$S = \sum_{i} \Delta S_{i} = S_{o} \left[1 - \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{j} 10^{-(\varepsilon E t^{p} \cdot 10^{-Dx_{i}})^{n}} \right]$$
 (31)

mit S_0 als Sättigungsschwärzung der Gesamtschicht.

Für die praktische Berechnung von Schwärzungskurven empfiehlt es sich, eine Zerlegung der Schicht in Partialschichten vorzunehmen. Die Zahl 10 wurde wegen der Definition der Schwärzung als dekadischer Logarithmus der Opazität und aus Gründen der Rechenerleichterung als Basis gewählt.

Die Berechnung der (integralen) Schwärzung für den Grenzfall infinitesimal dünner Partialschichten nach Gl. (32) ist unverhältnismäßig schwieriger als nach Gl. (31), da sich das Integral nicht elementar auswerten läßt und man auf numerische Näherungslösungen angewiesen ist⁷,

$$S = S_o[1 - \frac{1}{x_o} \int_0^{x_o} e^{-(\varepsilon^* E t^p \cdot e^{-D^* x})^n} dx]$$
(32)

 $(x_o = \text{Schichtdicke}; \text{die *-Größen enthalten gegenüber Gl. (31) noch den Modul.)}$

Zur Überprüfung des analytischen Ausdruckes für die Schwärzung in Abhängigkeit von der Belichtung nach (31) bzw. (32) wurde eine (theoretische) Zerlegung der angenommenen Gesamtschicht von $x_o=20\mu\mathrm{m}$ Dicke in j=5 Partialschichten vorgenommen. Bei einer angenommenen Schwärzung von S=1.0 der unentwickelten Schicht ist dann die "spezifische Schwärzung"

$$D = \frac{\Delta S}{\Delta x} = \frac{1}{20\mu \text{m}} = 500 \text{ cm}^{-1}.$$
 (33)

Abb. 3 zeigt die Schar der Partialschwärzungskurven und die resultierende Schwärzungskurve für die Ordnung der Keime n=1 und Abb. 4 die entsprechenden Kurven für die durch theoretische Betrachtungen des photographischen Prozesses nahegelegte Keimordnung n=4.

Beide Fälle sind denkbar. Wie bereits erwähnt, muß ein entwicklungsfähiger Keim mindestens von 4. Ordnung sein. Durch Reifung oder Vorbelichtung (auch Quecksilberdampf- und Goldbehandlung) können aber auf der Kornoberfläche schon Keime 3. Ordnung vorhanden sein, so daß von der Belichtung im Mittel nur noch eine Ordnungsstufe aufgebracht zu werden braucht. Mit dem kleineren Wert für n ist – in Übereinstimmung mit der Praxis – die Empfindlichkeit größer, die Gradation flacher und auch der Belichtungsspielraum größer als bei Durchlaufen aller Keimstufen.

⁷Die Integration führt auf eine Exponentialintegralfunktion – s. www.ewald-gerth.de/23.pdf

Die Bedingung für die Linearität 2 der Schwärzungskurve läßt sich grob etwa so angeben: Die erste Partialschwärzungskurve^8 der Schicht muß wesentlich vor dem Schwellenwert der letzten die Sättigungsschwärzung erreicht haben. Hieraus ergibt sich eine sehr einfache Methode zur Linearisierung stark S-förmiger Schwärzungskurven, zur Senkung ihres γ -Wertes und zur Vergrößerung des Belichtungsspielraumes: Man färbt die Schicht vor der Belichtung mit einer auswaschbaren grauen Farbe an.

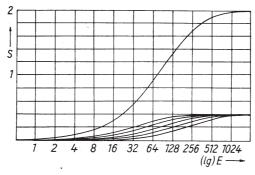


Abb. 3. Schar der Partialschwärzungskurven und Gesamtschwärzungskurve bei der Keimordnung n=1 und $\varepsilon=0.01$

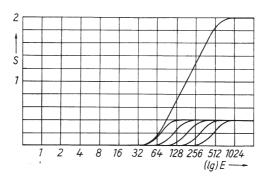


Abb. 4. Schar der Partialschwärzungskurven und Gesamtschwärzungskurve bei der Keimordnung n=4 und $\varepsilon=0{,}01$

Sehr dicke Schichten ergeben ebenfalls lineare Schwärzungskurven. Selbstverständlich kann man den γ -Wert einer Photoschicht auch durch Unterentwicklung herabsetzen. Die hier angestellten Überlegungen betreffen stets die ausentwickelte Schicht, für die γ_{∞} gilt.

