

# Neuere Vorstellungen über photographische Probleme

Von Dr. J. EGGERS, Dr. EBERHARD KLEIN und Dr. R. MATEJEC

Aus dem Wissenschaftlichen Photographischen Laboratorium der Agfa Aktiengesellschaft  
für Photofabrikation, Leverkusen

Wesentliche neue Ergebnisse der Internationalen Konferenz für wissenschaftliche Photographie in Köln 1956 werden zusammengefaßt. Die Originalvorträge erscheinen in Kürze als Kongreßband\*), wo auch hier nicht erörterte Probleme (wie z. B. die Anwendungstechnik) behandelt werden.

- |  |   |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"><li>I. Die photographische Empfindlichkeit<ul style="list-style-type: none"><li>A. Der photographische Elementarprozeß<ul style="list-style-type: none"><li>1.) Der Elektronenprozeß</li><li>2.) Der Ionenprozeß</li></ul></li><li>B. Chemische Sensibilisierung<ul style="list-style-type: none"><li>1.) Halogen-Acceptoren</li><li>2.) Reduktions-Sensibilisierung</li><li>3.) Edelmetall-Sensibilisierung</li><li>4.) Schwefel-Sensibilisierung</li></ul></li><li>C. Optische Sensibilisierung</li><li>D. Emulsionsfragen</li><li>E. Korpuskularphotographie</li></ul></li><li>II. Die photographische Entwicklung<ul style="list-style-type: none"><li>A. Mechanismus der Entwicklung<ul style="list-style-type: none"><li>1.) Anodenprozeß</li><li>2.) Kathodenprozeß und Struktur des entwickelten Silbers</li></ul></li></ul></li></ul> | <ul style="list-style-type: none"><li>B. Die Entwicklersubstanzen und ihre Wirkung in photographischen Entwicklern<ul style="list-style-type: none"><li>1.) Konstitution der Entwicklersubstanzen</li><li>2.) <math>p_H</math>-Abhängigkeit der Entwicklung</li><li>3.) Zusätze zum Entwickler</li><li>4.) Mischungen von Entwicklersubstanzen</li></ul></li><li>C. Farbentwicklung<ul style="list-style-type: none"><li>1.) Mechanismus der Farbkupplung von R. Fischer</li><li>2.) Andere Farbkupplungsverfahren</li><li>3.) Farbstoff-Silber-Verhältnis</li><li>4.) Farbe und Konstitution des Farbstoffs</li></ul></li><li>D. Entwicklungspraxis und spezielle Anwendungen<ul style="list-style-type: none"><li>1.) Diffusionsvorgänge</li><li>2.) Spezialentwickler</li></ul></li><li>III. Eigenschaften photographischer Schichten<ul style="list-style-type: none"><li>A. Körnigkeit und Lichtstreuung</li><li>B. Farbenphotographie</li></ul></li><li>IV. Optik</li></ul> |
|--|---|

## I. Die photographische Empfindlichkeit

### A. Der photographische Elementarprozeß

Wenn man die Halogensilber-Mikrokristalle einer photographischen Emulsion mit photochemisch wirksamem Licht belichtet, so werden die belichteten Mikrokristalle im Gegensatz zu den unbelichteten durch photographische Entwickler entwickelbar, ohne daß man an diesen Mikrokristallen irgendeine sichtbare Veränderung feststellen könnte. Es bilden sich bei der Belichtung mit den photographisch üblichen Lichtmengen in und an den Halogensilber-Mikrokristallen kleine, auch im Elektronenmikroskop nicht sichtbare Silber-Keime, welche mit ansteigender Keimgröße in zunehmendem Maße die Reduktion der Halogensilber-Körner durch bestimmte Entwicklersubstanzen katalysieren. Aus Experimenten läßt sich schließen, daß eine Mindestkeimgröße für eine solche Katalysatorwirkung erforderlich ist, die allerdings für verschiedene Entwickler-substanzen verschieden groß sein kann.

Es wurde bisher noch nicht entschieden, ob der Unterschied zwischen den sehr kleinen Silber-Subkeimen, welche die Entwicklungsreaktion nicht katalysieren, und den etwas größeren Silber-Vollkeimen, welche die Entwicklung einleiten können, lediglich durch die unterschiedliche Keimgröße oder aber durch die Änderung einer besonderen physikalischen Eigenschaft des Keims bedingt ist (vgl. a.II).

Nach der Theorie von Gurney und Mott<sup>3)</sup> verläuft die photochemische Bildung der Silber-Keime in zwei Einzelschritten: Einem Elektronen- und einem Ionenprozeß.

