

# Anforderungen an Röntgenaufnahmen für quantitative Untersuchungen

## Beitrag zur Kenntnis der numerischen Schwärzungskurve bei Belichtung mit Röntgenstrahlen und der Entwicklungsbedingungen von Röntgenfilmen

Von Dr. E. TREIBER und Dr. J. SCHURZ\*), Graz

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz

Für quantitativ auszuwertende Röntgenaufnahmen benötigt man klare, kontrastreiche Röntgennegative. Weiter werden gefordert möglichst geringer Untergrundschleier, feines Korn und häufig strenge Proportionalität zwischen Röntgenintensität und Filmschwärzung. Es wird gezeigt, daß selbst bei günstigem Negativmaterial und harter Entwicklung die Proportionalität praktisch nur etwa bis  $S = 1$  geht und wie weit durch Variation der Entwicklerzusammensetzung eine „kontrastreiche Feinkornentwicklung“ und eine Herabdrückung des Schleiers erzielt werden kann. Weitere Fortschritte sind von der Emulsionsherstellung zu erwarten.

Für medizinische Zwecke sowie für visuelle Auswertungen von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen u. dgl. ist lediglich besonderer Wert auf ein kontrastreiches (Entwicklungsfaktor  $\gamma_{\infty} > 2$ ), klares Negativ zu legen, dem insbes. die im Handel befindlichen „Zahnfilm-Entwickler“<sup>1)</sup> entsprechen. Dagegen gehen die Anforderungen an eine Aufnahme, die anschließend durch Photometrieren auszuwerten ist, weit darüber hinaus. Bereits bei einer präzisen Lagevermessung von Reflexen (wie z. B. genaue Festlegung der Durchmesser von *Debye-Scherrer*-Kreisen), insbes. an sehr unvollkommen ausgebildeten Kristalliten, wie Cellulose, Eiweißkörper, Kunststoffe usw. mit Hilfe eines Mikrophotometers, lassen sich nach *Legrand*<sup>2)</sup> in den daraus ableitbaren Reflexionswinkeln im besten Fall, wegen der mangelnden Feinkörnigkeit und Kornregelmäßigkeit der entwickelten Filmemulsionen, nur Genauigkeiten zwischen 2 und 4 Winkelminuten erzielen. Bei allen Aufnahmen, wo es außer einer sehr präzisen Festlegung der Abstände von Reflexen auf dem Film noch auf die Messung der Intensität der Streustrahlung (quantitative Photometrierung) ankommt, muß im Schwärzungsbereich des Negativs die Proportionalität zwischen der Filmschwärzung  $S$  und der Röntgenintensität  $J$  streng erfüllt sein.

Im speziellen Fall der Röntgenkleinwinkeltechnik bestehen besonders extreme und vielfach widersprechende Forderungen nach einem kontrastreich arbeitenden Entwickler von großem „speed“, der feines Korn bei möglichst klarem Untergrund liefert. Die Forderung nach Kontrast und „Aktivität“ (speed) ergibt sich im wesentlichen aus der Tatsache, daß die mit zunehmendem Ablenkungswinkel sehr rasch abfallenden Streuintensitäten sehr lange Expositionszeiten erfordern. Denn selbst über einen klaren Untergrund geringer Schwankung ist ein Schwärzungseffekt nur sicher zu erkennen und einwandfrei photometrierbar, wenn die relative Schwärzung  $\Delta S$  größer als etwa 0,05 ist<sup>3)</sup>. Und der Versuch, zu immer kleineren Winkeln vorzudringen, erfordert darüber hinaus für eine exakte Auflösung ein besonders feinkörniges Negativ<sup>4)</sup>. Um diese Schwierigkeiten – die, wie noch dargelegt werden kann, zu Kompromissen zwingen – zu umgehen, wurde z. B. von *Kratky*, *Treiber* und *Schurz*<sup>4)</sup> ein Gerät zur automatischen Kornzählung entwickelt, welches die Mikrophotometrierung ersetzen soll.

### Die Proportionalität zwischen Röntgenintensität $J$ und Filmschwärzung $S$

Die quantitative Auswertung von Röntgendiagrammen setzt bekanntlich die Kenntnis der gestreuten Röntgenstrahlintensitäten in Abhängigkeit vom Glanzwinkel  $\theta$  voraus. Die Intensitätsmessung auf photographischem Wege bedient sich dabei des andersgearteten Verhaltens lichtempfindlicher Silberhaloid-Emulsionen gegenüber Röntgenstrahlen, demzufolge die Intensität (und wegen der Gültigkeit des *Bunsen-Roscoeschen* Reziprozitätsgesetzes auch das Produkt  $J \cdot t$ ) dieser Strahlen der Schwärzung  $S$  direkt proportional ist<sup>5)</sup> (vgl. Bild 1).

