

Institut für Physik

Direktor: Prof. Dr. G. JUNGHÄHNEL

Abteilung Isotopentechnik

Sonderdruck¹**Zur theoretischen Deutung des *Schwarzschild'schen Schwärzungsgesetzes*²
mit einer Würdigung des Begründers der *Wissenschaftlichen Photographie*:**

KARL SCHWARZSCHILD

(Kolloquiumsvortrag, gehalten am 16. 5. 1966 im Astrophysikalischen Observatorium Potsdam
anlässlich des 50. Todestages von KARL SCHWARZSCHILD)

von

EWALD GERTH

Herrn Prof. Dr. J. PICTH dankbar und hochachtungsvoll zum 70. Geburtstag gewidmet

Karl Schwarzschild 1873-1916

KARL SCHWARZSCHILD wurde am 9. Oktober 1873 in Frankfurt am Main geboren. Seine Schulbildung erhielt er in dem dortigen Städtischen Gymnasium. Sehr früh trat bei ihm eine eminente mathematische Begabung und seine Neigung zur Astronomie hervor. Bereits als 15jähriger Gymnasiast verfaßte er – angeregt durch eine Arbeit von BRUNS – zwei Aufsätze über die Bahnbestimmung von Planeten, Kometen und Doppelsternen, die in den Astronomischen Nachrichten 1890 veröffentlicht wurden. Nach abgelegter Abiturprüfung bezog er 1891 die Universität Straßburg, ging aber dann 1893 zur Fortsetzung seiner Studien zu v. SEELIGER nach München. 1896 promovierte er unter v. SEELIGER mit seiner Dissertation zu dem Thema „Die POINCARESche Theorie des Gleichgewichts einer homogenen, rotierenden Flüssigkeitsmasse“.

Nach der Promotion nahm er eine Assistentenstelle an der v. KUFFNERSchen Sternwarte in Wien-Ottakring an. In diese Zeit fallen seine ersten Untersuchungen über die photometrische Bestimmung von Sternhelligkeit mit Hilfe photographischer Schichten, die auf das nach ihm benannte Schwärzungsgesetz führten. 1899 kehrte er nach München zurück, um sich dort als Privatdozent zu habilitieren. 1901 wurde er als außerordentlicher Professor der Universität und Direktor der Sternwarte nach Göttingen berufen. Auf Grund seiner erfolgreichen wissenschaftlichen Tätigkeit wurde er 1905 in die Gesellschaft der Wissenschaften gewählt. 1909 folgte er einem Ruf als Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam. Die Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistungen durch die zeitgenössischen Fachkollegen kommt besonders in seiner Wahl zum Mitglied der Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin im Jahre 1913 zum Ausdruck.

In die Zeit der höchsten Entfaltung seiner wissenschaftlichen Schöpferkraft fällt der Ausbruch des 1. Weltkrieges. Der hochbegabte Wissenschaftler stand seit September 1914 an der Front. Aber auch dort setzte er – besessen vom Forschungsdrang – viele seiner wissenschaftlichen Arbeiten fort, von denen besonders seine letzte, erst kurz vor dem Tode fertiggestellte Abhandlung „Zur Quantentheorie“ hervorgehoben sei, in der die HAMILTON-JACOBISCHE Theorie in Analogie zu der Himmelsmechanik auf das Atom angewandt und eine Vereinigung mit der PLANCKSchen Quantentheorie versucht wurde.

Im März 1916 kehrte KARL SCHWARZSCHILD mit einer bösartigen Hautkrankheit aus dem Felde zurück, an der er am 11. Mai 1916 verstarb.

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

²Abstract: www.ewald-gerth.de/22abs.pdf - attached at the end of this article (page 25)

Das Resumé der wissenschaftlichen Arbeit SCHWARZSCHILDs ist außerordentlich reich und vielseitig. Er hat nicht nur in der Astronomie, die er besonders durch seine Arbeiten zur Aktinometrie der Sterne und zur Stellarstatistik bereichert hat, sondern auch auf anderen Gebieten der Physik Hervorragendes geleistet. Dazu gehören von seinen mehr als hundert Publikationen Arbeiten zur Elektrodynamik, Untersuchungen zur geometrischen Optik, eine Theorie der Zerlegung der Spektrallinien lichtemittierender Stoffe im magnetischen und im elektrischen Feld sowie Ausführungen zur EINSTEINschen Gravitationstheorie.

Alle zur Abfassung dieses kurzen Lebensabrisses benutzten Nekrologe heben die menschlichen Eigenschaften SCHWARZSCHILDs hervor: seine Natürlichkeit und Güte, seine Bescheidenheit, sein stets wohlwollendes Urteil über die Leistungen anderer, sein heiteres, die fröhliche Geselligkeit liebendes Gemüt, seine Energie, seinen Fleiß und seine Gründlichkeit bei der wissenschaftlichen Arbeit, seine Hilfsbereitschaft und sein hohes pädagogisches Können als Hochschullehrer.

Nekrologe über KARL SCHWARZSCHILD:

1. A. SOMMERFELD: Karl Schwarzschild †, Naturwiss. 4 (1916) 453
2. C. RUNGE: Karl Schwarzschild †, Phys. Zeitschr. 17 (1916) 545
3. A. EINSTEIN: Gedächtnisrede des Hrn. Einstein auf Karl Schwarzschild, Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss. (1916), 768-770.
4. O. BLUMENTHAL: Karl Schwarzschild †, Jahresberichte der deutschen Mathematiker-Vereinigung, 26 (1917), 56-75.
5. S. OPPENHEIM: Karl Schwarzschild. Zur 50. Wiederkehr seines Geburtstages, Vierteljahresschrift d. Astron. Ges. 58 (1923) 191

1 Einleitung

Die analytische Erfassung des sog. Reziprozitätsfehlers der photographischen Schicht ist seit der Zeit, als man begann, die Photoschicht zur photometrischen Messung einzusetzen, ein Kardinalproblem der wissenschaftlichen Photographie.

Eine typische Eigenschaft der Photoschicht ist ihr Akkumulationsvermögen für Lichtwirkungen. Die dokumentarische Fixierung von flächenhaften Helligkeitsverteilungen ist daher ihr eigentliches Anwendungsgebiet.

Der Forschungsgegenstand der Astrophysik erfordert die höchste Präzision bei der dokumentarischen Erfassung des astronomischen Beobachtungsmaterials. Es nimmt daher nicht wunder, daß es gerade Astronomen waren, die die höchsten Ansprüche an die Leistungsfähigkeit der Photoschicht stellten und die darum als erste die sensitometrischen Gesetzmäßigkeiten der Photoschicht in eine analytische Form zu bringen trachteten.

Vor nunmehr 67 Jahren gelang es dem großen Astronomen und früheren Direktor des Astrophysikalischen Observatoriums Potsdam KARL SCHWARZSCHILD, dessen Todestag sich am 11. Mai 1966 zum 50. Mal jährte, eine für die photographische Meßtechnik so überaus wichtige Beziehung zu finden, die in die Geschichte der Physik als das S C H W A R Z S C H I L D sche S c h w ä r z u n g s g e s e t z eingegangen ist.

Über ein halbes Jahrhundert wurde versucht, dieses für die wissenschaftliche Photographie so fundamentale, aus der Erfahrung deduzierte Gesetz theoretisch zu deuten. Die Vereinbarkeit mit dem SCHWARZSCHILD-Gesetz – wie dieses Gesetz im folgenden kurz genannt werden soll – wird geradezu als ein Prüfstein für eine Theorie des photographischen Prozesses angesehen. Trotz großer Fortschritte auf diesem Gebiet bestehen aber auch heute noch viele einander zum Teil widersprechende Ansichten über die Elementarvorgänge im Kristallgitter des Silberbromids.

Im vorliegenden Aufsatz soll eine Theorie dargelegt werden, die zum Teil auf schon bekannten Anschauungen über den photographischen Elementarprozeß begründet ist, zum Teil aber auch neue Aspekte enthält.

Zur besseren Beurteilung der Leistungsfähigkeit dieser Theorie sei zunächst ein kurzer historischer Überblick über den Gang der empirischen Erfahrung und der Versuche zur analytischen Erfassung der sensitometrischen Gesetzmäßigkeiten der Photoschicht vorangestellt.

2 Kurzer Überblick über die 100jährige Geschichte der Erforschung des Reziprozitätsverhaltens photographischer Schichten

1862 gaben BUNSEN und ROSCOE [1] ein allgemeines Gesetz für photochemische Reaktionen an, wonach das Reaktionsprodukt eine Funktion der zugeführten Lichtenergie ist. Es wurde von ihnen nachgewiesen, daß auch für konstante photographische Wirkungen (Schwärzungen) eines von ihnen untersuchten Chlorsilberpapiers in weiten Grenzen das sog. *Reziprozitätsgesetz*

$$E \cdot t = \text{const} \quad (1)$$

gilt, worin E die Lichtintensität und t die Belichtungszeit bedeuten.

1874 wurden von ABNEY [2] erstmalig an Trockenplatten Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bemerkt. Zu dem gleichen Ergebnis kam 1889 SCHEINER [3], der bei der photographischen Photometrie von Sternen eine auf den Reziprozitätsfehler der Schicht zurückzuführende scheinbare Änderung der Sternhelligkeit um 1,4 Größenklassen feststellte. Ein erster Versuch einer analytischen Fassung der Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei Trockenplatten stammt von MICHALKE [4], der das von ihm erarbeitete Versuchsmaterial durch die für konstante Schwärzungen gültige Formel

$$E(1 + cE) \cdot t = \text{const} \quad (2)$$

darstellen konnte, in der c eine Konstante ist. Auf diese Beziehung soll an späterer Stelle noch einmal eingegangen werden.

1893 berichtete ABNEY [5] über systematische Untersuchungen zum Reziprozitätsverhalten photographischer Schichten. Seine über einen großen Intensitätsbereich erstreckten Versuche ergaben, daß die Wirksamkeit des photographischen Prozesses bei einer bestimmten Belichtungsintensität ein Maximum haben müsse, während sich sowohl in Richtung höherer Intensitäten als auch niedrigerer Intensitäten die Wirksamkeit der Belichtung monoton verringert. Es gelang ABNEY aber nicht, seine Versuchsergebnisse zu einem umfassenden Gesetz zu verallgemeinern.