#### 1.) Der Elektronenprozeß

Bei der Absorption eines Lichtquants wird von einem Halogen-Ion des Kristalls ein Elektron abgespalten. Dieses „Photoelektron“ ist dann im Kristall frei beweglich, bis es durch eine „Elektronenfalle“ mit örtlich positiver Überschubladung eingefangen wird. Als Elektronenfallen wirken

beispielsweise  $[Ag_n Ag_m^{+m}]$ -Aggregate. Ursprünglich hat man aus Photo-Leitfähigkeitsmessungen an großen Halogensilber-Einkristallen<sup>4)</sup> auf die Beteiligung von Elektronen am photographischen Elementarprozeß geschlossen. Nach einer von Haynes und Shockley angegebenen Methode<sup>5)</sup> ist es nun auch möglich, die Bedeutung der Photoelektronen für den photographischen Elementarprozeß direkt zu zeigen: Belichtet man einen großen Halogensilber-Kristall oder auch Halogensilber-Emulsionskörner in einem photographischen Film mit kurzzeitigen Lichtblitzen und legt synchron sehr hohe elektrische Spannungsimpulse so kurzzeitig an den Kristall oder Film, daß zwar die Photoelektronen, nicht aber die langsamer beweglichen Silber-Ionen nennenswerte Strecken im elektrischen Feld wandern, so erhält man bevorzugt in dem zur Anode hingewandten Kristallbereich die Ausscheidung von latentem oder photolytischem Silber<sup>6)</sup>. Stellt man zwischen Lichtblitz und Spannungsimpuls verschiedene Phasenverschiebungen ein, so ist von einer bestimmten Phasenverschiebung ab die Silberausscheidung nicht mehr orientiert. Die Zeitdauer dieser kritischen Phasenverschiebung entspricht der Lebensdauer der freien Photoelektronen im Kristall zwischen Lichtabsorptionsakt und Einfang in einer Falle, und die Strecke, welche die Elektronen in großen Kristallen während ihrer Lebensdauer wandern, ergibt ihre Driftbeweglichkeit. Je nach Reinheit des Halogensilber-Kristalls ist diese Driftbeweglichkeit etwa 30 bis 60  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$ , die Lebensdauer der Photoelektronen liegt in der Größenordnung von 10 Mikrosekunden (J. H. Webb, F. A. Hamm, J. F. Hamilton und L. R. Brady<sup>1)</sup>). Fremdstoffzusätze, welche Elektronenfallen liefern, setzen die Lebensdauer der Photoelektronen herab (P. Süptitz<sup>2)</sup>). Die Quantenausbeute des Elektronenprozesses ist unabhängig von der Temperatur, wie jetzt wieder am KBr als Modellschubstanz für einen sehr großen Temperaturbereich (von 20 °K bis 700 °K) festgestellt wurde (H. Pick<sup>3)</sup>).

\*) Verlag O. Helwich, Darmstadt.

<sup>1)</sup> Vortrag auf der Internationalen Konferenz für wissenschaftliche Photographie, Köln 1956.

<sup>2)</sup> C. E. K. Mees: The Theory of the Photographic Process, MacMillan Co., New York 1954.

<sup>3)</sup> R. W. Gurney u. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 164, 151 [1938].

<sup>4)</sup> W. Lehfeld, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 263 [1933].

<sup>5)</sup> J. R. Haynes u. W. Shockley, Physic. Rev. 82, 935 [1951].

<sup>6)</sup> J. H. Webb, J. appl. Physics 26, 1309 [1955].

## 2.) Der Ionenprozeß

Die Silberhalogenide haben bei Zimmertemperatur praktisch nur eine *Frenkelsche* Fehlordnung: Durch die thermische Energie wird ein sehr kleiner Bruchteil der Silber-Ionen von normalen Gitterplätzen bis zu einem Gleichgewichtswert auf Zwischengitterplätze gebracht. Es bilden sich dabei Silberionen-Lücken. Die Zwischengitter-Silberionen und die Silberionen-Lücken sind bei Zimmertemperatur im Halogensilber-Kristall beweglich. Bilden sich durch chemische Sensibilisierungsmaßnahmen (s. IB) am Halogensilber-Kristall Ag-, Au- oder auch [(Ag<sub>2</sub>S)-Ag]-Subkeime, so werden an diesen Silber-Ionen adsorbiert. Es besteht ein Adsorptionsgleichgewicht zwischen den beweglichen Silber-Ionen auf Zwischengitterplätzen im Halogensilber-Kristall und den Silber-Ionen, welche an den Subkeimen, die man auch als „Keimbildungszentren“ bezeichnen könnte, adsorbiert sind. Durch diese Silberionen-Adsorption werden die „Keimbildungszentren“ zu Elektronenfallen. Wird ein Photoelektron in einer solchen Falle eingefangen, so wird das genannte Adsorptionsgleichgewicht gestört. Daraufhin wird ein neues Silber-Ion aus dem Kristall adsorbiert und so das Keimbildungszentrum um ein Silber-Atom vergrößert. Die Adsorption der Silber-Ionen soll im statistischen Mittel an den kleinen Subkeimen gering sein und mit zunehmender Keimgröße zunehmen<sup>7)</sup>. Eine solche Silberionen-Adsorption wurde vor kurzem experimentell nachgewiesen<sup>8)</sup>.