Nach Gl. (31) ist die Schwärzung einer entwickelten Photoschicht eine Funktion des Schwarzschild-Produktes Et^p . Die nach dieser Formel konstruierte lgE-Schwärzungskurve muß daher einen anderen Anstieg auf weisen als die lgt-Schwärzungskurve. Durch Differenzieren von Gl. (31) erhält man

$$\gamma_t = \frac{\partial S}{\partial \lg t} = S_o(\ln 10)^2 pn(\varepsilon E t^p)^n \cdot \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j 10^{-[(\varepsilon E t^p \cdot 10^{-Dx_i})^n + nDx_i]}$$
(34)

und

$$\gamma_E = \frac{\partial S}{\partial \lg E} = S_o(\ln 10)^2 n (\varepsilon E t^p)^n \cdot \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j 10^{-[(\varepsilon E t^p \cdot 10^{-Dx_i})^n + nDx_i]}.$$
 (35)

⁸Anm. im Jahre 2008: Analytische Ausführung der Integration – www.ewald-gerth.de/79.pdf

Aus Gln. (34, 35) folgt auch die bekannte Beziehung

$$\frac{\gamma_t}{\gamma_E} = p. (36)$$

Nach Gln. (34, 35) ist es leicht möglich, den γ -Wert (z. B. γ_E) in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei gegebener spezifischer Sättigungsschwärzung der Emulsion zu berechnen. So ergibt sich nach Gl. (35) zu der in Abb. 3 dargestellten Gesamtschwärzungskurve für E=100 (relatives Maß) ein Anstieg von $\gamma_E=1.445$. Beseitigt man eine der 5 Partialschichten, so erhält man für 4 Partialschichten bei gleicher Intensität $\gamma_E=1.161$, für 3 Partialschichten $\gamma_E=0.861$, für 2 Partialschichten $\gamma_E=0.526$ und für eine Partialschicht $\gamma_E=0.212$. In Abb. 5 erkennt man, daß der γ_E -Wert mit wachsender Schichtdicke nicht unbegrenzt zunimmt, sondern eine Sättigung erreicht.

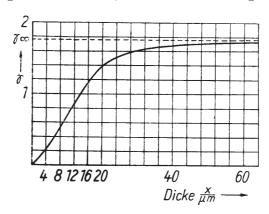


Abb. 5. γ_E in Abhängigkeit von der Schichtdicke mit $D=500~{\rm cm}^{-1},\,\varepsilon=0.01,\,t=1$ (relatives Maß), $n=1,\,E=100$ (relatives Maß)

Setzt man in die Gleichungen (29) bis (36) an Stelle von Et^p Gl. (17) ein, so findet man einen maximal um den Faktor 2 größeren Anstieg der $\lg E$ -Schwärzungskurven im Bereich kleiner Intensitäten und großer Zeiten als im Bereich großer Intensitäten und kleiner Zeiten der Belichtung. Hieraus ist zu schließen, daß der bekannte Ultrakurzzeit-Effekt [17, S. 33] offenbar in einem engen Zusammenhang mit dem Schwarzschilden Effekt steht.

Aus der hier entwickelten analytischen Darstellung der Schwärzungskurve können weitere spezielle Darstellungen, z. B. der Doppelbelichtungsschwärzungskurve, der SABATTIER-Schwärzungskurve, der Solarisationsschwärzungskurve usw., gefolgert werden.

Das Argument der Doppelbelichtungsschwärzungskurve ergibt sich aus der Summenbeziehung der Doppelbelichtung [5, 13]. Bei der Kopier-Sabattier-Schwärzungskurve wird die Abdeckung der unteren Schichtlagen durch die bereits entwickelten oberen Schichtlagen bei der Zweitbelichtung berücksichtigt.

Zur analytischen Darstellung der Solarisationsschwärzungskurve geht man wieder von der durch Gl. (31) beschriebenen Schwärzungskurve mit Sättigungscharakteristik aus. Gemäß Gl. (31) wird die Schwärzung durch die Zahl der entwickelbaren Belichtungskeime bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit für die Reduktion der Silberbromidkörner ist durch Gl. (28) und (29) gegeben.