Dies blieb SCHWARZSCHILD (1899 [6]) vorbehalten, der sowohl aus ABNEYS Versuchsdaten als auch anhand einer Fülle eigener Untersuchungen, die sich vorwiegend auf das für die Photometrie von Sternen interessante Gebiet der Langzeitbelichtung erstreckten, das nach ihm benannte SCHWARZSCHILD-Gesetz deduzierte, welches besagt, daß für konstante photographische Wirkung (konstante Schwärzung) Beziehungen von der Form

$$Et^p = \text{const} \quad (3a)$$

und in anderer Version

$$E^q t = \text{const} \quad (3b)$$

mit
$$p = \frac{1}{q} \quad (4)$$

gelten.

p und q werden als SCHWARZSCHILD-Exponenten bezeichnet. Es war bereits SCHWARZSCHILD nicht entgangen, daß diese Exponenten p und q nicht notwendigerweise konstant sein müssen. Im Gebiet der Langzeitbelichtung fand er die Konstanz von p und q allerdings weitgehend bestätigt.

ENGLISCH [7] griff 1901 die Untersuchungen von ABNEY [5] und SCHWARZSCHILD [6] auf und stellte eindeutig die Variabilität des SCHWARZSCHILD-Exponenten p fest. SHEPPARD und MEES [9] dehnten die Untersuchung photographischer Schichten bezüglich ihres Reziprozitätsverhaltens auf größere Belichtungsbereiche aus als alle Vorgänger und bestätigten (1907), daß unter Zugrundelegung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes (3a) für den gesamten Normalbelichtungsbereich p von $p < 1$ bis $p > 1$ variiert. Dazwischen liegt dann ein Optimum der Belichtung mit $p = 1$.

Auf Anregung von SCHWARZSCHILD begann KRON [10] mit der Aufstellung eines für alle Belichtungsbereiche gültigen Schwärzungsgesetzes, das auch die Variation von p erfassen sollte. KRON zeigte (1913), daß man eine übersichtliche Darstellung des Reziprozitätsverhaltens der Schicht durch die „Kurven konstanter Schwärzung“ erhält, die aus den empirischen Daten durch Eintragung gemäß der Funktion $Et = f(E)$ in ein doppeltlogarithmisches Koordinatensystem gewonnen werden. KRON [10] fand, daß er seine eigenen umfangreichen und genauen Messungen und auch die seiner Vorgänger durch die Hyperbelgleichung

$$\log Et = \text{const} + \kappa \sqrt{\left(\log \frac{E}{E_0}\right)^2 + 1} \quad (5)$$

$$= \log E_0 t_0 + \kappa \left(\sqrt{1 + \left(\log \frac{E}{E_0}\right)^2} - 1 \right) \quad (5a)$$

wiedergeben konnte, ohne allerdings für diese Gleichung eine aus der Theorie abgeleitete Begründung geben zu können. E_0 und t_0 sind die Werte von Intensität und Zeit im Belichtungsoptimum (Minimum der „Kurve konstanter Schwärzung“). KRON gab noch eine zweite Gleichung an, die sich ebenfalls als Interpolationsformel für Kurven konstanter Schwärzung (heutige Bezeichnung: KRONsche Reziprozitätskurven) gut eignet: die Catenaria (Kettenliniengleichung)

$$Et = \frac{E_0 t_0}{2} \left[\left(\frac{E_0}{E}\right)^{-\kappa} + \left(\frac{E_0}{E}\right)^{\kappa} \right]. \quad (6)$$

Gl. (6) hat gegenüber Gl. (5) den Vorzug, daß sie bei entsprechender Wahl der Exponenten auch auf unsymmetrische KRONsche Reziprozitätskurven anwendbar ist.

KRON erhielt eine bessere Übereinstimmung mit den Meßwerten durch Anwendung der Hyperbelfunktion Gl. (5), während HALM [8] der Catenaria Gl. (6) den Vorrang gibt.

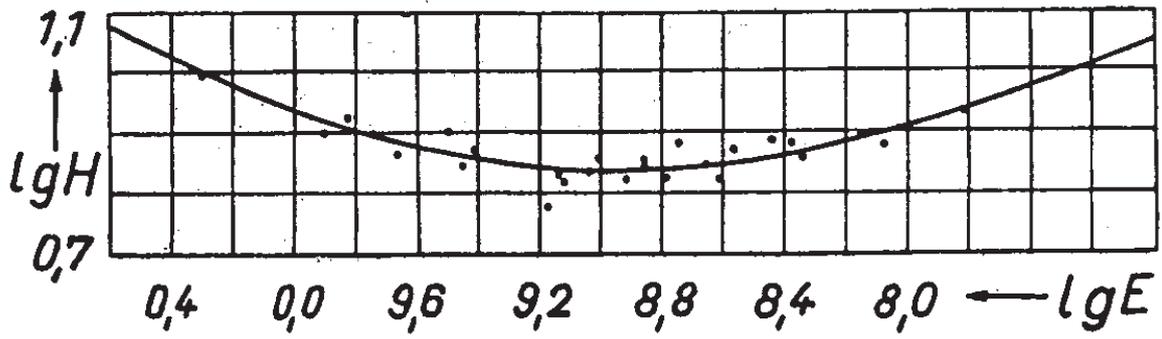


Abb. 1 Kurve konstanter Schwärzung nach KRON [10]; (dort Tafel VII, Kurve für $S = 0,705$)

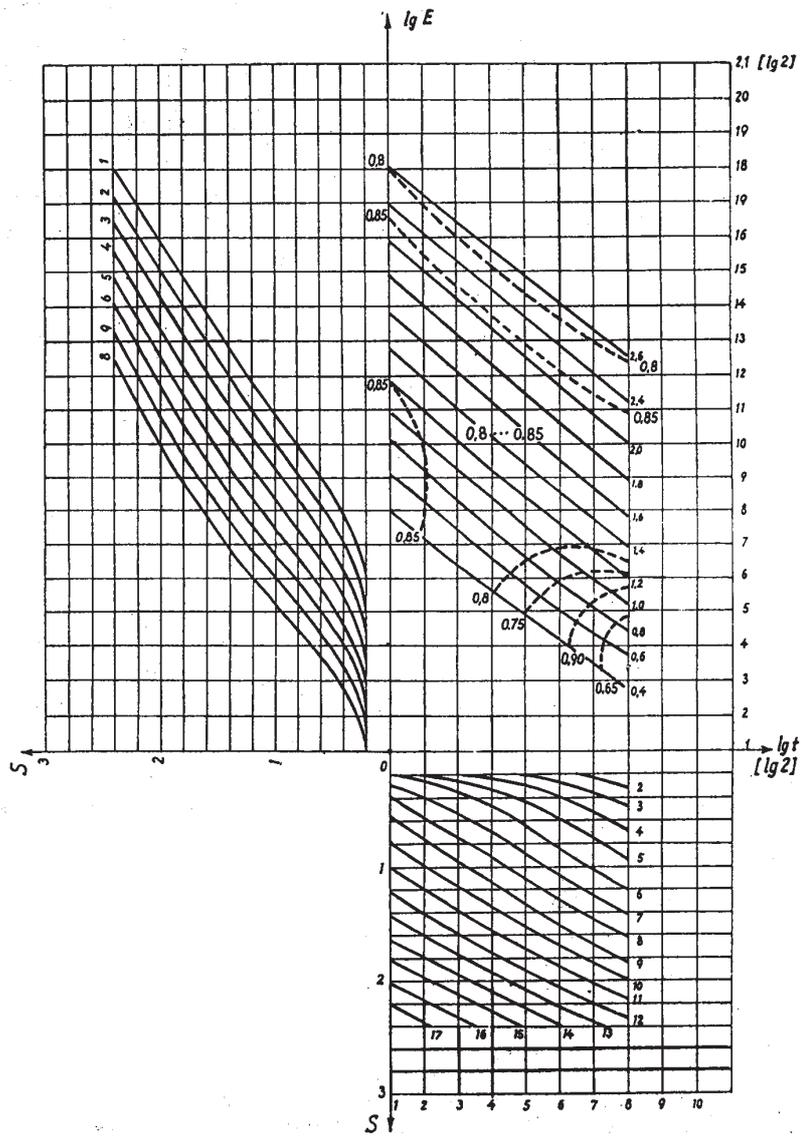


Abb. 2 Äquidensitogramm einer $\lg t$ - $\lg E$ -Schwärzungsfläche und dazugehörige Kurvenscharen der $\lg t$ -Schwärzungskurven und $\lg E$ -Schwärzungskurven. Die Isoklinen kennzeichnen Gebiete mit gleichem SCHWARZSCHILD-Exponenten. (Entnommen aus [12].)

Beide Gleichungen ergeben für kleine Intensitäten:

$$\log Et = \text{const} - \kappa \log E. \quad (7a)$$

bzw.

$$Et^{\frac{1}{1+\kappa}} = \text{const} \quad (7b)$$

mit dem SCHWARZSCHILD-Exponenten

$$p = \frac{1}{1 + \kappa}. \quad (8)$$

ARENS und EGGERT [11] gaben 1927 eine weitere Möglichkeit zur übersichtlichen Darstellung des Reziprozitätsverhaltens photographischer Schichten durch die Einführung der sog. „Schwärzungsfläche“ an. Trägt man Wertepaare von E und t , die zu gleichen Schwärzungen führen, in ein doppeltlogarithmisches Koordinatensystem ein, so ergeben sich bei Gültigkeit des SCHWARZSCHILD-Gesetzes mit konstantem p um $-p$ geneigte Geraden, denn aus Gl. (3a) folgt

$$\log E = -p \log t + \text{const}. \quad (9)$$

Bei variablem p weisen die Kurven gleicher Schwärzung (Äquidensiten) eine Durchbiegung auf (Abb. 2). Die Neigung der Äquidensiten gibt in jedem Punkt der Schwärzungsfläche den negativen Wert des SCHWARZSCHILD-Exponenten an.