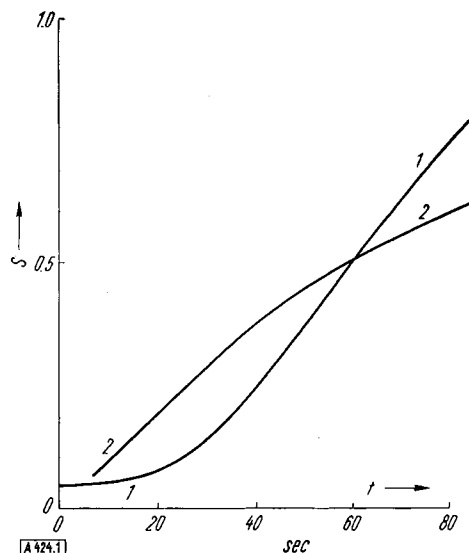


Bild 1  
Schwärzungskurven der gleichen Emulsion für Licht (1) und Röntgenstrahlen (2) nach *Eggert* und *Rahts*.

Daß die numerischen Schwärzungskurven für Röntgenbelichtung über einen großen Bereich geradlinig verlaufen, ist verschiedentlich nachgewiesen worden, und man nimmt heute allgemein an, daß diese Linearität bis zu  $S \sim 1,1$  erfüllt ist (*Hoerlin*<sup>6)</sup> arbeitet noch bei  $S = 1,5$ ). Nun ist zweifelsfrei bei Einkornschichten – die für viele photographische Versuche Verwendung finden – die Linearität weitreichend. D. h. über 90% der betrachteten Fläche können durch Silberkörner opak sein, jedoch darf dieses Verhalten bei dem handelsüblichen Negativmaterial nicht

\*) Dzt. Polytechn. Institute of Brooklyn, New York.

1) Z. B. *Tetenal*-Röntgen Zahnfilmentwickler, *Agfa*-Röntgenzahnfilmentwickler usw.

2) Ch. *Legrand*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 226, 1983 [1948].

3) J. *Schurz*, Dissert. Univers. Graz [1951].

4) O. *Kratky*, E. *Treiber* u. J. *Schurz*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56, 143 [1952].

5) Vgl. J. *Eggert* u. W. *Rahts* in „Handbuch d. Physik“ von H. *Geiger* u. K. *Scheel*, Bd. XIX, Berlin [1928].

6) H. *Hoerlin*, Z. Naturforsch. 6a, 344 [1951].

ohne weiteres vorausgesetzt werden, weil die Phänomene durch verschiedene Sekundärerscheinungen verwischt werden.

Der eine von uns<sup>3)</sup> konnte an genau photometrierten, monochromatischen Primärstrahlungen tatsächlich zeigen, daß sowohl in Abhängigkeit vom Filmmaterial wie insbesondere vom verwendeten Entwickler schon vor  $S = 1$  die Linearität nicht mehr streng erfüllt ist. Es hat den Anschein, daß die Schwärzungszunahme um so länger linear verläuft, je „härter“ ein Entwickler arbeitet und je kleiner der Untergrundschleier ist.

Im vorliegenden wurden an einer gut stabilisierten Röntgenanlage<sup>7)</sup> mit Ni-Filterung einige Messungen auf Kodak-Regulix-Film als Aufnahmematerial wiederholt. Das Ergebnis für drei verschiedene Entwickler mit den Entwicklungsfaktoren ( $\gamma_{\infty}$ ) 1,6, 2 und 2,3 ( $\gamma_{\infty}$  gemessen am gleichen Filmmaterial unter denselben Entwicklungsbedingungen, jedoch bei Verwendung von sichtbarem Licht) ist in Bild 2 dargestellt. Es geht aus der Abbildung überzeugend hervor, daß strenge Linearität nur bis  $S < 1$  vorausgesetzt werden darf und Abweichungen um so früher auftreten, je „weicher“ der Entwickler arbeitet.

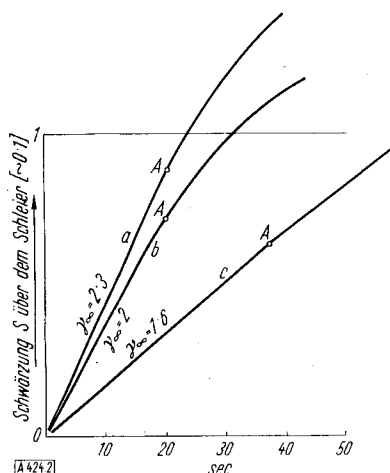


Bild 2  
Schwärzungskurven, aufgenommen auf Kodak-Regulix-Röntgenfilm mit Ni-gefilterter Cu-Ka-Strahlung. Schwärzung über dem Untergrund (Schleier) in Abhängigkeit von der Belichtungszeit; Entwickelt mit Agfa-Zahnfilmentwickler (a), Kodak D 19b (b) und PGM 1 (c). A = Punkt, bis zu dem strenge Linearität erfüllt ist

### Die Körnigkeit der Röntgenfilme

Die Schwankungen der Photometerwerte werden im wesentlichen von der Körnigkeit beeinflusst (Selwyn<sup>8)</sup> stellt die Mikrophotometerschwankung als eine Funktion der Körnigkeit dar). Ferner darf als bekannt vorausgesetzt werden, daß gerade Röntgenemulsionen zum Großteil grobkörnige Schichten sind<sup>5)</sup>. Dazu kommt noch der kornvergrößernde Einfluß der Röntgenstrahlen an und für sich, speziell im Gebiet von 0,1 bis 0,04 Å<sup>9)</sup>.