Der Solarisationseffekt ist dadurch gekennzeichnet, daß bei fortgesetzter Belichtung kein weiterer Keimaufbau erfolgt, sondern daß im Gegenteil sogar schon gebildete Entwicklungskeime wieder zerfallen oder zumindest ihre Entwicklungsfähigkeit verlieren. Im Schrifttum [l, 4,12] wird hierfür meistens die Abscheidung des photochemischen Reaktionsproduktes Brom in statu nascendi an der Kornoberfläche als Begründung angegeben (Rehalogenierungstheorie). Von CANDLER [4] wird das Zusammenwirken der Rehalogenierung und der Koagulation angenommen.

Die Poissonsche Wahrscheinlichkeit, daß ein Silberbromidkorn vom Zerfall seiner Entwicklungskeime verschont wird, ist

$$W_s(0) = e^{-\overline{z}_s}, \tag{37}$$

wobei

$$\overline{z}_{si} = \frac{1}{\lg e} (\varepsilon_s E t^{p_s} \cdot 10^{-Dx_i})^{n_s}$$
(38)

die mittlere Zellenbesetzungszahl der noch entwicklungsfähigen Silberbromidkörner der i-ten Partialschicht bedeutet. Der Index s kennzeichnet hier die Größen der Solarisation. Der Schwarzschild-Exponent im Normalbelichtungsbereich p kann sich von dem Schwarzschild-Exponenten im Solarisationsbereich p_s unterscheiden [4, 6]. Der Grund hierfür ist nicht nur in den unterschiedlichen Belichtungsbereichen zu suchen, für die kein einheitlicher Schwarzschild-Bereich mehr angebbar ist [13], sondern vor allem darin, daß im Normalbelichtungsbereich vorwiegend ein Aufbau und im Solarisationsbereich ein Abbau der Entwicklungskeime erfolgt. Die Untersuchung des Schwarzschild-Effektes im Solarisationsbereich kann daher wertvolle Hinweise für die Theorie des photographischen Prozesses liefern.

 n_s kann von 1 abweichen, da mitunter Keime höherer als zur Entwicklung notwendiger Ordnungszahl über mehrere Stufen abgebaut werden müssen, bis sie ihre Entwicklungsfähigkeit verlieren.

Nach der Produktregel der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist mit (28) und (37) die resultierende Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von entwicklungsfähigen Silberbromidkörnern

$$W_{res} = (1 - W(0)) W_s(0) = (1 - e^{-\overline{z}}) e^{-\overline{z}}.$$
 (39)

Die Schwärzung einer solarisierenden Partialschicht ergibt sich damit zu

$$\Delta S_i = \Delta S_{io} \left[1 - 10^{-(\varepsilon_s E t^{p} \cdot 10^{-Dx_i})^n} \right] 10^{-(\varepsilon_s E t^{ps} \cdot 10^{-Dx_i})^{n_s}}$$

$$\tag{40}$$

und die Gesamtschwärzung zu

$$\Delta S_i = S_o \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{j} \left[1 - 10^{-(\varepsilon_s E t^p \cdot 10^{-Dx_i})^n} \right] 10^{-(\varepsilon_s E t^{p_s} \cdot 10^{-Dx_i})^{n_s}}. \tag{41}$$

Für $\varepsilon_s = 0$ geht Gl. (41) in Gl. (31) über.

Gl. (41) besitzt einen Extremwert der Schwärzung, der, wie ein Vergleich von Abb. 6 mit Abb. 3 zeigt, beträchtlich unter der Sättigungsschwärzung liegt. Dies stimmt mit der Erfahrungstatsache überein, daß nach Beseitigung der Solarisation durch brombindende Zusätze zur Emulsion die Maximalschwärzung erhöht wird.

Nach Gl. (40) wurde eine Solarisationsschwärzungskurve für 5 Partialschichten berechnet mit $S_o=2,\ p=p_s=1,\ \varepsilon=0.01,\ \varepsilon_s=0.001,\ D=500\ {\rm cm}^{-1},\ n=n_s=1,\ x_o=20\mu{\rm m},\ t=1$ (Intensitätsvariation) und in Abb. 6 graphisch dargestellt. Die Empfindlichkeitskonstante ε_s bestimmt die "Dachbreite" der Solarisationsschwärzungskurve und die Keimordnungszahl n_s den Anstieg der positiven Flanke der Schwärzungskurve. Abb. 6 läßt für $n=n_s=1$ eine sehr symmetrische Form der resultierenden Solarisationsschwärzungskurve erkennen. Im allgemeinen findet man, daß der Abfall der Kurve auf der Seite der hohen Belichtung (positive Flanke) geringer ist als jenseits des Schwärzungsminimums (negative Flanke). Daraus kann man entnehmen, daß fast generell $n>n_s$ gilt.