Durch ein geeignetes photographisches Verfahren [12], [13] kann man die $\log t$ - $\log E$ -Schwärzungsfläche (Abb. 3a) für ein begrenztes Belichtungsgebiet direkt aufnehmen und dann mit Hilfe der Äquidensitometrie [14] in eine Schar von Kurven konstanter Schwärzung (Äquidensiten) umwandeln (Abb. 3b).

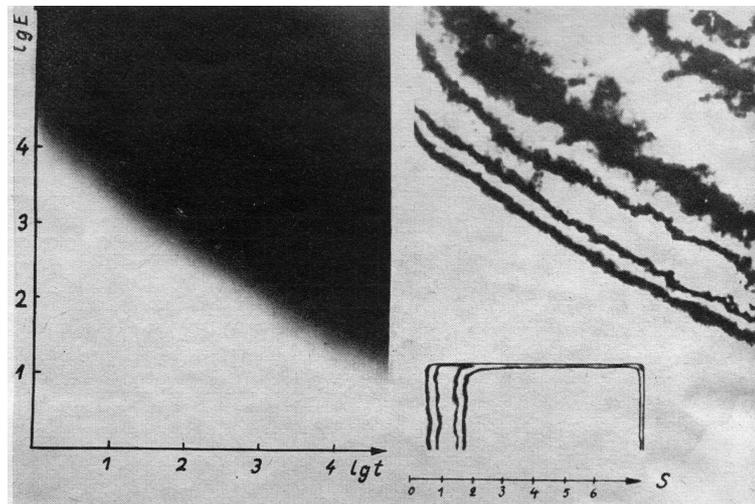


Abb. 3 $\lg t$ - $\lg E$ -Schwärzungsfläche (a) und dazu gehöriges Äquidensitogramm (b). Äquidensiten dritter Ordnung mit Hilfe des CLAYDEN- und des SABATTIER-Effektes (näheres in [13]).
 $D_E = D_t = 0,602$ (Keilkonstanten für Intensitäts- und für Zeitvariation).
 Photomaterial: Turaphot normal; Blautol-Entwickler.
 Die exponentielle Zeitvariation wurde elektronisch gesteuert.

Untersuchungen über die Abhängigkeit des Reziprozitätsfehlers von der Wellenlänge des Lichtes wurden von WEBB [15] 1933 und 1948 veröffentlicht. Es wurde gefunden, daß die Reziprozitätskurve im Bereich des sichtbaren Lichtes bei konstanter Lichtenergie der Exposition in Abhängigkeit von der Wellenlänge eine Parallelverschiebung in Richtung der $\log(Et)$ -Achse erfährt, während die Form der Kurve im wesentlichen unverändert bleibt. Einen besonders starken Einfluß auf die Lage und die Gestalt der Reziprozitätskurve hat die bei der Belichtung herrschende Temperatur. WEBB [16] gibt 1935 an, daß das Minimum der Reziprozitätskurve sich mit abnehmender Temperatur immer weiter in Richtung geringerer Intensitäten verlagert, während die Kurve selbst immer flacher wird. Bei der Temperatur der flüssigen Luft (-186°C) geht die Reziprozitätskurve in eine zur Abszisse parallel verlaufende Gerade über, d. h., das Reziprozitätsgesetz ist erfüllt. 1940 stellte BERG [17] auch bei Zimmertemperatur die Gültigkeit des Reziprozitätsgesetzes für Belichtungszeiten unterhalb von 10^{-5} s fest.

Für extrem lange Belichtungszeiten strebt der SCHWARZSCHILD-Exponent p gegen Null. Diese für die Theorie sehr interessante Erscheinung wurde von ARENS [18] bei der Untersuchung von Schwärzungsflächen verschiedener Photomaterialien bemerkt (1930). BURTON und BERG [19] führten systematische Untersuchungen des latenten Bildes mit Hilfe von Doppelbelichtungen durch (1946). Ihre Versuchsergebnisse veranlaßten sie zur Aufstellung der Hypothese des sog. „Subbildes“. Hiernach werden bei der Belichtung zunächst *Subkeime* gebildet, die noch nicht entwicklungsfähig sind, die aber infolge eines Wachstumsmechanismus bei weiterer Belichtung eine gewisse kritische Größe überschreiten und dann als Vollkeime entwicklungsfähig werden können.

REINDERS und HAMBURGER [20] bestimmten 1933 die kritische Größe entwicklungsfähiger Silberkorpuskel durch Bedampfung von Glasplatten mit metallischem Silber und anschließende physikalische Entwicklung. Die statistische Auswertung ergab, daß entwicklungsfähige Silberkorpuskel aus mindestens 4 Silberatomen bestehen müssen.

BURTON und BERG erklären auf Grund ihrer Subbild-Hypothese den Reziprozitätsfehler bei niedriger Intensität mit Elektronenverlusten durch Fallen im Kristallgitter des Silberbromids. Andererseits wird der Reziprozitätsfehler bei hoher Intensität auf den Elektronenverlust durch Rekombination von Elektronen mit Defektelektronen und die geringe Beweglichkeit der Silberionen zurückgeführt. Die Subbild-Hypothese von BURTON und BERG fand bis zur Gegenwart allgemeine Anerkennung.

Neuere Arbeiten von CANDLER [21] negieren allerdings die Existenz eines Subbildes. Die Bildung von entwicklungsfähigen Keimen wird darin als eine biatomare Reaktion durch Einfang zweier Elektronen gedeutet. Für diese Reaktion gibt CANDLER die Gleichung

$$(sH)^P = \frac{n}{1-n} \quad (10)$$

an, in der n der Bruchteil der durch die Exposition $H = Et$ entwicklungsfähig gemachten Silberbromidkörner, P die Photonenzahl und s der Reaktionsquerschnitt eines Silberbromidkorns bedeuten.

Alle Zwischenstufen eines Wachstumsmechanismus bis zum Vollkeim werden ausgeschlossen. Der Reziprozitätsfehler bei niedriger Intensität wird auf das Entweichen eines für die biatomare Reaktion erforderlichen Elektrons infolge thermischer Anregung und Diffusion zurückgeführt.

Die Rekombination von Elektronen und Defektelektronen wird als Ursache für den Reziprozitätsfehler bei hoher Intensität ebenfalls ausgeschlossen. Als Begründung wird hierfür angeführt, daß die Rekombination von Elektronen und Defektelektronen in allen photoleitenden Festkörpern ein sehr schnell verlaufender Vorgang sei, so daß der photographische Prozeß – im Gegensatz zu den tatsächlichen Gegebenheiten – unwirksam wäre. Es wird die Frage aufgeworfen, warum die Rekombination bei hohen Intensitäten mehr Bedeutung besitzen sollte als bei niedrigen Intensitäten. Auf Grund dieser Betrachtung kommt CANDLER zu dem Schluß, daß der Reziprozitätsfehler bei hoher Intensität durch eine andere Ursache begründet sein müsse, die er in einer Art Solarisationserscheinung zu finden meint. Er geht davon aus, daß Umkehrerscheinungen des latenten Bildes nur bei Kornoberflächenentwicklung auftreten. Für die Zerstörung bzw. Hemmung der Bildung von Entwicklungskeimen werden die bei hoher Intensität in großer Konzentration zur Kornoberfläche hindiffundierenden Bromionen verantwortlich gemacht.

Die Hypothesen von CANDLER stehen in einem starken Gegensatz zu den Auffassungen von BURTON und BERG [19].

Die im folgenden darzulegende theoretische Deutung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes knüpft unmittelbar an die Subbild-Hypothese von BURTON und BERG an.

3 Übersicht über das Reziprozitätsverhalten der Photoschicht im gesamten Belichtungsgebiet

Die experimentellen Erfahrungen lassen sich am übersichtlichsten durch eine Äquidensite in der $\log t$ - $\log E$ -Schwärzungsfläche [11] darstellen (Abb. 4). Die Neigung dieser Äquidensite gibt nach Gl. (9) den SCHWARZSCHILD-Exponenten p an, der unter Zugrundelegung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes für den gesamten Belichtungsbereich eine Funktion der Belichtungszeit t ist,

$$p = f(\log t). \quad (11)$$

Die Ergebnisse zur Untersuchung des Reziprozitätsverhaltens photographischer Schichten können folgendermaßen zusammengefaßt werden: 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 $1 < p < 2$ an. Nach Durchlaufen des Belichtungsoptimums (Minimum der KRONschen Reziprozitätskurve) mit $p = 1$ beginnt das Gebiet des normalen SCHWARZSCHILD-Effektes mit $p < 1$. Bei extrem langen Belichtungszeiten und kleinen Intensitäten mündet die Äquidensite der $\log t$ - $\log E$ -Schwärzungsfläche für $t \rightarrow \infty$ in eine Parallele zur Abszisse ein, was einem SCHWARZSCHILD-Exponenten von $p = 0$ entspricht (Keimsättigungsgebiet).