Die beiden genannten Prozesse (Silberionen-Adsorption an kleinste, durch die chemische Sensibilisierung erzeugte Subkeime und Einfang der beim Belichten gebildeten Photoelektronen) laufen abwechselnd oder auch nebeneinander ab, und die Elektronen Falle wird um soviel Silber-Atome vergrößert, als Photoelektronen eingefangen werden. Silber-Subkeime werden so durch die Belichtung zu entwickelbaren Vollkeimen vergrößert.

Für die Stabilität der Keime ist maßgeblich die freie Keimenergie  $F$ , die sich nach dem Grundgesetz der chemischen Thermodynamik zu

$$F = U - T \cdot S$$

berechnen läßt (persönliche Diskussionen mit *J. W. Mitchell*). Bei kleinen Keimen überwiegt in dieser Gleichung das Entropieglied ( $T \cdot S$ ), sie neigen deshalb zum Zerfall. Von einer bestimmten Keimgröße ab überwiegt das Energieglied ( $U$ ), da der Absolutwert der inneren Keimenergie im Bereich kleinster Keime nach Überlegungen von *Stranski* und *Kaischew*<sup>9)</sup> stärker als proportional mit der Keimgröße wächst: Die Keime sind dann gegen Zerfall stabilisiert. An gestörten Halogensilber-Kristallgitterbereichen ist die Ausscheidung der Silber-Keime begünstigt, da sich der obengenannte Ionenprozeß hier leichter abspielt. Die Aktivierungsenergie der Keimbildung ist nämlich in gestörten Gitterbereichen klein, und außerdem werden an gestörten Bereichen der Kristalloberfläche Sensibilisierungsprodukte besonders wirksam adsorbiert<sup>10)</sup>.

Solche gestörten Kristallgebiete werden nach *J. W. Mitchell* Empfindlichkeitszentren genannt.

Kristallbaufehler im Kristallinneren, Risse, Versetzungen und „Substrukturgrenzen“, d. h. Versetzungsgebiete, welche die Halogensilber-Kristalle mosaikartig in mehrere Strukturelemente teilen, sind für die photochemische Bildung der Entwicklungskeime im Kristallinneren von großer Bedeutung (s. a. *O. Stasiw*<sup>1)</sup>). Nachdem von

*Hedges* und *Mitchell*<sup>11)</sup> vor einigen Jahren eine Substruktur in großen Halogensilber-Einkristallen nachgewiesen und vor allem in späteren Arbeiten die Bedeutung dieser Substruktur für die photographischen Eigenschaften erkannt wurde, (Sitz des Latentsilbers, Sitz des chemischen Sensibilisators), wurde in einigen neueren Arbeiten versucht, eine solche Substruktur auch in Halogensilber-Mikrokristallen der normalen photographischen Emulsionen nachzuweisen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen (*E. Klein*<sup>12)</sup>) ergaben, daß die Abstände der Subkristalle, welche die Substruktur bilden, kleiner als 50 Å voneinander, also wahrscheinlich von der Größenordnung einiger Gitterabstände sein müssen. Es wurde durch ein hochauflösendes Abdruckverfahren von ca. 50 Å Auflösungsvermögen keine Substruktur sichtbar. Frühere Vermutungen über das Zustandekommen einer Substruktur durch Kornkonglomeration bei der Fällung treffen nicht zu (Konglomeration nur im Anfangsstadium der Kornbildung). Durch Ätzversuche oder durch Anentwicklungen konnten jedoch Oberflächenstrukturen sichtbar gemacht werden, die wahrscheinlich auf Feinstrukturen zurückgehen und die zunächst dem Elektronenmikroskop nicht zugänglich sind (vgl. II). Einen direkten Nachweis der Substruktur lieferten *R. H. Herz* und *G. V. Grounseil*<sup>13)</sup> durch Anwendung einer speziellen Röntgenfeinstrahlmethode. Durch Versuche bei tiefer Temperatur wurden mögliche Veränderungen durch die Röntgenbestrahlung ausgeschlossen. Es ergibt sich durch die genaue Analyse der Reflexionshöfe (*Bragg-Winkel*), daß handelsübliche Emulsionskörner je nach Herstellungsart eine verschiedene Anzahl von Subelementen besitzen.