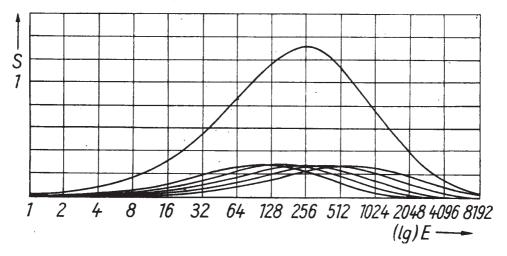


Abb. 6. Schar der Partialschwärzungskurven und Gesamtschwärzungskurve des Solarisationseffektes

Viele Solarisationschwärzungskurven münden auf der positiven Seite asymptotisch in einen konstanten Schwärzungswert ein. Dies deutet darauf hin, daß entweder durch erneute Keimbildung an schon solarisierten Silberbromidkörnern ein Reaktionsgleichgewicht zwischen dem Zerfall der Keime durch Solarisation und dem Wiederaufbau durch weitere Belichtung eintritt oder daß eine gewisse Anzahl von Körnern sich durch Immunität gegenüber der Solarisation auszeichnet.

Auf die Theorie der Solarisation soll in einer späteren Arbeit genauer eingegangen werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, eine auf der Theorie des photographischen Prozesses begründete analytische Darstellung der normalen Schwärzungskurve zu finden.

Anhang

Ausführliche Formelherleitungen⁹

[Anmerkung des Autors im Jahre 2008: Auf die Wiedergabe der Formelherleitungen wird verzichtet, da der hieran interessierte Leser auf die Originalveröffentlichung in der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie von 1965 verwiesen werden kann.]

⁹Die ausführlichen Formelherleitungen sind in der Originalarbeit auf den Seiten 14-17 abgedruckt.

Zusammenfassung

Der Aufbau von Entwicklungskeimen an Silberbromidkristallen wird als eine Kette von Gleichgewichtsreaktionen betrachtet, wobei die Hinreaktionen durch die in dem Kristallgitter vorliegende Konzentration an freien Elektronen und die Rückreaktionen durch den unmittelbar auf die schon gebildeten Keime einwirkenden Photoeffekt bestimmt werden. Die Elektronensättigungskonzentration ist bei geringer Belichtungsintensität dieser direkt und bei großer Belichtungsintensität der Quadratwurzel derselben proportional.

Unter der Annahme, daß Keime 1. Ordnung ein hohes Absorptionsvermögen für Licht bestimmter Wellenlängen (Herschelleffekt) besitzen und durch den Photoeffekt infolge der damit verbundenen Elektronenabspaltung zerstört werden, tritt bei der ersten Keimstufe Sättigung ein, und aus der Reduktion der Ordnung der Zeit um eine Stufe folgt unmittelbar die Schwarzschild-Beziehung (12,13). Führt man in diese Beziehung den Ausdruck für die Elektronensättigungskonzentration (3) ein, so erhält man in Erweiterung der Schwarzschild-Beziehung eine Formel (17), die das Reziprozitätsverhalten der photographischen Schicht im Bereich des normalen und des inversen Schwarzschild-Effektes beschreibt.

Darüber hinaus ermöglicht die "Kaskadentheorie" Aussagen über das Reziprozitätsverhalten im Bereich extrem kurzer und extrem langer Belichtungszeiten.

Die analytische Darstellung der Schwärzungskurve geht von der Poissonschen Wahrscheinlichkeit der durch den Entwickler reduzierten Silberbromidkörner aus, wobei die mittlere Zellenbesetzungszahl eine Funktion des Schwarzschild-Produktes Et^p ist. Diese Darstellungsweise läßt sich im Prinzip u. a. auch auf die Solarisationsschwärzungskurve anwenden. Es werden einige Beispiele für derartige berechnete Schwärzungskurven angegeben.

Herrn Prof. Dr. Lau und Herrn Prof. Dr. Picht bin ich für die Genehmigung zur Vorveröffentlichung des vorliegenden Aufsatzes als Auszug aus der Dissertation und für helfende Kritik dankbar. Für Diskussionen und wertvolle Hinweise danke ich Herrn Dr. Melcher, Herrn Dr. Schütte, Herrn Dr. Estel und Herrn Dipl.-Ing. Kröber.