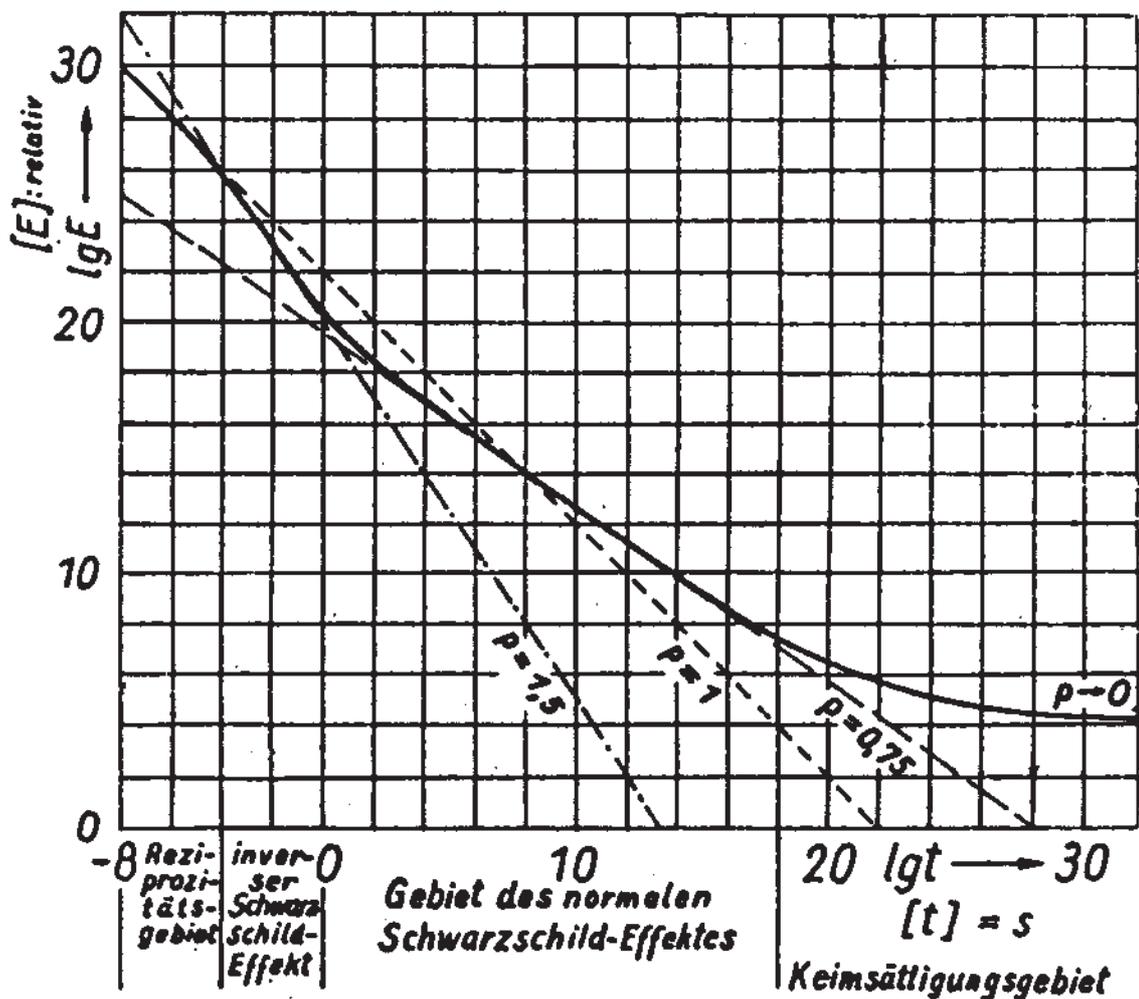


Abb. 4 Skizze des Verlaufs einer Äquidensite der $\log t$ - $\log E$ -Schwärzungsfläche für den gesamten Belichtungsbereich

4 Theoretische Konzeption zur Deutung des Schwarzschild-Gesetzes

Im Anschluß an eine Hypothese von TRIVELLI [22] und SCHAUM [23], wonach die Entstehung des latenten Bildes als eine mehrstufige kinetische Folgereaktion gedeutet wird, und die Subbild-Hypothese von BURTON und BERG [19] soll im folgenden der Aufbau von Entwicklungskeimen an Silberbromitkristallen als eine Kette von Gleichgewichtsreaktionen betrachtet werden, wobei die Hinreaktionen durch die in dem Kristallgitter vorliegende Konzentration an freien Elektronen und die Rückreaktionen durch stufenweisen Abbau der Keime infolge thermischer Dissoziation und Photoeffekt bestimmt werden. Es wird angenommen, daß die Keime erst von einer bestimmten Größe an als Vollkeime entwicklungsfähig sind. Die Elektronenkonzentration im Kristallgitter ist eine reaktionsbestimmende Größe dieses Vorganges, deren Kenntnis Voraussetzung für die analytische Fassung des Reziprozitätsverhaltens photographischer Schichten ist.

4.1 Die Elektronenkonzentration im Kristallgitter

Gemäß der quantitativen Formulierung des photoelektrischen Effektes ist die Anzahl der in einem Körper bei gegebener Temperatur in der Zeiteinheit und der Volumeneinheit freigesetzten Photoelektronen \dot{N}_p der Lichtintensität E proportional,

$$\dot{N}_p \sim E. \quad (12)$$

Bei fortgesetzter Belichtung findet der anfänglich 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 [24]). 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 Differentialgleichung³, die auch aus dem Bändermodell hergeleitet werden kann, errechnen:

$$\frac{dN}{dt} = \dot{N}_p - \alpha N - \beta N^2 \quad (\dot{N}_p = \text{const}) \quad (13)$$

α und β sind Konstanten, die von der Zahl der Fallen und der Ladungsträgerbeweglichkeit abhängen.

Die Lösung der Differentialgleichung (13) ergibt sich mit der Anfangselektronenkonzentration N_0 zu

$$N = A \tanh \left(A\beta t + \operatorname{ar} \tanh \frac{N_0 + \frac{\alpha}{2\beta}}{A} \right) - \frac{\alpha}{2\beta}, \quad (14)$$

worin

$$A = \sqrt{\frac{\alpha^2}{4\beta^2} + \frac{\dot{N}_p}{\beta}} \quad \text{ist.} \quad (14a)$$

Aus Gl. (14) erhält man für $t \rightarrow \infty$ die Elektronensättigungskonzentration

$$N_\infty = \frac{\alpha}{2\beta} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta\dot{N}_p}{\alpha^2}} - 1 \right). \quad (15)$$

Aus Gl. (15) folgt für kleine Intensitäten mit (12)

$$\lim_{E \rightarrow 0} N_\infty = \frac{\dot{N}_p}{\alpha} \quad (16a)$$

³Formelherleitungen sind in [25] angegeben.

und für große Intensitäten

$$\lim_{E \rightarrow \infty} N_{\infty} = \sqrt{\frac{\dot{N}_p}{\beta}}. \quad (16b)$$

4.2 Vereinfachte mathematische Behandlung der Subbild-Hypothese

Es wird nach [22] und [23] angenommen, daß sich der Aufbau eines Keims im Subbildstadium über mehrere kinetische Reaktionsstufen vollzieht und daß er erst von einer bestimmten Stufe (Ordnung) an als Vollkeim entwicklungsfähig wird. Die mathematische Behandlung dieses Problems führt auf ein System von Differentialgleichungen, das analog zu den Differentialgleichungen chemischer Gleichgewichtsreaktionen gelöst werden kann.

Im folgenden soll unter Umgehung der Schwierigkeiten der Lösung des Differentialgleichungssystems eine einfache und leichtverständliche Erklärung für den Reziprozitätsfehler der photographischen Schicht auf der Grundlage der Subbild-Hypothese gegeben werden.

Zur Entstehung eines Keimes n -ter Ordnung sind n elementare Aufbaustufen notwendig, wobei jedesmal, falls noch in keiner Stufe Absättigung erreicht ist, die Elektronenkonzentration und die Zeit nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung – also für die gesamte Kette n -mal – einwirken. Gleiche Mengen an entwicklungsfähigen Keimen und somit gleiche photographische Wirkungen werden demnach erzielt bei

$$N^n t^n = \text{const} . \quad (17)$$

Ist die Elektronenkonzentration der Lichtintensität proportional, was für kleine Intensitäten nach (12) und (16b) zutrifft, so folgt aus (17) das BUNSEN-ROSCOE'sche Reziprozitätsgesetz

$$E \cdot t = \text{const} . \quad (1)$$

Bei einer veränderlichen Elektronenkonzentration wird, analog zu den Überlegungen, die zur Aufstellung von Gl. (17) 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. (14) mit

$$N = \dot{N}_p t = cEt, \quad (18)$$

worin c eine Proportionalitätskonstante ist,

$$\int_0^t N dt = cE \int_0^t dt = \frac{c}{2} Et^2. \quad (19)$$

Aus Gl. (19) 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. (19) 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. (18)

$$N = -kt_{\text{BN}} + cEt \quad (k = \text{const}). \quad (20)$$

cEt ist nach Gl. (18) der Endwert der Elektronenkonzentration in der Periode der Hauptbelichtung und zugleich der Anfangswert der Elektronenkonzentration in der Periode der Belichtungsnachwirkung. Dieser Wert ist somit durch die Daten der Hauptbelichtung gegeben und wird bei der Integration über die Zeit der Belichtungsnachwirkung t_{BN} als Konstante betrachtet.

Die Integration über die Elektronenkonzentration N bis zum Zeitpunkt $t_{\text{BN}_0} = \frac{c}{k}Et$ des Verschwindens derselben ergibt

$$\int_0^{t_{\text{BN}_0}} N dt_{\text{BN}} = \frac{c^2}{2k} E^2 t^2, \quad (21)$$

d. h., hierfür ist das Reziprozitätsgesetz erfüllt.

Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch, wenn man in Gl. (14), ausgehend von einer Anfangselektronenkonzentration N_0 , $\dot{N}_p = 0$ setzt und das Integral

$$\int_0^{\infty} N dt \quad \text{berechnet.}$$

Bei kurzen und sehr kurzen Belichtungszeiten tritt der Abbau von Keimen gegenüber dem Aufbau von Keimen nicht in Erscheinung⁴. 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. (17) um eine Stufe erniedrigt, und man erhält aus

$$N^n t^{n-1} = \text{const} \quad (22)$$

mit

$$1 - \frac{1}{n} = p \quad (23a)$$

für niedrige Intensitäten nach (12) und (16a) das SCHWARZSCHILD-Gesetz

$$E \cdot t^p = \text{const} \quad , \quad (3a)$$

⁴Anmerkung: Es sei darauf hingewiesen, daß die obige Betrachtung von einer Idealisierung der wirklichen Verhältnisse bei photographischen Schichten ausgeht. Infolge von Rückreaktionen in anderen Stufen und auch auf Grund der Tatsache, daß in der Photoschicht in statistischer Verteilung mehr oder minder sensibilisierte Körner, die schon Keime niedriger Ordnung enthalten können, vorhanden sind, wird die Ordnung der Zeit im allgemeinen nicht genau um 1, sondern um eine gebrochene Zahl verringert. Im Hinblick auf die Übersichtlichkeit der Gedankenführung soll aber weiterhin die Gültigkeit von Gl. (22) vorausgesetzt werden.

bzw. mit
$$\frac{n}{n-1} = q \quad (23b)$$

die andere Version dieses Gesetzes

$$E^q t = \text{const.} \quad (3a)$$

Bei höheren Lichtintensitäten ist die Elektronenkonzentration im Kristallgitter nach Gl. (16b) der Quadratwurzel der Lichtintensität proportional. Aus

$$E^{\frac{1}{2}} t^{n-1} = \text{const} \quad (24)$$

folgt gemäß Gl. (3a)

$$p = 2\left(1 - \frac{1}{n}\right). \quad (25)$$

Setzt man die SCHWARZSCHILD-Beziehung Gl. (3a) mit variablem p für alle Belichtungsbereiche als gültig an, so geht im Normalbelichtungsbereich ein für geringe Intensitäten vorliegender SCHWARZSCHILD-Exponent von etwa $p = 0,75$ (normaler SCHWARZSCHILD-Effekt) in Richtung höherer Intensitäten in $p = 1,5$ über (inverser SCHWARZSCHILD-Effekt).

Nach Gl. (19) ist der größtmögliche Wert für den SCHWARZSCHILD-Exponenten im Bereich hoher Intensitäten $p = 2$. Gl. (19) ist bezüglich ihrer Entstehung grundsätzlich von Gl. (24) zu unterscheiden. In Richtung kleiner werdender Belichtungszeiten erfolgt ein stetiger Übergang der Schwärzungsfunktion $S = f(E, t)$, wobei die Formulierungen durch Gl. (19) bzw. Gl. (24) als Grenzfälle zu betrachten sind und stets $1 \leq p < 2$ bleibt.

Führt man in Gl. (22) Gl. (15) mit

$$\frac{4\beta\dot{N}_p}{\alpha^2} = aE \quad (26)$$

ein, so erhält man eine Beziehung

$$\boxed{(\sqrt{1 + aE} - 1)t^{1-\frac{1}{n}} = \text{const}} \quad (27)$$

die das Reziprozitätsverhalten der photographischen Schicht im gesamten Normalbelichtungsbereich beschreibt. Vor allem wird durch Gl. (27) das Übergangsgebiet vom normalen zum inversen SCHWARZSCHILD-Effekt erfaßt. Das SCHWARZSCHILD-Gesetz (3a) mit $p = \text{const}$ ist hierin als Sonderfall für den Bereich niedriger Intensitäten enthalten. Die Konstante a ist von den Kristalleigenschaften (Struktur und Dispersion der Fallen, Elektronen- und Ionenbeweglichkeit u. a.) abhängig.

Gl. (27) bringt zum Ausdruck, daß der Reziprozitätsfehler bei niedriger Intensität auf die Reduktion der Bruttoreaktionsordnung in der kinetischen Reaktion des Keimaufbaus um eine Stufe zurückzuführen ist. Es wurde oben bereits erwähnt, daß infolge der Inhomogenität der Silberbromidkörner bezüglich ihrer Sensibilisierung und des Auftretens weiterer Rückreaktionen die zu reduzierende Stufe nicht ganzzahlig zu sein braucht. Zu einer äquivalenten Darstellung kommt man auch, wenn man gebrochene Keimordnungszahlen n annimmt. Unter Umgehung dieser Unsicherheit erhält man, indem man wieder auf Gl. (22) zurückkommt, eine verallgemeinerte Form des SCHWARZSCHILD-Gesetzes nach (27)

$$(\sqrt{1 + aE} - 1)t^p = \text{const} , \quad (27a)$$

in der gemäß dem ursprünglichen Ansatz von SCHWARZSCHILD [6] wiederum $p = \text{const}$ gilt.

Es wurde bereits von SCHWARZSCHILD erkannt, daß die zweite Version des Schwärzungsgesetzes (3b), das hier auf Gl. (27) angewandt wird,

$$(\sqrt{1 + aE} - 1)^q t = \text{const} , \quad (27b)$$

wegen der Umrechnung der Intensität auf die einfache Belichtungszeit insbesondere für die Erfassung der Doppelbelichtungen⁵ spezifische Vorteile besitzt. Die Wirkung der Mehrfachbelichtung ergibt sich einfach als Summe von entsprechend indizierten Termen von Gl. (27b)

$$\sum_{i=1}^j (\sqrt{1 + aE_i} - 1)^q t_i = (\sqrt{1 + aE_g} - 1)^q t_g . \quad (28)$$

Der Index $i = 1, 2, \dots, j$ kennzeichnet die einzelnen Belichtungen und der Index g die Gesamtbelichtung.

In Anbetracht des verallgemeinerten Schwärzungsgesetzes Gl. (27, a, b) gewinnt der Ansatz von MICHALKE Gl. (2) wieder an Interesse. Man kann Gl. (2) nämlich auch in der Form

$$(c_1 E + c_2 E^2)t = \text{const} \quad (29)$$

schreiben, zu einer Reihe ergänzen,

$$(1 + c_1 E + c_2 E^2 + \dots - 1)t = \text{const} , \quad (29a)$$

und in die Gleichung

$$[(1 + aE)^b - 1]t = \text{const} \quad (29b)$$

umwandeln, die auch die Grundform von Gl. (27) ist.

Gl. (29a) kann natürlich nur für hinreichend kleine Intensitäten nach dem zweiten Gliede abgebrochen werden, was in Übereinstimmung mit dem Prüfungsergebnis der MICHALKESchen Formel durch SCHWARZSCHILD [6] steht. Die Konstanten a und b können unter Vernachlässigung der höheren Glieder der Reihe aus den Konstanten c_1 und c_2 nach den Formeln

$$a = c_1 - 2\frac{c_2}{c_1} \quad (30a)$$

und

⁵Doppelbelichtungen kommen bei der (photographischen) Filmüberblendung vor, indem das Endstück einer Filmszene nach der Erstaufnahme zurückgespult und das Anfangsstück der nächsten Szene daraufbelichtet wird. Hierbei ergibt sich jedoch kein kontinuierlicher Übergang, sondern ein sogenanntes „Überblendungsloch“ mit abgesenkter Helligkeit in der Mitte des Überblendungsbereiches. Mit der richtigen Deutung dieser Erscheinung aus dem SCHWARZSCHILDschen Schwärzungsgesetz Gl. (28) wurde von KRÖBER und GERTH [12] ein in der Praxis angewandtes Korrekturverfahren entwickelt (DEFA Studio für Spielfilme, Potsdam-Babelsberg).

$$b = \frac{1}{1 - 2 \frac{c_2}{c_1^2}} \quad (30b)$$

berechnet werden. Auch die KRONsche Hyperbelformel Gl. (5) ist von ähnlicher Bauart.

Die Leistungsfähigkeit von Gl. (27) soll im folgenden durch Vergleich mit den KRONschen Formeln (5) und (6) an Hand einiger Beispiele demonstriert werden: Setzt man voraus, daß die Schwärzung eine eindeutige Funktion der Menge der entwicklungsfähigen Keime sei – eine Einschränkung, durch welche der bei realen Photoschichten auftretende „Dickeneffekt“ [25, 26] unberücksichtigt bleibt –, so wird Gl. (27) durch eine Äquidensite einer durch den Wert der Konstante bestimmten Schwärzung dargestellt. Mit $\text{const} = 1$, $a = 1$ und $n = 4$ hat diese Äquidensite den in der Abb. 5 dargestellten, mit der Realität qualitativ übereinstimmenden Verlauf.

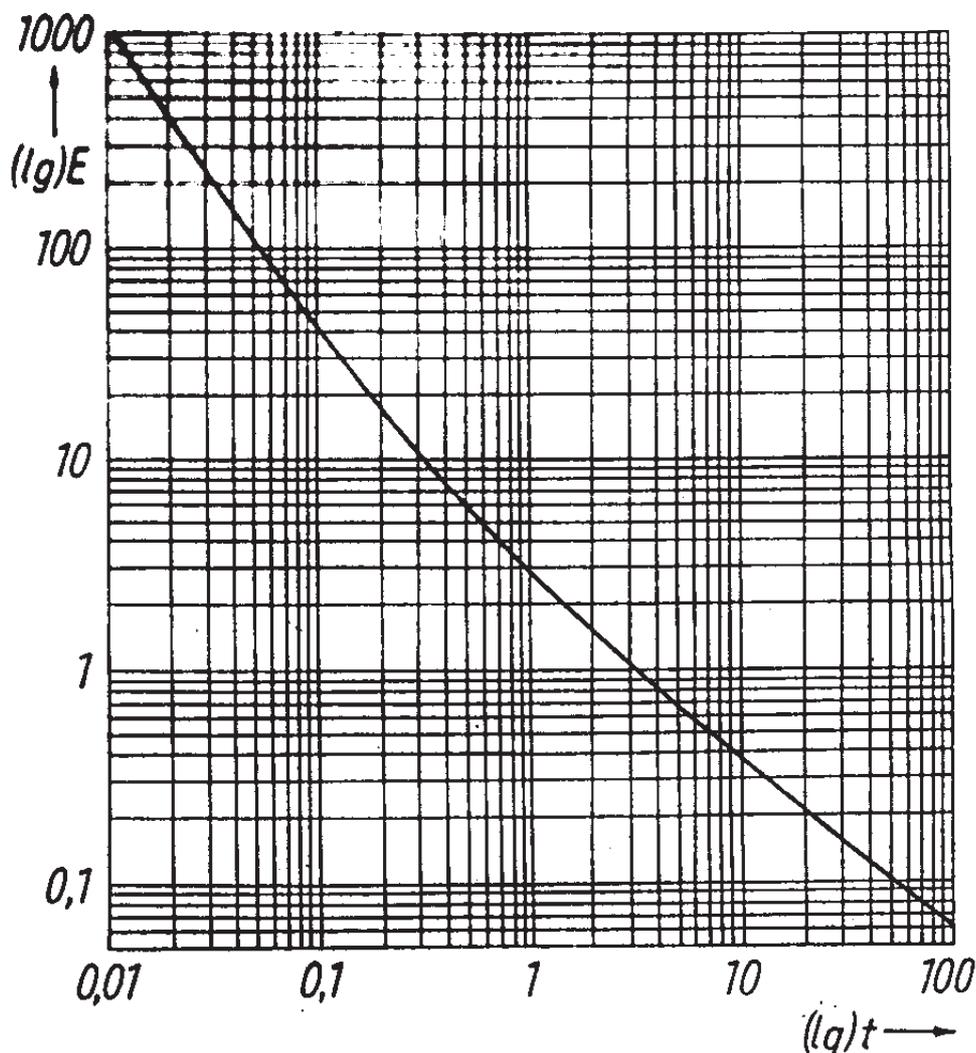


Abb. 5

Verlauf einer Äquidensite der $lgt\text{-}lgE$ -Schwärzungsfläche unter Zugrundelegung der Beziehung Gl. (27).