Die Bilder 3a und b — Ausschnitte aus photometrierten Eder-Hecht-Keilkopien auf Kodak-Regulix-Röntgenfilm — zeigen nun als Beispiel, welche Schwierigkeiten in der genauen Festlegung der Höhe der Photometerausschläge bestehen. Bild 3c mag andeuten, wie wenig exakt oft eine Lagevermessung verbreiteter Reflexe ist. Im Vergleich zu 3a zeigt Kurve 3b bereits deutlich den günstigen Einfluß einer Feinkornentwicklung am selben Filmmaterial unter sonst gleichen Bedingungen.

Wie schon Eggert und Rahts<sup>5)</sup> betonen, sind unter den Anforderungen an den photographischen Prozeß für wis-

senschaftliche Zwecke hervorzuheben: Möglichst geringe und gleichmäßige Korngröße in der Struktur des Negativs sowie möglichst geringer Schleier.

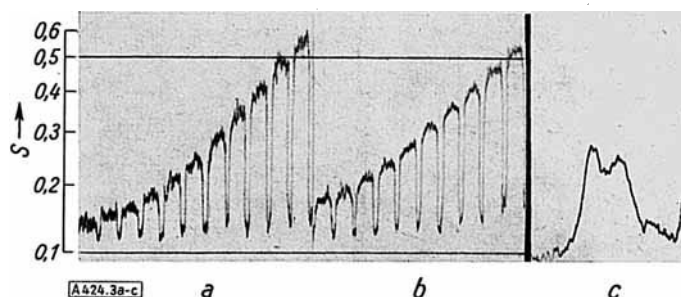


Bild 3 a, b, c  
Eder-Hecht-Keilkopien auf Regulix-Film. a) entwickelt mit Agfa-Zahnfilmentwickler; b) entwickelt mit PGM 1; c) Photometerkurve einer Röntgenfaseraufnahme, entwickelt mit Kodak D 19b

Es war uns vollkommen klar, daß entscheidende Verbesserungen in Korngröße und Untergrundschleier nur von Seiten der Emulsionsherstellung erwartet werden dürfen; für viele Zwecke wird man — wo man geringere Empfindlichkeiten ( $\sim 1/5$  <sup>4)</sup>) in Kauf nehmen kann — gegenwärtig mit anderen Negativmaterialien arbeiten. Z. B. wurde von Kratky und Mitarbeitern<sup>4)</sup> zur Kornzählung die photomechanische Platte B von Perutz verwendet, und für besondere Zwecke der Mikroradiographie empfehlen Engström und Lindström den Lippmann-Film<sup>10)</sup>.

Immerhin waren zunächst Entwicklungserfolge, die über den Fortschritt des Bildes 3b hinausgingen, ermutigend genug, um uns auch mit Fragen der Feinkornentwicklung von Röntgenfilmen zu beschäftigen.

Wie bekannt, kann mit echten Feinkornentwicklern im optimalen Fall der Korndurchmesser auf  $\sim 1/3$  verringert werden, wobei vor allem auch die Korngröße eine gleichmäßigere wird. Die Untersuchung von Meidinger<sup>11)</sup> gibt den Schlüssel zum Verstehen dieses Verhaltens: Bei relativ zur Rapidentwicklung gleicher Anentwicklungsfähigkeit der Körner wird die Durchreduktionszeit derselben stark verlängert, so daß nach einer entsprechenden Entwicklungsdauer erst kleine Teile der anentwickelten großen Körner zu Silber reduziert sind und diese nach dem Fixieren in kleinere Silber-Teilchen aufgeteilt erscheinen. Kornzusammenballungen, wie bei Rapidentwicklung öfter anzutreffen ist (vgl. Bild 4, I), werden bei Feinkornentwicklung kaum beobachtet. Es ist ferner auch verständlich, daß durch zu lang ausgedehnte Entwicklung die Wirksamkeit der Feinkornentwicklung rückgängig gemacht werden kann, so daß Fanstone<sup>12)</sup> ein allgemeines Rezept zur Erzielung eines feinen Kornes in reichlicher Belichtung und kurzer Entwicklung sieht (vgl. Bild 4, II). Somit erscheinen allein durch die Anwendung von Feinkornentwickler zwei der eingangs gestellten Forderungen — nämlich Feinkörnigkeit und Korngleichmäßigkeit — bis zu einem gewissen Grad erreichbar. Andererseits ist nach den Untersuchungen von Meidinger offensichtlich, daß die Feinkornentwicklung gegenüber der Rapidentwicklung stets weniger Silber liefert, daß man dementsprechend also mit einer verringerten Schwärzung oder gleichbedeutend mit einer geringeren Filmempfindlichkeit neben abgeschwächten Kontrasten zu rechnen hat. In der Lichtbildtechnik kann man wegen der hohen Empfindlichkeit der sensibilisierten Schichten dem leicht durch längere Belichtung Rechnung tragen, jedoch sind die Verhältnisse

<sup>7)</sup> L. Kahovec, u. E. Treiber, Chem.-Ing.-Technik 23, 368 [1951].

<sup>8)</sup> E. W. H. Selwyn, Sci. Ind. photogr. [2] 20, 409 [1949].

<sup>9)</sup> R. H. Herz, Photographic J. (B) 89, 89 [1949].

<sup>10)</sup> A. Engström u. B. Lindström, Acta Radiologica 35, 33 [1951].