Das Verhältnis des latenten Innenbildes zum latenten Oberflächenbild ist bei Röntgenbelichtung größer als bei Belichtung mit sichtbarem Licht und kann auch durch elektrische und durch magnetische Felder, die während der Belichtung anliegen, beeinflusst werden (*W. Noddack*<sup>14)</sup>).

## B. Chemische Sensibilisierung

Unter chemischer Sensibilisierung versteht man chemische Maßnahmen vor der Belichtung, welche die Ausbildung der entwickelbaren Silber-Keime an den Halogensilber-Mikrokristallen der photographischen Emulsionen begünstigen, so daß man schon mit möglichst wenig Lichtquanten stabile Entwicklungskeime erhält. Dies erreicht man mit folgenden Methoden:

### 1.) Halogen-Acceptoren

Die Quantenausbeute des photographischen Elementarprozesses wird verkleinert durch Rekombination der Photoelektronen mit den gleichfalls bei der Belichtung entstandenen Halogen-Atomen, welche als Defektelektronen durch den Kristall wandern können. So erzeugen auch Oxydationsmittel — beim AgBr muß das Redoxpotential der Oxydationslösung mindestens 1,3 V betragen — Halogen-Atome an der Kristalloberfläche, welche nach dem Mechanismus der Defektleitung in den Kristall hineinwandern und auch sehr tief im Kristallinneren gelegene Silber-Keime zerstören (*W. West* und *V. I. Saunders*<sup>15)</sup>). Es ist deshalb im Rahmen der chemischen Sensibilisierung erforderlich, durch wirksame Halogen-Acceptoren das Halogen unschädlich zu machen<sup>11)</sup>. Durch Sensibilisierung mit Halogen-Acceptoren allein kommt man aber über eine bestimmte Grenzempfindlichkeit nicht hinaus<sup>12)</sup>.

<sup>7)</sup> *J. W. Mitchell*, Sonderheft der Photogr. Korresp. 1957, im Druck.

<sup>8)</sup> *R. Matejec*, Naturwissenschaften 43, 533 [1956].

<sup>9)</sup> *I. N. Stranski* u. *R. Kaischew*, Physik. Z. 36, 393 [1935].

<sup>10)</sup> *J. W. Mitchell*, Z. Physik 138, 381 [1954].

<sup>11)</sup> *J. M. Hedges* u. *J. W. Mitchell*, Philos. Mag. 41, 223 u. 357 [1953].

<sup>12)</sup> *R. Matejec*, unveröffentl. Versuche.

## 2.) Reduktions-Sensibilisierung

Für einen erfolgreichen, geregelten Ablauf des photographischen Elementarprozesses sind wirksame Elektronenfallen am Halogensilber-Kristall notwendig. Einzelne Silber-Ionen an bevorzugten Gitterplätzen äußerer oder innerer Oberflächen bilden wegen ihrer starken Polarisationswirkung nur sehr schwache Elektronenfallen<sup>13</sup>). Als Elektronenfallen wirken vielmehr kleine, noch nicht entwickelbare  $\text{Ag}_n^-$ ,  $\text{Au}_n^-$  oder  $[\text{Ag}_p(\text{Ag}_2\text{S})_q]$ -Aggregate, welche durch Silberionen-Adsorption im statistischen Mittel mehr oder weniger stark positiv geladen sind (vgl. 1A). Die positive Ladung dieser Aggregate durch Silberionen-Adsorption soll im statistischen Mittel umso stärker sein, je größer die Aggregate sind<sup>7</sup>).

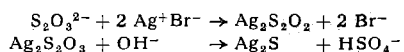
Um eine größtmögliche photographische Empfindlichkeit zu erzielen, ist es erforderlich, solche Aggregate (Reifkeime) durch chemische Reduktions-Sensibilisierung am Halogensilber zu erzeugen und diese dann noch soweit zu vergrößern, daß möglichst wenig photochemisch gebildete Silber-Atome dazukommen müssen, um den noch nicht entwickelbaren Keim (Reifkeim) in einen entwickelbaren Vollkeim umzuwandeln.

## 3.) Edelmetall-Sensibilisierung

Reine Silber-Subkeime (Reifkeime) sind bei Zimmertemperatur instabil, sie neigen dazu, sich im Laufe einer Lagerung zu größeren, entwickelbaren Keimen zu aggregieren: Ein kleiner Silberkeim gibt verhältnismäßig leicht ein Elektron an den Halogensilber-Kristall ab; das Elektron wird darauf an einem anderen Keim eingefangen. Es folgen die dazu gehörenden Ionenprozesse. Goldhaltige Subkeime (Reifkeime) sind dagegen stabil und treten auch bei langer Lagerung am Halogensilber-Kristall nicht zu entwickelbaren Keimen zusammen<sup>14</sup>). Es gibt nun eine Reihe von Edelmetallsalzen, welche durch den katalytischen Einfluß der Halogensilber-Kristalloberfläche (*P. Faelens*<sup>1</sup>)) oder wahrscheinlich auch unter dem katalytisch noch wirksameren Einfluß der Silber-Subkeime<sup>12</sup>) unter Bildung von Edelmetall-Atomen zerfallen und so die Subkeime (Reifkeime) vergrößern. Die Größe der Komplexkonstanten dieser Edelmetallsalze und der Edelmetall-Gelatinekomplexe ist für den katalytischen Zerfall von Wichtigkeit (*P. Faelens*<sup>1</sup>)).