(Durch die Schreibweise $(lg)E$ wird verdeutlicht, daß es sich hierbei um logarithmische Koordinaten handelt, in deren Teilung die numeri eingetragen sind.)

Berechnet man die Belichtung $H = Et$ nach Gl. (27b)

$$H = \frac{\text{const} \cdot E}{(\sqrt{1 + aE} - 1)^q}, \quad (31)$$

so findet man für

$$E = \frac{q - 1}{a \left(1 - \frac{q}{2}\right)^2} = E_0 \quad (32)$$

ein Minimum der Funktion $H = f(E)$ und damit ein Optimum der Belichtung mit dem größten Wirkungsgrad (Abb. 6).

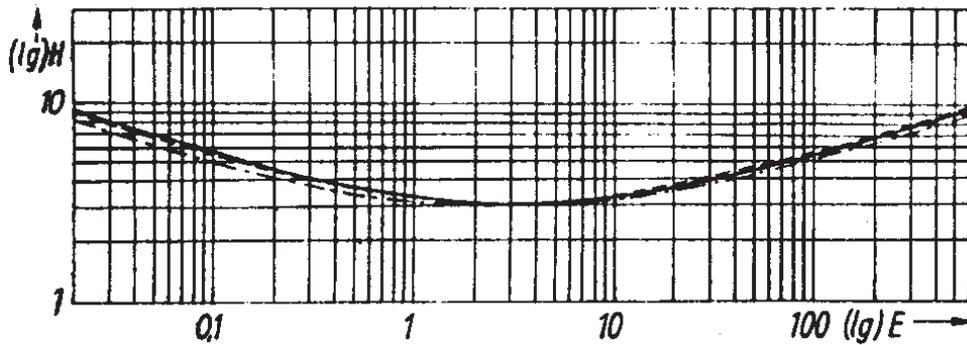


Abb. 6

Vergleich der Reziprozitätskurven, die nach den Formeln (5) (gestrichelt), (6) (strichpunktirt) und (31) (ausgezogen) berechnet wurden.

Daten für alle drei Kurven: $E_0 = 3$, $t_0 = 1$, $m_0 = -\frac{1}{3}$, $m_\infty = +\frac{1}{3}$, $p = 0,75$

Der Anstieg der Kurve nach Gl. (31) ergibt sich in doppeltlogarithmischer Darstellung zu

$$m = \frac{d \ln H}{d \ln E} = 1 - q \frac{a}{2} \frac{E}{1 + aE - \sqrt{1 + aE}}. \quad (33)$$

Für kleine Intensitäten nimmt m den Grenzwert

$$m_0 = \lim_{E \rightarrow 0} m = 1 - q \quad (34a)$$

und für große Intensitäten den Grenzwert

$$m_\infty = \lim_{E \rightarrow \infty} m = 1 - \frac{q}{2} \text{ an.} \quad (34b)$$

Mit (34a) und (34b) läßt sich Gl. (32) auf die folgende einfache Form bringen:

$$aE_0 = -\frac{m_0}{m_\infty^2}. \quad (35)$$

Die Konstante a ist somit aus den Grenzwerten des Anstiegs und dem Minimum der KRONschen Reziprozitätskurve berechenbar.

In Abb. 6 sind zu der ausgezogenen Reziprozitätskurve nach Gl. (31) mit $\text{const} = 1$, $a = 1$ und $q = 4/3$ die KRONsche Hyperbelkurve nach Gl. (5) (punktiert) und die Catenaria nach Gl. (6) (gestrichelt) mit den aus Gl. (32), (34a) und (34b) folgenden Werten von E_0 , m_0 und m_∞ mit $t_0 = 1$ eingetragen. Man ersieht aus der Abb. 6, daß die Hyperbelgleichung, die in ihrer Form auch bereits große Ähnlichkeiten mit Gl. (27) aufweist, die beste Übereinstimmung mit der hier abgeleiteten Gl. (27) bzw. GL. (31) ergibt.

Damit erweist sich Gl. (27) als eine für die photographische Praxis dem KRONschen Schwärzungsgesetz gleichwertige Interpolationsformel. Darüber hinaus gestattet Gl. (27) auch die Erfassung unsymmetrischer Reziprozitätskurven. Dies ist nur nach der KRONschen Kettenliniengleichung (6) mit Hilfe unterschiedlicher Exponenten möglich.

Aus den Meßergebnissen von KRON [10] ergibt es sich aber, daß ein nach (34a) für den Bereich niedriger Intensitäten berechneter SCHWARZSCHILD-Exponent q im allgemeinen verschieden von dem nach (34b) für hohe Intensitäten berechneten SCHWARZSCHILD-Exponenten ist.

Eine formelmäßige Anpassung an diesen Tatbestand ist möglich, wenn man in Gl. (27a) den Wurzelexponenten 2 durch eine gebrochene Zahl $1/b$ ersetzt, wodurch man eine noch allgemeinere Beziehung für das Reziprozitätsverhalten photographischer Schichten im Normalbelichtungsbereich erhält,

$$\boxed{[(1 + aE)^b - 1]t^p = \text{const}} \quad . \quad (27c)$$

Dies entspricht dem Sachverhalt, daß in der Differentialgleichung (13) für die Elektronenkonzentration im Kristallgitter der Elektronenverlust durch Rekombination nicht genau N^2 proportional ist, sondern daß z. B. infolge einer gewissen Bereitschaft eines Defektelektrons, noch mit einem zweiten Elektron zu rekombinieren (F'-Zentren [27]), sich ein kleinerer Exponent als 2 ergibt. Die Lösung der Gl. (13) mit einem beliebigen Exponenten $1/b$ bereitet erhebliche mathematische Schwierigkeiten und ist im allgemeinen nicht geschlossen ausführbar. Der Fehler ist nicht sehr groß, wenn man die Lösung einer solchen Differentialgleichung an den leicht zu behandelnden Fall $b = \frac{1}{2}$ anschließt. Gl. (27c) gilt dann um so genauer, je geringer die Abweichung des Exponenten $1/b$ von 2 ist.

Aus (27c) ergibt sich m_0 wie in (34a), dagegen ist

$$m_\infty = 1 - bq. \quad (34c)$$

Mit (34a) und (34c) ergibt sich

$$b = \frac{1 - m_\infty}{1 - m_0}. \quad (36)$$

Das Minimum der aus Gl. (27c) abgeleiteten Reziprozitätskurve

$$\lg H = \text{const} + \lg E - q \lg[(1 + aE)^b - 1]. \quad (37)$$

ermittelt man mit Hilfe der Iterationsformel

$$aE_0 = \frac{(1 + aE_0)^{1-b} - 1}{m_\infty}, \quad (38)$$

für die in Anlehnung an Gl. (35)

$$aE_0 \approx -\frac{m_0}{m_\infty^{1/b}} \quad (39)$$

als erste Näherungslösung verwendet werden kann.

Liegen die Werte von H , E und m für die linearen Bereiche der Reziprozitätskurve bei niedriger Intensität (H_1, E_1, m_0) und bei hoher Intensität (H_2, E_2, m_∞) vor, so kann man mit den aus Gl. (37) folgenden Grenzwerten für $E \rightarrow 0$ und $E \rightarrow \infty$

$$\lg H_1 = \text{const} + \lg E_1 - q \lg(baE_1) \quad (40a)$$

und

$$\lg H_2 = \text{const} + \lg E_2 - qb \lg(baE_2) \quad (40b)$$

die Konstante a berechnen:

$$\lg a = \frac{1}{q(1-b)} (\lg H_2 - \lg H_1 + m_0 \lg E_1 - m_\infty \lg E_2 - q \lg b). \quad (41)$$

Mit der Kenntnis von a ist auch die Lage des Minimums von E , die optimale Intensität der Reziprozitätskurve, gegeben. Berechnet man schließlich noch die Konstante in Gl. (39) nach einem beliebigen Wertepaar der empirisch gegebenen Reziprozitätskurve, so sind alle zur Konstruktion der Kurve benötigten Konstanten bekannt.

Die Konstruktion der Reziprozitätskurve soll im folgenden an Hand eines Beispiels nach historischen Messungen erläutert werden.