<sup>11)</sup> W. Meidinger, Z. Naturforsch. 6a, 375 [1951].

<sup>12)</sup> R. M. Fanstone, Brit. J. Photogr. 90, 287 [1943].

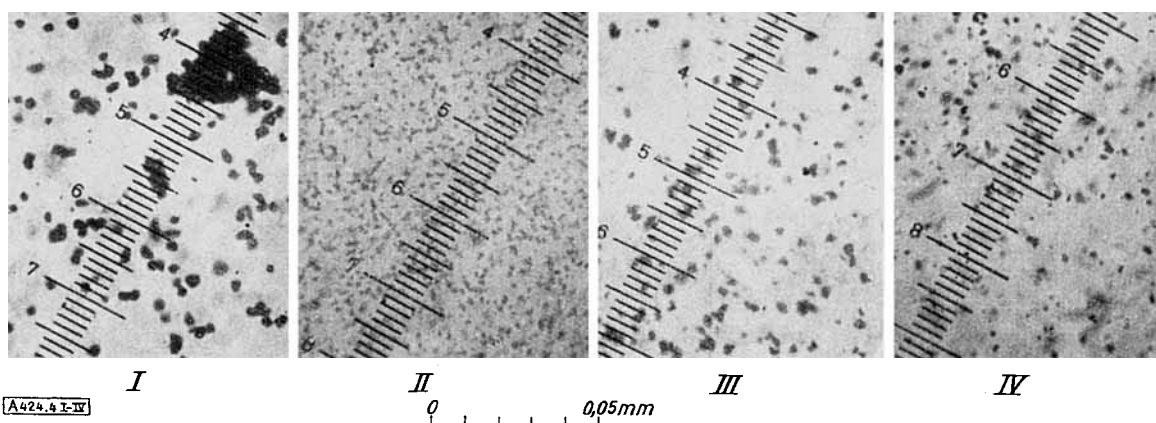


Bild 4. Lichtmikroskopische Aufnahme der entwickelten Silberkörner eines Röntgennegativs. I: entwickelt mit Kodak D 19b; II: entwickelt mit PGM 4 (Entwicklungsdauer 4 min); III: entwickelt mit PGM 4 (Entwicklungsdauer 10 min); IV: Perutz Photomechanische Platte B, entwickelt mit PGM 4

bei der wissenschaftlichen oder technischen Röntgenphotographie keineswegs gleich einfach. Besonders bei Kleinwinkeluntersuchungen werden sowohl aus wirtschaftlichen Gründen wie auch wegen der Gefahr einer Veränderung der Objekte durch die lange Einwirkung von Röntgenstrahlen solche Verlängerungen in der Expositionszeit meist untragbar. Dazu kommt noch, daß die bekannten Feinkornentwickler viel zu wenig „hart“, zu kontrastlos arbeiten, d. h. nur eine Steilheit von  $\gamma_{\infty} \sim 1,1$  liefern. Ferner darf aus vergleichenden Versuchen mit normalen Filmen bei Tageslichteinwirkung und Röntgenfilmen exponiert mit Kupfer-Strahlung – entwickelt in Rapidentwicklern und Feinkornentwicklern (*Tetenal* Ultrafin SF und *Agfa* Atomal) – möglicherweise der Schluß gezogen werden, daß die Feinkornentwicklung von Röntgenaufnahmen (oder -Emulsionen) sich weniger wirksam gestaltet als im Vergleichsfall bei Exposition mit weißem Licht (bzw. bei Verwendung normaler Emulsionen). Verständlich wäre diese Tatsache z. B. durch die Verschiedenartigkeit der Primärvorgänge bei der Quantenabsorption.

### Entwicklungsversuche

Zunächst wurden sowohl bekannte Feinkornentwickler mit Rapidentwickler (einschließlich ausgesprochener Röntgenentwickler), als auch die Entwickler gleicher Kategorie untereinander, verglichen. Die hier untersuchten Feinkornentwickler – und zwar: *Tetenal* Ultrafin SF, o-Phenylendiaminentwickler nach *Windisch*, Feinkornentwickler nach *Burki*<sup>13)</sup> und *Andreani*<sup>14)</sup> – entsprachen, von der Korngröße abgesehen, keineswegs den übrigen, eingangs aufgestellten Bedingungen<sup>3)</sup>. Beim zweiten, gegenseitigen Vergleich der untersuchten Röntgen- und Rapidentwickler (*Unal*-Röntgenentwickler (Salzburg), *Agfa*-Zahnfilmentwickler, *Kodak*-Röntgenentwickler D 19b<sup>15)</sup>, Röntgenentwickler nach *Sauvenier*<sup>16)</sup>, Rapidentwickler: *Agfa* 40, Rapidentwickler nach *Hillinger*<sup>17)</sup>) zeigten sich sowohl hinsichtlich niederem Schleier, Korngröße wie Steilheit die

bekannten Röntgenentwickler *Kodak* D 19b und *Agfa*-Zahnfilmentwickler den übrigen eindeutig überlegen. (Einen hohen  $\gamma$ -Wert bei allerdings starkem Schleier zeigte der Rapidentwickler nach *Hillinger*).