## 4.) Schwefel-Sensibilisierung

Den Verlauf der Sensibilisierung mit Schwefel-Verbindungen stellt man sich nach *J. W. Mitchell*<sup>1, 7</sup>) in großen Zügen folgendermaßen vor: Molekeln oder Ionen mit labil gebundenen Schwefel-Atomen (Thioharnstoff-Derivate, Thiosulfat u. a.) werden zunächst an der Halogensilber-Oberfläche adsorbiert. Anschließend zersetzt sich der Adsorptionskomplex unter Bildung von adsorbiertem  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Bei Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  als Sensibilisator verläuft die Sensibilisierungsreaktion also beispielsweise wie folgt:



Offenbar erfolgt die Adsorption des Schwefel-Sensibilisators und seine Zersetzung bevorzugt an gestörten Kristallbereichen<sup>10</sup>).

Das gebildete  $\text{Ag}_2\text{S}$  scheint eine ganze Reihe von Funktionen zu erfüllen:

a) Es stabilisiert kleinste Silber-Subkeime gegen Zerfall, und es verhindert, daß Silber-Keime im Laufe längerer

Lagerung von der äußeren Kristalloberfläche, wo sie für den Entwickler leicht zugänglich sind, zu inneren Kristallgitterstörstellen abwandern<sup>14</sup>).

b)  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Aggregate adsorbieren Silber-Ionen und wirken so als Keimbildungszentren.

c)  $\text{Ag}_2\text{S}$  kann unter bestimmten Voraussetzungen auch als Halogen-Acceptor wirken.

Allgemein anerkannte Vorstellungen zum Problem der Sensibilisierung mit Schwefel-Verbindungen gibt es aber in der Literatur heute noch nicht. *J. W. Mitchell* zeigte durch neue Experimente an großen  $\text{AgBr}$ -Einkristallen<sup>1</sup>), daß  $\text{Ag}_2\text{S}$ , welches in das Kristallinnere eingebaut ist, wohl das Kristallinnere sensibilisiert, auf die photochemische Ausbildung von latenten Bildkeimen auf der Kristalloberfläche jedoch keinen direkten Einfluß hat. *E. A. Sutherns* und *E. E. Loening*<sup>1</sup>) untersuchten den Zerfall von Allylthioharnstoff — wahrscheinlich unter Abscheidung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  — an Gelatine-freien  $\text{AgBr}$ -Solen bei verschiedener Konzentration, verschiedenem  $p_{\text{H}}$ -Wert und bei verschiedenem  $p_{\text{Ag}}$ -Wert. Der Zerfall trat nur ein, wenn das Sol in Gegenwart von Allylthioharnstoff belichtet wurde. Durch Entwickler allein, oder aber, wenn der Allylthioharnstoff erst nach der Belichtung zum Sol gegeben wurde, konnte kein Zerfall festgestellt werden. *H. O. Dickinson*<sup>1</sup>) untersuchte mit potentiometrischen Methoden die obengenannte  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Bildung bei der Sensibilisierung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bei verschiedener Temperatur, verschiedener Thiosulfat-Konzentration verschiedenem  $p_{\text{Ag}}$ -Wert und bei verschiedenem Elektrolytgehalt. Nach seinen Versuchen tritt die  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Bildung durch diese Reaktion in der Hauptsache in der Lösung auf, verläuft schnell und hinsichtlich des  $\text{Ag}_2\text{S}$  autokatalytisch. Daneben läuft je nach dem Verhältnis  $\text{AgBr}$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auch ein Teil des Umsatzes an der  $\text{AgBr}$ -Oberfläche ab.

*A. A. Michailowa*, *J. L. Braun* und *K. W. Tschibissow* kombinierten chemisch photographische mit spektralphotometrischen Methoden zur Untersuchung der Schwefel-Sensibilisierung. Sie ziehen den Schluß, daß am Ende auch die bei der Schwefel-Sensibilisierung entstehenden Reifkeime aus Silber und nicht aus Schwefel-Verbindungen bestehen, eine Auffassung, die allerdings zu den allgemein üblichen Modellvorstellungen im Gegensatz steht.