In der folgenden Tabelle sind die Meßwerte zusammengestellt, die KRON [10] bei der Aufnahme der stark unsymmetrischen Reziprozitätskurve von Seed-27-Platten fand:

$\lg E$	$\lg H$	$\lg E$	$\lg H$
0,939 - 2	0,138 - 1	0,754 - 4	0,037 - 1
0,859 - 2	0,139 - 1	0,653 - 4	0,045 - 1
0,744 - 2	0,110 - 1	0,561 - 4	0,063 - 1
0,626 - 2	0,119 - 1	0,449 - 4	0,072 - 1
0,554 - 2	0,081 - 1	0,350 - 4	0,087 - 1
0,442 - 2	0,105 - 1	0,248 - 4	0,098 - 1
0,366 - 2	0,102 - 1	0,155 - 4	0,111 - 1
0,248 - 2	0,086 - 1	0,051 - 4	0,126 - 1
0,165 - 2	0,065 - 1	0,950 - 5	0,161 - 1
0,045 - 2	0,070 - 1	0,853 - 5	0,178 - 1
0,945 - 3	0,061 - 1	0,757 - 5	0,178 - 1
0,856 - 3	0,037 - 1	0,652 - 5	0,206 - 1
0,756 - 3	0,042 - 1	0,547 - 5	0,225 - 1
0,658 - 3	0,026 - 1	0,440 - 5	0,262 - 1
0,559 - 3	0,012 - 1	0,359 - 5	0,266 - 1
0,449 - 3	0,997 - 2	0,258 - 5	0,264 - 1
0,346 - 3	0,997 - 2	0,135 - 5	0,299 - 1
0,242 - 3	0,002 - 1	0,032 - 5	0,298 - 1
0,141 - 3	0,011 - 1	0,867 - 6	0,357 - 1
0,044 - 3	0,008 - 1	0,766 - 6	0,359 - 1
0,948 - 4	0,020 - 1	0,577 - 6	0,421 - 1
0,851 - 4	0,031 - 1	0,495 - 6	0,431 - 1

Die Werte dieser Tabelle wurden als Punkte in das Diagramm Abb. 7 eingetragen.

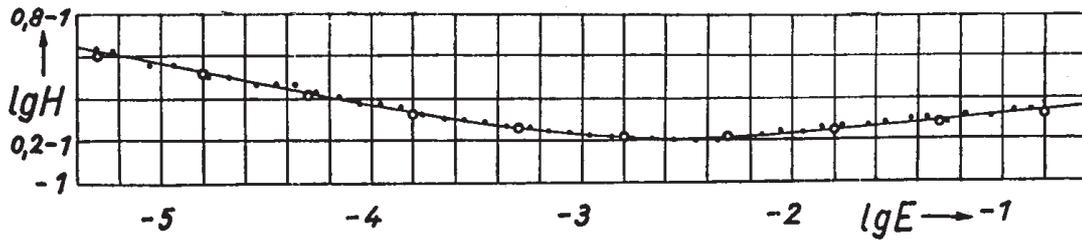


Abb. 7.

Reziprozitätskurve, die nach den von KRON [10] für Seed-27-Platten ermittelten Meßwerten (schwarze Punkte) konstruiert wurde.

Die Kreise kennzeichnen die nach Gl. (37) berechneten Werte der Reziprozitätskurve (Rechenstabgenauigkeit).

Aus der Kurvendarstellung in Abb. 7 entnimmt man folgende Größen:

$$m_0 = -0,192$$

$$m_\infty = 0,091$$

Nach Gl. (34a) ergibt sich hieraus

$$q = 1 - m_0 = 1,192$$

und nach Gl. (36)

$$b = 0,764 .$$

Aus der Kurve entnimmt man weiterhin für

$$\lg E_1 = -5 \qquad \lg H_1 = 0,325 - 1$$

und für $\lg E_2 = -1 \qquad \lg H_2 = 0,148 - 1 .$

Mit diesen Werten errechnet man nach Gl. (41)

$$\lg a = 3,590$$

bzw. $a = 3890 .$

Die Lage des Minimums der Reziprozitätskurve ergibt sich nach (38) zu

$$aE_0 = 5,35 .$$

Demzufolge liegt das Belichtungsoptimum dieser Kurve bei $\lg E_0 = 0,139 - 3$ und nicht, wie von KRON angegeben, bei $\lg E_0 = 0,35 - 3$. Die Konstante in Gl. (39) ergibt sich mit $\lg H_0 = 0,020 - 1$ zu $\text{const} = 2,476$. In Abb. 7 sind die mit diesen Konstanten nach Gl. (37) berechneten Werte als Kreise eingetragen.

Die Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Werte der Reziprozitätskurve in Abb. 7 ist im ganzen befriedigend. Die empirischen Kurven scheinen allerdings in der Umgebung des Minimums eine etwas stärkere Krümmung zu besitzen als die berechneten.

Es wurde noch an weiteren von KRON angegebenen Reziprozitätskurven das b nach (36) ermittelt. Es ergab sich bei fast allen Kurven im Mittel ein Wert von $b = 0,75$.

Aus Tafel VII seiner Veröffentlichung [10] gibt KRON eine Kurvenschar von Reziprozitätskurven mit der Schwärzung als Parameter an. Die hieraus abgelesenen Werte von S , m_0 , m_∞ , q , p und b sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

S	m_0	m_∞	q	p	b
0,48	- 0,24	0,29	1,24	0,807	0,572
0,54	- 0,23	0,275	1,23	0,813	0,580
0,59	- 0,24	0,25	1,24	0,807	0,606
0,63	- 0,205	0,24	1,205	0,830	0,631
0,66	- 0,205	0,20	1,205	0,830	0,663
0,685	- 0,205	0,15	1,205	0,830	0,706
0,705	- 0,20	0,15	1,200	0,833	0,708
0,720	- 0,19	0,15	1,200	0,833	0,708
0,720	- 0,19	0,14	1,19	0,841	0,723
0,730	- 0,19	0,175	1,19	0,841	0,695

Aus der graphischen Darstellung von b als Funktion von S (Abb. 8) kann man entnehmen, daß sich b mit abnehmender Schwärzung der Reziprozitätskurve verringert. Wenn die Extrapolation (gestrichelt) der KRONschen Messungen in Richtung geringerer Schwärzungen gerechtfertigt ist, scheint sich b mit $S \rightarrow 0$ asymptotisch dem Wert $b = \frac{1}{2}$ zu nähern.

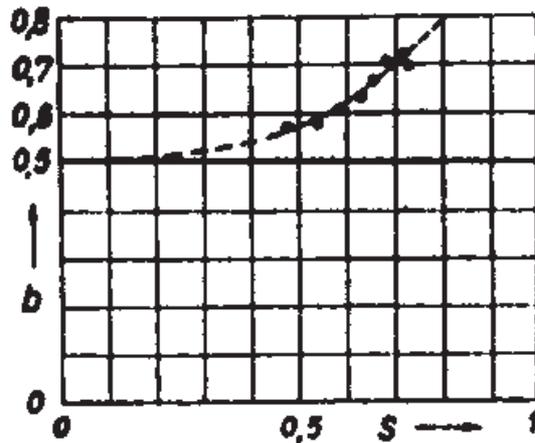


Abb. 8

Abhängigkeit des Exponenten b von S nach der Reziprozitätskurvenschar von KRON [10] (dort Tafel VII)

Setzt man voraus, daß für näherungsweise symmetrische Reziprozitätskurven, wie sie von KRON häufig gefunden wurden, der aus der Theorie folgende Wert $b = \frac{1}{2}$ gilt, so ergibt sich durch Gleichsetzung der Absolutbeträge von (34a) und (34b) bzw. mit

$$m_0 = -m_\infty \quad (42)$$

der SCHWARZSCHILD-Exponent $q = \frac{4}{3}$ bzw. $p = \frac{3}{4}$.

Dieser Wert tritt auch nach den Untersuchungen von SCHWARZSCHILD sehr häufig auf. Im allgemeinen variiert p zwischen 0,6 und 0,9. Berechnet man versuchsweise die Keimordnungszahl n nach Gl. (23a) mit $p = 0,75$, so wird man auf $n = 4$ geführt. Auch STOCK [28] kommt bei der Berechnung des SCHWARZSCHILD-Exponenten für den Grenzfall der Langzeitbelichtung unter Zugrundelegung einer 3stufigen Reaktion des Keimaufbaus zu dem gleichen Wert

$$p = \frac{3}{4}.$$

Mit dem als Grundlage zur theoretischen Deutung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes versuchten Ansatz der Reduktion der Ordnung der Zeit um eine *g a n z e* Stufe ergäbe sich, daß erst Keime von 4. Ordnung an entwicklungsfähig seien, während Keime mit niedrigerer Ordnung die Rolle von Subkeimen spielen. Die Entwicklung findet an der Grenzschicht Silberbromidkristall/Entwickler statt. Nach der Silber-Elektroden-Theorie der Entwicklung von GURNRY und MOTT [29] steht dabei ein Teil des Keims mit dem Kristall und der andere mit der Entwicklerlösung in elektrischer Berührung. Zur Durchstoßung der elektrischen Doppelschicht [30], die den Kristall vor dem zu frühen Zugriff des Entwicklers schützt, ist ein räumliches Keimgebilde erforderlich. Der Keim muß daher aus mindestens *vier Grundbausteinen* (vermutlich Silberatomen) bestehen, die man sich in Tetraederform angeordnet vorstellen kann.

Schließt man auch die oben diskutierte Möglichkeit von gebrochenen Keimordnungsstufen in diese Betrachtung mit ein, so kann doch der Wert $n = 4$ – auch als mittlere Keimordnungszahl – eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen, zumal dieser Wert auch durch die Silberbedampfungsversuche von REINDERS und HAMBURGER [20] gestützt wird.

5 Zusammenfassung

Der Versuch einer theoretischen Deutung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes führt auf die Herleitung einer Beziehung für das *Reziprozitätsverhalten photographischer Schichten*, die als eine Erweiterung des SCHWARZSCHILD-Gesetzes für den gesamten Normalbelichtungsbereich angesehen werden kann und welche die in der historischen Einführung 2. dargelegten Erfahrungen auf diesem Gebiet weitgehend richtig wiedergibt.

ANMERKUNG

Herrn Prof. Dr. WEMPE sei hiermit herzlich für den mir zuteil gewordenen ehrenvollen Auftrag gedankt, an der Wirkungsstätte KARL SCHWARZSCHILDs über neuere Versuche zur Deutung des SCHWARZSCHILDschen Schwärzungsgesetzes vortragen zu dürfen.