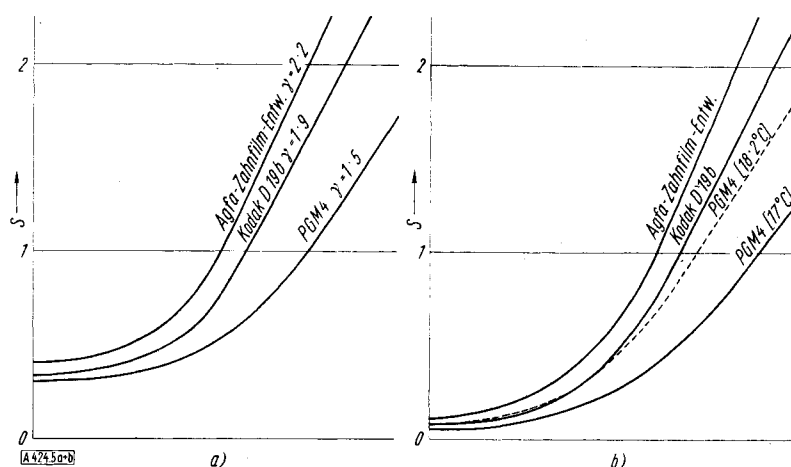


Bild 5. a) Schwärzungskurven von Kodak Blue Brand X-Ray-Film b) Schwärzungskurven von Kodak Regulix-Röntgenfilm (Keilkopien mit sichtbarem Licht, entwickelt mit Agfa-Zahnfilmentwickler, Kodak D 19b und PGM 4)

Nachdem die Röntgenentwickler nach *Crabtree* und *Henn*<sup>18)</sup> praktisch durchwegs Metol-Hydrochinon-Entwickler sind, wurde von eigenen Versuchen mit Metol-Hydrochinonentwicklern abgesehen.

Hingegen wurden zahlreiche Versuche mit anderen Entwicklersubstanzen und Zusätzen, die ein feineres Korn bedingen sollen<sup>19)</sup>, vorgenommen<sup>3)</sup>. Wir wollen aus Raumangel von einer Wiedergabe des Beobachtungsmaterials absehen, umsomehr, als lediglich ein abgeänderter o-Phenylendiamin-Entwickler dem angestrebten Zweck annähernd zu entsprechen scheint<sup>20)</sup>. Die Bilder 5a und b zeigen die Schwärzungskurve (einschließlich Untergrundschwärzung) dieses Entwicklers, bezeichnet als PGM 4, verglichen mit dem Agfa-Zahnfilmentwickler und *Kodak* D 19b, sowohl am stärker schleiernden *Kodak* Blue Brand X-Ray-Film als auch am wesentlich klareren *Kodak*-Regulix-Film, der am hiesigen Institut ausgedehnte Verwendung findet. Die

<sup>13)</sup> F. Burki, Helv. Chim. Acta 28, 912 [1945].

<sup>14)</sup> R. Andreani, Photo-Revue 58, 41 [1946].

<sup>15)</sup> 2,2 g Metol, 72 g Natriumsulfit sicc., 8,8 g Hydrochinon, 48 g Soda sicc., 4 g KBr, 1000 cm<sup>3</sup> Wasser.

<sup>16)</sup> 1,5 g Metol, 45 g Natriumsulfit krist., 6 g Hydrochinon, 75 g Soda krist., 1 g KBr, 1000 cm<sup>3</sup> Wasser (H. Sauvenier, Sci. Ind. fotogr. [2] 19, 1 [1948]).

<sup>17)</sup> 13 g Hydrochinon, 6 g Metol, 60 g Natriumsulfit sicc., 150 g Pottasche, 6 g KBr, 1000 cm<sup>3</sup> Wasser (A. Hillinger, Photographie 1943, 179).

<sup>18)</sup> J. I. Crabtree u. R. W. Henn, Medical Radiogr. Photography 23, 2, 38 [1947]; 24, 10 [1948].

<sup>19)</sup> Vgl. R. W. Henn u. J. I. Crabtree, Popular Photography 1945, 40.

<sup>20)</sup> O. Kratky, E. Treiber u. J. Schurz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 56, 143, [1952], J. Schurz, Dissert. Univers. Graz [1951]. H. Janeschitz-Kriegl, Dissert. ebenda [1951].

endgültige Zusammensetzung des Entwicklers PGM 4 war:

1000 cm <sup>3</sup> Wasser	26 g	Borax
6 g Metol	20 g	Natriumsulfat krist.
8 g o-Phenylendiamin	6 g	Soda
85 g Natriumsulfit, wasserfrei	1 g	Bromkali
8 g Glycin (p-Oxyphenyl- aminoessigsäure)	0,03 g	Benzimidazol

Entwicklungszeit ~ 10 min bei 18° C. Der Temperatureinfluß auf den  $\gamma$ -Wert ist ungünstigerweise größer als bei den üblichen Röntgenentwicklern (Bild 5; vgl. auch Bild 6).