## C. Optische Sensibilisierung

Die spektrale Empfindlichkeit von Halogensilber-Schichten stimmt mit ihrer Lichtabsorption überein. Die Begrenzung nach langen Wellenlängen ist aber nicht energetisch begründet, denn bestimmte Farbstoffe — die sogenannten optischen Sensibilisatoren — vermögen die Empfindlichkeit auf das längerwellige Spektralgebiet auszudehnen<sup>15, 16</sup>). Wirksame Sensibilisatoren, wie z. B. die Cyanin-Farbstoffe, müssen folgende Bedingungen erfüllen:

1.) Starke Lichtabsorption in dem gewünschten Spektralbereich.

2.) Adsorption an der Oberfläche des Halogensilber-Korns auch bei Anwesenheit von Gelatine.

3.) Befähigung durch die aufgenommene Lichtenergie, den Elementarprozeß im Halogensilber-Kristall auszulösen.

4.) Nur geringe desensibilisierende Wirkung in den für die Sensibilisierung nötigen Konzentrationen.

Die Konstitution der Sensibilisatoren beeinflusst die Lichtabsorption und den Wirkungsgrad der Sensibilisierung. Die Auswirkung der Länge und Verzweigung der

<sup>13</sup>) *J. H. Simpson*, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197, 269 [1949].

<sup>14</sup>) *T. Evans*, *J. M. Hedges* u. *J. W. Mitchell*, J. Photogr. Sci. 3/3, 73 [1955].

<sup>15</sup>) *J. Eggert*, *W. Meidinger* u. *H. Arens*, Helv. chim. Acta 31, 1163 [1948].

<sup>16</sup>) *R. Brünner*, *A. Oberth* u. *G. Scheibe*, Z. wiss. Photogr., Photo-physik, Photochem. 50 I, 283 [1955].

konjugierten Kette auf die Lichtabsorption kann in einfachen Fällen theoretisch nach dem Elektronenmodell von *H. Kuhn* (ab 1948)<sup>17)</sup> berechnet werden, bei komplizierteren Fällen muß man sich mit qualitativen elektronentheoretischen Betrachtungen begnügen. Auch auf die Sensibilisierungswirkung hat die Konstitution einen wesentlichen Einfluß. Zu diesem Gesichtspunkt brachte die Arbeit von *I. I. Lewkojew* und *E. B. Lifschitz*<sup>1)</sup> viele Beispiele.

Wenn Elektronenresonanz in einem konjugierten System vorhanden sein soll, müssen alle beteiligten Atome in einer Ebene liegen. *Brooker* und Mitarbeiter (1953)<sup>16, 17)</sup> haben sich eingehend mit Abweichungen von der Koplanarität, erzwungen durch räumliche Überlappung von Substituenten an der konjugierten Kette, dem „crowding“ befaßt, welches die Elektronenresonanz herabsetzt und die Sensibilisatorwirkung vermindert. *R. A. Jeffreys*<sup>1)</sup> beschrieb eine interessante Anwendung der Papierchromatographie zur Beurteilung der räumlichen Konfiguration und Koplanarität von Sensibilisatoren.

Die von *G. Scheibe* (1937)<sup>16, 17)</sup> und *E. E. Jelley* (1936 bis 1937)<sup>17)</sup> unabhängig voneinander gefundene reversible Polymerisation der Cyanin-Farbstoffe, welche besonders in adsorbiertem Zustand auftritt, ist zu einem wichtigen Faktum geworden, indem einerseits kräftige und steile Sensibilisierungsbanden im langwelligen sichtbaren Spektralbereich erzeugt werden (I-Banden) und andererseits die sogenannte Übersensibilisierung bei polymeren Farbstoffen besonders wirksam ist.

Als Übersensibilisierung soll hier eine Steigerung der Empfindlichkeit im Sensibilisierungsgebiet durch solche Substanzen bezeichnet werden, die nicht durch Vermehrung der Lichtabsorption, sondern durch Verbesserung des Übertragungsmechanismus zwischen Sensibilisator und Halogensilber-Korn wirken. Davon unterscheidet sich eine andere Art von Empfindlichkeitssteigerung im Sensibilisierungsgebiet, bei der durch die Anwesenheit bestimmter Stoffe die Bildung der polymeren I-Bande gefördert oder überhaupt erst ermöglicht wird.

Nach *W. West* und *V. I. Saunders*<sup>1)</sup> ist der Mechanismus der I-Bandenbildung durch das schnelle Entstehen einer monomolekularen Schicht in ebener Molekelanordnung und die langsame Bildung der zu den I-Banden gehörenden hochorientierten Aggregate gekennzeichnet.