Literatur

- [1] BUNSEN, R. W., und H. E. ROSCOE: Photochemische Untersuchungen der Physik und Chemie. Pogg. Ann. (2) **117** (1862) 529.
- [2] ABNEY, W. de W.: On the Opacity of the Developed Photographic Image. Phil. Mag. **48** (1874) 161.
- [3] SCHEINER, J.: Application de la photographie á la determination des grandeurs stellaires, Bull. du comité permanent international pour l'exécution photographique la carte du ciel, **1** (1889) 227.
- [4] MICHALKE: Aktinometrische Untersuchungen. 1. Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungszeit und der Lichtintensität. Phot. Mitt. **27** (1890) 123, 261, 290, 305
- [5] ABNEY, W. de W.: The Failure in a Photographic Law with Very Intense Light. Phot. J. **18** (1894) 302.
- [6] SCHWARZSCHILD, K.: Beiträge zur photographischen Photometrie der Gestirne. Publ. der v. KUFFNERSchen Sternwarte, Wien-Ottakring, **5** (1899) C1 bis C50, C129 bis C135.
Ferner:
Über Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz für Bromsilbergelatine. Phot. Korr. **36** (1899) 109. On the Deviations form the Law of Reciprocity for Bromide of Silver Gelatine. Astrophys. J. **11** (1900) 117.
- [7] ENGLISCH, E.: Das Schwärzungsgesetz in Bromsilbergelatine. W. Knapp, Halle, 1901.
- [8] HALM, J.. Monthly Not. R. A. S. **82** (1922) 472 .
- [9] SHEPPARD, S. E., und C. E. K. MEES: Investigations on the Theory of the Photographic Proecess. Longmans, Green and Co., London 1907, S. 70.
- [10] KRON, E.: Über das Schwärzungsgesetz photographischer Platten. Publ. des Astrophys. Obs. Potsdam **22** (1913) Nr. 67.
Ferner:
Über das Schwärzungsgesetz photographischer Trockenplatten. Ann. der Phys. **41** (1913) 751.
- [11] ARENS, H., und J. EGGERT: Über die Schwärzungsfläche photographischer Schichten. Z. phys. Chem. **131** (1928) 297.
- [12] KRÖBER, K., und E. GERTH: Sensitometrie der Doppelbelichtung in Anwendung auf die Filmüberblendung. Bild und Ton **17** (1964) 98, 130.
- [13] GERTH, E.: Eine einfache Methode der Sensitometrie mit Hilfe der Äquidensiten und ihre Anwendung insbesondere für Probleme der Doppelbelichtung. Dissertation, Potsdam 1965.

- [14] LAU, E., und W. KRUG: Die Äquidensitometrie. Akademie-Verlag, Berlin 1957.
- [15] WEBB, J. H.: The Photographic Reciprocity Law Failure for Radiations of Different Wave Length. *J. O. S. A.* **23** (1933) 316.
- [16] WEBB, J. H.: The Effect of Temperature upon Reciprocity Law Failure in Photographic Exposures. *J. O. S. A.* **25** (1935) 4.
- [17] BERG, W. F.: Reciprocity Failure of Photographic Materials at Short Exposure Times. *Proc. Roy. Soc.* **174A** (1940) 559.
- [18] ARENS, H.: Über die Schwärzungsfläche photographischer Schichten. *AGFA-Veröff.* **3** (1933) 11.
- [19] BURTON, P. O., und W. F. BERG: Study of Latent-Image Formation by a Double-Exposure Technique. *Phot J.* **86B** (1946) 2, 62, **88B** (1948) 13, 84.
- [20] REINDERS, W., und L. HAMBURGER: Zur Silberkeimtheorie des latenten Bildes. I. Die kritische Keimgröße. *Z. wiss. Phot.* **31** (1932) 32. II. Die Größe und die Art der Keime und Prokeime bei Bromsilberemulsionen. *Z. wiss. Phot.* **31** (1933) 265. Ferner:
REINDERS, W., und R. W. P. DEVRIES: Zur Silberkeimtheorie des latenten Bildes. *Rec. trav. chim.* **56** (1937) 985
- [21] CANDLER, G.: Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz bei hohen Intensitäten. *Z. wiss. Phot.* **53** (1959) 75. Reciprocity Failure and the Trap Population, I. Theory. *Z. wiss. Phot.* **55** (1961) 41. Reciprocity Failure and the Trap Population. II. Some Empirical Laws. *Z. wiss. Phot.* **55** (1961) 64. Reciprocity Failure in a Photographic Emulsion. *Z. wiss. Phot.* **57** (1963) 199.
- [22] TRIVELLI, A. P. H.: Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes. XIV. Die Theorie des latenten Bildes. *Z. wiss. Phot.* **6** (1908) 252, 273. Beitrag zur Kenntnis der Subhaloide. *Z. wiss. Phot.* **6** (1908) 358.
- [23] SCHAUM, K.: Anwendung der Photochemie auf die Photographie. *Z. f. Elektrochem.* **33** (1908) 483. Über den Mechanismus der photochemischen Reaktion an Halogensilberschichten. *Z. wiss. Phot.* **7** (1909) 401.
- [24] MOTT, N. F., und G. W. GURNEY: *Electronic Process in Ionic Solids*. Clarendon Press, Oxford 1940.
- [25] GERTH, E.: Analytische Darstellung der Schwärzungskurve unter Berücksichtigung des SCHWARZSCHILD-Effekts. *Z. wiss. Phot.* **59** (1965) 1.
- [26] MEES, G. E. K.: *The Theory of the Photographic Process*. New York 1954, S. 187.
- [27] GERTH, E.: Grundriß der heutigen Theorie des photographischen Prozesses. *Bild und Ton* **16** (1963), S. 299.

- [28] STOCK, J.: Remarks on the Critical Time Period and the SCHWARZSCHILD Exponent in Photographic Process. J. O. S. A. 46 (1956) 17.
- [29] GURNEY, R. W., und N. F. MOTT: The Theory of the Photolysis of Silver Bromide and the Photographic Latent Image. Proc. Roy. Soc. **164A** (1938) 151.
- [30] SCHWARZ, G., und F. URBACH: Zur lichtelektrischen Theorie des latenten Bildes. Z. wiss. Phot. **31** (1932) 77.

Anmerkung des Verfassers im Jahre 2008:

Der Artikel aus der *Wissenschaftliche Zeitschrift der Pädagogischen Hochschule Potsdam* 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. Die Abbildungen wurden direkt aus dem originalen Sonderdruck kopiert und weisen daher Qualitätsmängel auf. In den Formeln wurde die von dem Textprogramm favorisierte Schreibweise der Variablen in Kursiv (Italics) übernommen. Die Arbeit ist weiterhin zitierfähig in Bezug auf den Originaldruck vom Jahre 1966. Das Zitat der Homepage www.ewald-gerth.de/22.pdf ist ebenfalls gestattet.

Comment of the author in 2008:

The article from the journal *Wissenschaftliche Zeitschrift der Pädagogischen Hochschule Potsdam* 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, which are taken directly from the original reprint. 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 article may be quoted further on in relation to the original of the year 1966. Quoting the homepage by the address www.ewald-gerth.de/22.pdf is allowed, too.

Comment of the author in 2016:

The manuscript of the article was published in the journal *Wissenschaftliche Zeitschrift der Pädagogischen Hochschule Potsdam* as an excerpt of the author's thesis, which was defended on November 19th, 1965: www.ewald-gerth.de/19verteidigung.pdf
 A first explanation of the SCHWARZSCHILD-effect was given in 1965: www.ewald-gerth.de/16.pdf
 The theoretical interpretation of the SCHWARZSCHILD-effect is contained in the postdoctoral thesis of the author: www.ewald-gerth.de/germanus/dissertation-b.pdf – Book: ISBN 978-3816-4299-1

Extended Abstract: www.ewald-gerth.de/22abs.htm

On the theoretical interpretation of SCHWARZSCHILD's law of blackening

with a recognition of the founder of Scientific Photography:

Karl Schwarzschild

(Lecture, given on May 16th, 1966 at the Astrophysical Observatory Potsdam
on a colloquium in memory of the 50th anniversary of KARL SCHWARZSCHILD's death)

by Ewald Gerth

Abstract

The lecture, which has been elaborated afterwards to some extent for publication, started with a commemoration of the famous astrophysicist KARL SCHWARZSCHILD (1873–1916), who is regarded as the founder of the discipline *Scientific Photography*. SCHWARZSCHILD realized by means of long-time exposures of stellar objects, that the efficiency of the exposure declines with exposure time; that means: the product of light intensity E and time t , the so-called *reciprocity law* $E \cdot t = \text{const}$, established by BUNSEN and ROSCOE generally for all photochemical reactions, in case of photography has to be replaced with a law in the form $E \cdot t^p = \text{const}$, where p is an exponent within the limits $0.7 < p < 1$.

SCHWARZSCHILD's law is an analytical formulation of an empirically found result – without interpretation of the underlying physics. Similar attempts were already made by ABNEY, MIETHE, MICHALKE, SCHEINER, KRON, and others. The author shows, that the physics of crystals, by accounting for the photoelectric effect and the creation of inter-lattice free electrons and defect-electrons interacting with silver ions, can give a reasonable interpretation and even an analytical derivation of SCHWARZSCHILD's and KRON's formulae.

The new concept: The build-up process of development specks at structural defects in crystals of silver bromide of 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 thermal and chemical decay as well as the photoelectric effect acting directly onto the already created specks, consisting of conglomerated silver atoms. 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 extremely unstable and distinguished by a high power of absorption for light of special wavelengths, such first-degree specks will easily be destroyed so that saturation occurs already in the first reaction step, resulting in the reduction of the order of the exposure time by one degree. After the decay of almost all primarily created specks, those remaining will gradually grow by successively adding silver ions and recharging with free electrons. Only such specks, which have accumulated at least four silver atoms, are capable of releasing the photographic development of the whole silver grains.

SCHWARZSCHILD's well-known photographic blackening law

$$E \cdot t^p = \text{const.} \quad (p - \text{Schwarzschild-exponent})$$

describes only the long-term exposure effect.

After the new concept, the validity of this law is extended to long and short exposure times with a transition region expressed by a formula

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

The new blackening formula will be proved using the *historical* measurements made by KRON.