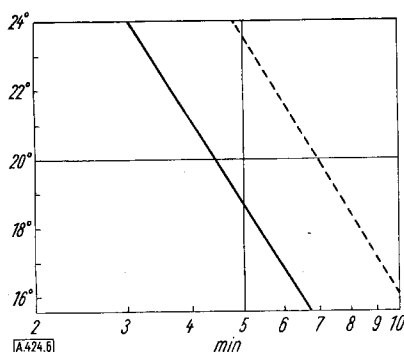


Bild 6  
Zusammenhang zwischen Entwicklungszeit und Entwicklertemperatur für: 1) Eastman Blue Brand X-Ray-Film; 2) Eastman No Screen X-Ray-Film (gestrichelt); nach Crabtree und Henn

Schließlich wurden sowohl im Licht- (Bild 4, III) als auch im Elektronenmikroskop (Bilder 7a, b, c) die entwickelten Körner betrachtet. In allen Fällen wurde eine, wenngleich geringe Verbesserung der Feinkörnigkeit bei noch tragbarem Empfindlichkeitsverlust bzw. Erniedrigung des  $\gamma$ -Werts festgestellt. Beim Photometrieren

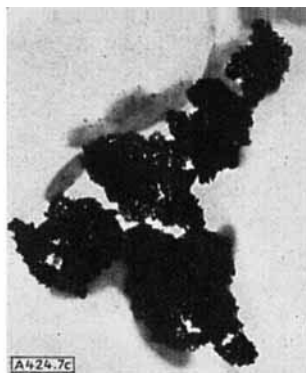
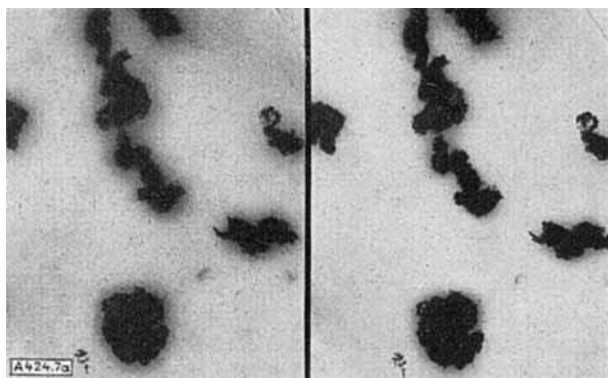


Bild 7 a, b, c

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von entwickelten Silberkörnern der Emulsion: Kodak Regulix-Film (100 kV, ~ 6000fach); a) Stereoaufnahme von Silberkörnern nach Entwicklung mit PGM 4; b) Elektronenmikroskop-Aufnahme von Silberkörnern nach Entwicklung mit Agfa-Zahnfilmentwickler; c) Elektronenmikroskop-Aufnahme von Silberkörnern nach Entwicklung mit Kodak D 19b

jedoch wird der Erfolg in der Entwicklung wesentlich deutlicher, da ja, wie erwähnt, auch die gesteigerte Korngleichmäßigkeit die Photometerschwankungen herabsetzt.

Wir glauben abschließend dem Ergebnis entnehmen zu können, daß es wohl gelingen kann, die verschiedenen widersprechenden Anforderungen an einen Entwickler bis zu einem gewissen Grad zu verwirklichen, daß entscheidende Verbesserungen aber lediglich in der Emulsionsherstellung erzielt werden können (z. B. Kodak Industrial X-Ray Film Type M).

### Herabsetzung des Untergrundschleiers

In der erwähnten Zusammensetzung unseres Entwicklers wurde Benzimidazol zur Schleierherabsetzung benutzt. Mit Benzimidazol und KJ konnte auch ohne störende Erniedrigung des  $\gamma$ -Wertes beim Entwickler Kodak D 19b eine größere Antischleierwirkung erzielt werden (Wasser 970 cm<sup>3</sup>, Metol 2,2 g, Natriumsulfit sicc. 75 g, Hydrochinon 8,8 g, Soda (wasserfrei) 48 g, KBr 4 g, KJ 0,01 g, Benzimidazol 0,02 g; 5 min bei 18° C).

Doch alle diese Antischleiermittel<sup>21)</sup>, wie Benzimidazol, Benzotriazol, Chinazolin usw. wirken verzögernd und senken den  $\gamma$ -Wert stärker als den Schleier, entsprechen also qualitativ weitgehend dem KBr, so daß Luisinier z. B. KBr durch Benzotriazol oder 6-Nitrobenzimidazol ersetzt.

Allerdings scheinen die jüngst im U.S.P. 2534599 (v. 19. 12. 1950) genannten Verbindungen: 1- und 4-Phenyl-dithiourazol keinen Einfluß auf „speed“ und Kontrast zu besitzen.

Der Einfluß der vorhin genannten Agenzien auf beide Faktoren ist um so stärker, je kleiner der  $p_H$ -Wert ist. (Auch andere Entwicklerzusätze, wie z. B. KCNS zur Herabsetzung der Korngröße machen sich nur im schwach alkalischen Entwickler bemerkbar; bei höherem  $p_H$  wirkt übriges KCNS schleiernd<sup>22)</sup>).