Über den Mechanismus der Energieübertragung vom Farbstoff zum Korn gehen die Meinungen auseinander. Der Übergang von Elektronen aus den Farbstoffmolekeln zum Silberhalogenid, wie er von *R. W. Gurney* und *N. F. Mott* ursprünglich (1938) (1940)<sup>17)</sup> angenommen wurde, kann durch das Auffinden eines inneren Photoeffekts, eines Sperrschichtphotoeffekts und eines *Becquerel*-Effekts an Sensibilisierungsfarbstoffen (*W. Noddack* und Mitarbeiter ab 1952)<sup>17)</sup> wegen der sehr geringen Quantenausbeute nicht als endgültig bewiesen angesehen werden. *A. Terenin*, *E. Putzeiko* und *I. Akimow*<sup>1)</sup> konnten die Auslösung von Elektronen bei Belichtung in verschiedenen, durch Farbstoffadsorption optisch sensibilisierten Halbleiter-Kristallen durch den Kristallphotoeffekt nach der Methode von *L. Bergmann* (1932, 1936)<sup>14)</sup> zeigen, ohne daß dies als direkter Beweis der Erzeugung von Elektronen im Farbstoff betrachtet wird. Gegen die Elektronenabgabe des Farbstoffs sprechen neuere Betrachtungen von *N. F. Mott* über die Höhe der Energieniveaus (1948)<sup>17)</sup> und die Untersuchungen von *W. West* und *B. H. Carroll* (1947)<sup>16, 17)</sup>, welche eine merkliche lichtelektrische Leitfähigkeit der Sensibilisierungsfarbstoffe selbst sehr unwahrschein-

lich machen. Das Auftreten von lichtelektrischer Leitfähigkeit im Sensibilisierungsbereich von farbstoffsensibilisierten Kristallen kann ebenso gut durch Übertragung der Energie auf den Kristall und dortige Auslösung von Elektronen erklärt werden. Eine Beobachtung von *R. Matejec*<sup>1)</sup> bei Untersuchungen über die Oberflächenladung von sensibilisierten Kristallen deutet ebenfalls darauf hin, daß der Farbstoff selbst keine Elektronen abgibt. Der Sensibilisator könnte bei der Energieübertragung auf verschiedene Weise wirken:

1.) Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit bei Vorhandensein vieler schwach absorbierender, energetisch begünstigter Zentren mittels Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes, *Franck-Condon-Prinzip* (*Franck* und *Teller* (1938), *Mott* (1948)<sup>16, 17)</sup>).

2.) Energiewanderung im Farbstoffaggregat (exiton migration) zu weniger stark absorbierenden Zentren (*Franck* und *Teller* (1938), *Mott* (1948)<sup>16, 17)</sup>).

Die Untersuchungen von *G. Scheibe* und *R. S. Brünner*<sup>1)</sup> stützen die Annahme, daß die Dauer des angeregten Zustands auf metastabilen Niveaus des Übersensibilisators verlängert wird, während *B. H. Carroll* und *W. West* (1951)<sup>16, 17)</sup> der Meinung waren, daß der Übersensibilisator nur als Störung des Energieflusses im Farbstoffpolymerisat wirkt, ohne selbst Energie aufzunehmen.

#### D. Emulsionsfragen

Die speziellen Eigenschaften einer photographischen Emulsion sind im wesentlichen durch die Vorgänge während der Emulsionierung bestimmt. Man unterscheidet allgemein folgende Herstellungsperioden: Fällung des Halogensilbers, die anschließende sogenannte physikalische Reifung zur Ausbildung der endgültigen Kornform und schließlich die Nachreife, in der die chemische Sensibilisierung zur Erhöhung der Empfindlichkeit stattfindet. Nach weiteren Zusätzen, von denen hier nur diejenigen genannt sind, die zur Stabilisierung der Emulsion (Verhinderung der Schleierbildung), zur Härtung und zur optischen Sensibilisierung dienen, ist die Emulsion gießfertig.

Der Fällungsvorgang ist so zu verstehen, daß durch Reaktion von Silber- und Halogen-Ionen zu undissoziiertem Halogensilber in Gegenwart von Gelatine als Schutzkolloid zunächst eine übersättigte Lösung entsteht, in der sich dann eine große Anzahl kleinster Kristalle bildet, die für das danach entstehende Halogensilber als Keim dienen<sup>2)</sup>. Elektronenmikroskopische Untersuchungen dieser Fällungsmechanismen ergaben, daß die Keimanzahl oder die hiermit gleichbedeutende Kornanzahl während der Fällung laufend abnimmt, (*E. Klein*<sup>1)</sup>, s. auch<sup>18)</sup>). Durch eine starke *Ostwald*-Reifung, die während der Fällung einsetzt, verschwinden die kleinen Körner zu Gunsten von großen. Neue Keime können während der Fällung nicht mehr beobachtet werden; an bereits vorhandenen Körnern lagert sich das gesamte neugebildete Halogensilber ab. Genaue Vorstellungen über die Koagulationserscheinungen wurden in den Untersuchungen von *Matijević*<sup>19)</sup> abgeleitet.