Schrifttum

1.Arens, H., Agfa-Veröff. **3**, 52 (1933). – 2. Berg, W. F., und P. C. Burton, Phot. J. **88B**, 13, 84 (1948); **86B**, 2, 62 (1946). – 3. Candler, C., Z. wiss. Phot. **53**, 75 (1959); Aust. J. Phys. **13**, 419 (1960); Nuovo Cim. Suppl. **21**, l (1961); J. Opt. Soc. Amer. **52**, 300 (1962); Z. wiss. Phot. **56**, 16, 110 (1962); **57**, 48, 68, 145, 175, 199 (1963). – 4. Ders., Z. wiss. Phot. **57**, 145 (1963). – 5. Eggers, J., und H. Frieser, Z. wiss. Phot. **50II**, 405 (1955); Agfa-Veröff. Leverkusen-München l, 76 (1955). – 6. Ehrlich, M., J. Opt. Soc. Amer. **46**, 801 (1956). – Ehrlich, M., und W. L. McLaughlin, J. Opt. Soc. Amer. **51**, 1172 (1961). – 7. Gerth, E., Bild und Ton **16**, 268, 296, 333 (1963). – 8. Gurney, W., und N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **A 164**, 151 (1938); The Clarendon Press Oxford **47**, 227 (1940), – 9. Halm, J., Monthly Not. R. A. S. **82**, 472 (1922). – 10. James, T. H., J. Phot. Soc. Amer. **2** (1945); J. Phys. Chem. **44**, 42 (1940). – 11. Joffe, A. F., Physik der Halbleiter. Akademie-Verlag, Berlin 1958, S. 72. – 12. Joos, G., und E. Schopper, Grundriß der Photo-graphie und ihrer Anwendungen besonders in der Atomphysik. Frankfurt (M.) 1958. – 13. Kröber, K, und E. Gerth, Bild und Ton **17**, 98, 130 (1964). – 14. Kron, E., Publ. Astrophys. Obs. Potsdam **22**, Nr. 67 (1913); Ann. Phys. **41**, 751 (1913). – 15. de Langhe, J. E.,

Physica III 9, 904 (1936). – 16. Mees, C. F. K., The Theory of the Photographic Process. New York 1954, S. 181-191. – 17. Mutter, E., Kompendium der Photographie, 1. Band. Berlin-Borsigwalde 1958, S. 35. – 18. Nutting, P. G., Phil. Mag. 26, 423 (1913). – 19. Silberstein, L., Phot. J. 5, 464 (1928). – 20. Silberstein, L., und A. P. H. Trivelli, Phil. Mag. 9, 787 (1930); J. Opt. Soc. Amer. 35, 93 (1945); 32, 326 (1942). – 21. Svedberg, T., Phot. J. 62, 186 (1922). 22. Toy, F. C., Phil. Mag. 44, 352 (1922); 45, 715 (1923). – 23. Trivelli, A. P. H., J. Opt. Soc. Amer. 42, 467 (1925). – 24. Webb, J. H., J. Opt. Soc. Amer. 38, 312 (1948); 31, 348, 559 (1941). – 25. Förster, H., Die gesetzlichen Einheiten und ihre praktische Anwendung. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1961.

Bei der Redaktion eingegangen: 31. 8. 1964

Anschrift des Verfassers: Potsdam, Institut für Physik, Abteilung Isotopentechnik der Pädagogischen Hochschule Potsdam

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie Jährlich erscheint ein Band mit 12 Heften. Bezugspreis je Band MDN 28.- zuzügl. Postgebühren Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto), 705 Leipzig (HI/18/12). Printed in Germany. ZLN 1380

Anmerkung des Verfassers im Jahre 2008:

Der Artikel aus der Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie lag 2008 als alter vergilbter Sonderdruck vor. Es war das Ziel des Autors, die Schrift möglichst originalgetreu zu reproduzieren und in das INTERNET abrufbar über die Homepage www.ewald-gerth.de als pdf-Datei einzufügen. Das verwendete Textverarbeitungsprogramm LaTeX 2e ermöglichte das vorteilhafte Setzen von Formeln, machte aber auch Umbrüche erforderlich, so dass Abweichungen im Schriftbild und in der Anordnung der Abbildungen in Kauf genommen wurden. In den Formeln wurde die von dem Textprogamm favorisierte Schreibweise der Variablen in Kursiv (Italics) übernommen. Der Anhang mit den ausführlichen Formelherleitungen wurde in der Reproduktion weggelassen. Diesbezüglich wird auf die Publikation Z. wiss. Phot. 59, 1 (1965) verwiesen. Die Arbeit ist weiterhin zitierfähig in Bezug auf den Originaldruck vom Jahre 1965. Das Zitat der Homepage www.ewald-gerth.de/16.pdf ist ebenfalls gestattet.