Natürlich sind noch weitere Faktoren für die Schleierbildung von Belang, so z. B. Qualität und Temperatur des Entwicklers<sup>23)</sup>.  $\gamma$ -Wert sowie „speed“ steigen stärker mit der Temperatur als der Schleier, hingegen bewirkt längeres Entwickeln (Überentwickeln) eine starke Schleierzunahme, ohne daß sich der  $\gamma$ -Wert wesentlich erhöht. Bei Badtemperaturen über 23° C empfiehlt sich ein Zusatz von Natriumsulfat (krist.; 100 g/l) zum Entwickler, wodurch allerdings die Belichtungszeit auf fast das Doppelte ansteigt. Bekannt ist der Luftschleier durch öfteres Herausnehmen des Films aus dem Entwickler während der Reduktion. Schließlich wirken Kaliumsalze im Entwickler stärker schleiernd als die analogen Natriumsalze<sup>24)</sup>.

### Hinweise zur Erzielung einwandfreier Negative Der Entwicklungsprozeß

Die für besonders hohe Anforderungen an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit vorgeschlagene Pinselentwicklung (nach DIN 4512) ist für Röntgenfilme nicht geeignet, so daß hier einzig die Entwicklung in der mechanischen Schaukel in Frage kommt<sup>24)</sup>. Gutes Schaukeln entspricht einer (theoretischen) Verlängerung der Entwicklungszeit bis zu 20% (!) und vermeidet die „Entwicklungstreifen“.

Obwohl etwa 10 Röntgenfilme der Größe 9×9 cm in 350 cm<sup>3</sup> Entwickler entwickelbar sind (wobei sich die Entwicklungszeit allmählich bis zu 10% verlängert), wird man in der wissenschaftlichen Photographie möglichst nur mit frischem Entwickler bei genau eingestellter Temperatur arbeiten. Die selbstbereiteten Lösungen – in dunklen Flaschen und luftdicht verschlossen – sind etwa 3 Monate haltbar. Nach Kahovec und Treiber verwendet man als Vorratsgefäß zweckmäßig eine dunkle Flasche, die mit einem mit Stickstoff gefüllten Gasometer in Verbindung

<sup>21)</sup> Vgl. K. M. Hornsby, Brit. J. Photogr. 97, 644 [1950].

<sup>22)</sup> H. Kirk, Veterin. Rec. 54, 205 [1942].

<sup>23)</sup> H. Gauvin, Sci. Ind. fotogr. 22, 41 [1951].

<sup>24)</sup> H. Hörmann, Veröffentl. wiss. Zentrallab. AGFA 7, 308 [1951].

steht. Durch den Stickstoff wird die jeweils benötigte Entwicklermenge ohne Luftzutritt aus der Flasche in die Entwicklerschale gedrückt.

Wichtig ist auch ein unbehinderter Zutritt des Entwicklers zur Filmunterseite, der bei der Schalenentwicklung durch entsprechende Profilierung des Schalenbodens mehr oder minder erreicht werden kann; auch eine größere Entwicklermenge zwingt eher zum „Mitschwimmen“. Kleine Schalen, besonders mit glattem, ebenen Boden sind ungeeignet. Schalen und Entwickler sind rein zu halten, vor allem vor Verunreinigungen durch Fixierbäder, Stoppbäder und Schwefel-Bakterien. Durch die hohe Alkalität setzen sich verschiedene Bakterien, besonders in großen Entwicklertanks, fest, die Schleime erzeugen<sup>18)</sup>. Ihre Entfernung gelingt durch ausschrubben mit Hypochlorit-Lösung. Auch Ca- und Mg-Salze können einen störenden Schlamm hervorrufen, der sich, in Verein mit Staubpartikeln usw. am Film in störender Weise absetzt. Man verwendet zum Lösen daher zweckmäßig destilliertes Wasser und filtriert den fertigen Entwickler. Die aufgezählten Verunreinigungen erzeugen oft metallisch glänzende Schlieren am Negativ.

Damit besonders rapid arbeitende Entwickler gleichmäßig angreifen, empfiehlt sich ein kurzes Vorbad in Wasser (welches zugleich eventuelle Staubpartikelchen entfernt) oder die Zugabe eines Netzmittels zum Entwickler (z. B. „Kodak wetting agent“).

Das Herausnehmen der Negative während der Entwicklung ist wegen der Gefahr eines Luftschleiers nicht angeraten. Verschleierung bei dunklem Rotlicht als Dunkelkammerbeleuchtung kommt kaum vor, da Röntgenemulsionen für langwelligeres Licht weitgehend unempfindlich sind.

Eine Sensibilisierung von Röntgenemulsionen für Röntgenstrahlen bewirkt Gold<sup>25)</sup>; die Empfindlichkeitssteigerung kann das Zehnfache betragen.

### Unterbrecherbad

Als Unterbrecherbad dient entweder eine 2proz. Essigsäure oder eine 1 bis 3proz. Kalimetabisulfit-Lösung mit oder ohne Zusatz von Borsäure (~ 1%). Baddauer  $\frac{1}{2}$ –1 min unter lebhaftem Schaukeln.

### Fixierbad

Als Härtefixierbad, welches sich sehr resistent gegenüber Schwefel-Ausscheidungen zeigt und auch gewisse Schleierbildungen unterdrückt, wurde von uns in Anlehnung an Keller und Maetzig<sup>26)</sup> ein Bad folgender Zusammensetzung benutzt:

1000 cm <sup>3</sup> Wasser	10 g Kalimetabisulfit
200 g Natriumthiosulfat	5 g Borsäure
4 g Natriumsulfit	8 g Chromalaun
(Fixierdauer etwa 10 min)	

Saure Härtefixierbäder stoppen die Entwicklung schnell ab, vermeiden Flecken und werden weniger stark erschöpft.