Comment of the author in 2008:

The article from the journal Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie is given presently (2008) in form of an old yellowed reprint. It was the aim of the author to reproduce the paper as far as possible faithfully in order to include it into the INTERNET and to make it capable for call by the homepage www.ewald-gerth.de as a pdf-file. The used word processing program LaTeX 2e enabled the advantageous setting of formulae but required also word wrapping, so that it was to cope with deviations of the typeface and the arrangement of the figures. In the formulae the writing style of the variables in italics was taken over from the word processing program for it was favored by this. The appendix with detailed derivations of formulae is left out in the reproduced version. Concerning this, the author refers to the publication printed in the journal: Z. wiss. Phot. 59, 1 (1965).

The article may be quoted further on in relation to the original of the year 1965. Quoting the homepage by the address www.ewald-gerth.de/16.pdf is allowed, too.

Analytical representation of the photographic characteristic curve accounting for the Schwarzschild-effect ¹⁰

Ewald Gerth

Abstract

The build-up process of development specks at crystals of silver bromide in a photographic emulsion is regarded as a chain of equilibrium reactions, which are characterized in that the forward reactions are determined by the concentration of free electrons in the crystal lattice, whereas the back reactions take place due to chemical and thermal decay as well as the photoelectric effect acting directly onto the already created specks. If the intensity is low, the saturation concentration of electrons is proportional to the light intensity of the exposure. In the case of high light intensity, however, the electron concentration is proportional to the square root of the intensity.

On the assumption that specks of the first degree are distinguished by a high power of absorption for light of special wavelengths, which leads to the destruction of the speck by the photoelectric effect, saturation occurs already in the first reaction step, resulting in the reduction of the order of the exposure time by one degree. The specks grow from step to step by recharging with free electrons.

Replacing the reciprocity law of Bunsen and Roscoe $E \cdot t = \text{const}$, with Schwarz-schild's well-known law of blackening

$$Et^p = \text{const}, \quad (E - \text{intensity}, t - \text{time}, p - \text{SCHWARZSCHILD-exponent})$$

the deviation from the reciprocity law describes the long-term exposure effect. The validity of the blackening law is extended to long and short exposure times with a transition region expressed by the formula

$$(\sqrt{1+\varepsilon E}-1)t^p = \text{const.}$$
 $(\varepsilon - \text{sensitivity coefficient})$

The analytical representation of the characteristic curve is based on the Poisson probability of the silver bromide crystals reduced by the developer to metallic silver with the average number of cell occupation as a function of the Schwarzschild-product Et^p (for low intensity E and long time t only) or for the entire diapason of low and high intensity together (long and short times, resp.),

$$S = S_o \left[1 - \frac{1}{x_o} \int_0^{x_o} e^{-\left((\sqrt{1+\varepsilon E} - 1)t^p \cdot e^{-Dx}\right)^n} dx \right].$$

(S - blackening, x - thickness of the layer, D - optical density of the undeveloped layer)

The formula holds very well in the range from the toe up to the quasi-linear part of the characteristic curve but shows increasing deviation at the shoulder the more saturation of the density is reached. This is because the grain size distribution is not accounted for, which was introduced in later derivations of the characteristic curve, (see www.ewald-gerth.de/79abs.pdf).

¹⁰Article in German available by www.ewald-gerth.de/16.pdf

Comment of the author in 2008:

The manuscript of the article was submitted to the journal Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie (quoted: Z. wiss. Phot. **59** (1965), 1) on August 8^{th} , 1964 in order to secure the priority for the explanation of the Schwarzschild-effect as an outcome of the kinetic process of the step-like build-up of development specks at the silver halide grains in the photographic emulsion. The article is an excerpt published in advance of the author's thesis on double exposure effects, which was defended at the $P\ddot{a}dagogische$ Hochschule Potsdam on November 19^{th} , 1965. The theses of the thesis are available in German by www.ewald-gerth.de/19thesen.pdf

An overlook of further publications gives the address: www.ewald-gerth.de/22abs.htm