Erschöpfte Fixierbäder sowie solche, die bereits einer bakteriellen Zersetzung unterliegen, erzeugen auf den Filmen – auch nach gutem Wässern – milchige Ausscheidungen, die oft der Oberfläche einen rauhen Griff verleihen.

<sup>25)</sup> R. W. Berriman, R. H. Herz u. G. W. W. Stevens, Canad. Chem. Proceed. Ind. 34, 911 [1950].

<sup>26)</sup> I. M. Keller u. K. Maetzig, Z. wiss. Photogr. Photophysik 42, 98 [1944].

### Wässern

Das Wässern geschieht am besten in fließendem, kaltem, nicht zu hartem Wasser während einer Stunde bis 1½ Stunden. Anschließend wird in destilliertem Wasser abgespült und das überschüssige Wasser mit einem Viscoseschwämmchen abgequetscht. (Zur Vermeidung von Wasserflecken bringt Kodak ein Netzmittel (Kodak Photo-Flo) in den Handel).

### Trocknung

Die Trocknung geschieht an einem staubfreien Ort (z. B. gefilterte Trockenkabine).

## Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über die verschiedenen Anforderungen an eine Röntgenaufnahme für quantitative photometrische Auswertung wird gezeigt:

1) daß strenge Linearität zwischen der Schwärzung S und der Röntgenintensität J nur bis  $\Delta S < 1$  gewährleistet ist. Je „weicher“ ein Entwickler arbeitet, desto früher tritt eine Abweichung vom linearen Verlauf ein. Auch starker Untergrundschleier bewirkt ein früheres Abbiegen.

2) Die für die Photometrierung anzustrebende Feinkörnigkeit und Korngleichmäßigkeit kann nur in geringem Maße durch Variation der Entwickler erreicht werden. Ein Beispiel für einen „Röntgen-Feinkornentwickler“ wird mitgeteilt. Die erzielbaren Ergebnisse werden sowohl in licht- wie auch elektronenmikroskopischen Bildern demonstriert. Entscheidende Verbesserungen können jedoch u. E. nur von seiten der Emulsionsherstellung erwartet werden.

3) Die Herabsetzung des Schleiers durch organische Antischleiermittel gelingt ebenfalls nur in sehr beschränktem Ausmaß, nachdem die bisher bekannten Stoffe – mit Ausnahme der im U.S.P. 2534599 beschriebenen Verbindungen – gleichzeitig die Steilheit der Schwärzungskurve herabsetzen.

4) Ein in Anlehnung an Keller und Maetzig entwickeltes, stabiles Härtefixierbad wird mitgeteilt.

Abschließend wird auf einige Punkte hingewiesen, die für die Erzielung einwandfreier Röntgenaufnahmen von Bedeutung sind.

Für die Anregung zu dieser Arbeit danken wir Prof. Dr. O. Kratky. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. F. Grasenick der T.H. Graz in liebenswürdiger Weise besorgt.

Eingeg. am 26. Januar 1952 [A 424]

## Zuschriften

### Darstellung von Hydroxyden aus Metalloxyden und Lithium-aluminiumhydrid bzw. Diäthyl-aluminiumhydrid

Von Prof. Dr. O. GLEMSEK, Dipl.-chem. U. HAUSCHILD und cand. chem. O. BIMMERMANN

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie, Technische Hochschule Aachen.

Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf MoO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub> entstehen, wie wir kürzlich mitteilten<sup>1)</sup>, verschiedene Hydroxyde, die durch Analyse, Röntgenaufnahme und isobaren Abbau charakterisiert wurden. Wir fanden weiter, daß man statt naszierenden auch atomaren Wasserstoff verwenden kann<sup>2)</sup>, der die Mehrzahl der beschriebenen Verbindungen herzustellen gestattet.

<sup>1)</sup> O. Glemser u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 264, 17 [1951]; O. Glemser u. Ch. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 265, 288 [1951].  
<sup>2)</sup> O. Glemser, U. Hauschild u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem., i. Druck.

Mit atomarem Wasserstoff und MnO<sub>2</sub> erhält man über MnOOH das Mn(OH)<sub>2</sub>, aus Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildet sich NaOH.

Es ist uns nun gelungen, den etwas umständlich zu handhabenden atomaren Wasserstoff durch Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung zu ersetzen. Die Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden mit absolutem Äther, anschließend mit bidestilliertem, Sauerstoff-freiem Wasser gewaschen und in einer Spezialapparatur isoliert, die schon früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>.

Gibt man feinstgepulvertes MoO<sub>3</sub> zu der absolut ätherischen Lösung von LiAlH<sub>4</sub>, so tritt sofort Blaufärbung ein, die allmählich in Bordeauxrot übergeht. Das Röntgendiagramm dieser Verbindung ist vollkommen identisch mit dem des bordeauxroten Hydroxyds Mo<sub>6</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>8</sub>, das aus MoO<sub>3</sub> sowohl durch naszierenden, als auch durch atomaren Wasserstoff zu gewinnen ist. Die blaue Zwischenstufe wird durch die blauen Hydroxyde Mo<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> und Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> hervorgerufen.