Die Verhältnisse sind besonders verwickelt, weil in handelsüblichen Emulsionen meist mehrere Silberhalogenide vorliegen, die sich — theoretisch schwer erfassbar — nacheinander oder nebeneinander während der Fällung bilden. Lassen die Fällungsbedingungen zu, daß sich das zu jeder Konzentration gehörende chemische Gleichgewicht einstellt, so kann man unter Vernachlässigung einer Misch-

<sup>2)</sup> S. Literaturverzeichnis in *H. Wolff*: Fortschr. der chem. Forschung, 111, 503, 1955, Springer-Verlag Berlin.

<sup>18)</sup> *H. Frieser* u. *E. Klein*, Mitt. Agfa Bd. 1, 1 [1955], Springer-Verlag Berlin.

<sup>19)</sup> *E. Matijević*, *Chimia* 12, 287 [1955].

kristallbildung zunächst theoretisch die nacheinander folgende Ausfällung der Silberhalogenide entsprechend ihren Löslichkeitsprodukten berechnen<sup>20</sup>). Im wesentlichen stimmen diese Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen überein. Es ist jedoch sicher, daß in mehr oder weniger großem Maße je nach den Fällungsbedingungen eine Mischkristallbildung auftritt<sup>21</sup>), die durch potentiometrische wie röntgenographische Messungen nachweisbar ist<sup>22</sup>).

H. Chateau und J. Pouradier<sup>1</sup>) beschäftigten sich ausführlich mit der Mischkristallbildung zwischen AgBr und AgJ. Gitterberechnungen der homogenen Mischkristalle wurden ausgeführt und die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischsysteme von der Temperatur wurde untersucht. Für die Gleichgewichtseinstellung innerhalb des Kristalles ist ferner von Bedeutung, daß auch im trockenen Zustand eine Reaktion zwischen Jod- und Bromsilber unter Bildung von Mischkristallen stattfindet. A. Schulze<sup>1</sup>) untersuchte die Reaktionskinetik der Umsetzung schwerlöslicher Silber-Salze ineinander; als geschwindigkeitsbestimmend ergaben sich die Diffusionsvorgänge (vgl. auch<sup>23</sup>)).

Für die gesamten z.T. hier genannten Reaktionen, die während der Fällung einer Emulsion auftreten, ist eine genaue Kenntnis der Konzentrationsverhältnisse im System Silberhalogenid—Halogenionen—Lösung notwendig<sup>24, 20, 25</sup>) (E. Klein<sup>1</sup>)). Es treten in diesen Systemen stets lösliche Komplexverbindungen der Form  $[AgX_n]^{1-n}$  auf. Da diese Komplexkonzentrationen Funktionen der freien Anionenkonzentrationen sind, und da alle Gleichgewichte über die gemeinsamen Silberionen-Konzentrationen gekoppelt sind, haben Halogenionen-Zusätze zum betrachteten System eine Veränderung aller Konzentrationen zur Folge<sup>25</sup>).

Die Kenntnis der Komplexkonstanten und deren Temperaturfunktionen sind Voraussetzung zu theoretischen Betrachtungen; für das System Silberchlorid-Chlor-Ionen wurden Messungen solcher Temperaturfunktionen von E. Klein<sup>1</sup>) mitgeteilt. In Systemen mit mehreren Anionen können durchaus auch Mischkomplexe der Form  $[AgX_n Y_m]^{1-n-m}$  auftreten, die aber bisher noch nicht näher untersucht sind.

Die Halogen- bzw. Silber-Überschußkonzentrationen sind in Emulsionssystemen ferner ausschlaggebend für die Stabilität des kolloid-dispersen Zustandes. H. Ammann-Brass<sup>1</sup>) benutzte diese Erkenntnisse für neuartige Emulsionsherstellungsverfahren, bei denen die Überschußkonzentrationen während der Fällung konstant im Stabilitätsmaximum gehalten werden.

Weil während der Fällung der Silberhalogenide bereits eine starke Ostwald-Reifung eintritt, geht die Fällungsperiode im wesentlichen kontinuierlich in die Periode der physikalischen Reifung über. Das Kornwachstum läßt sich durch Trübungsmessung bequem verfolgen. Es sind inzwischen sehr viele Substanzen bekannt geworden, die in der Lage sind, das Kornwachstum zu fördern; hierbei ist nicht an solche Stoffe gedacht, die durch Erhöhung der Halogensilber-Löslichkeit (z. B. Ammoniak) eine Ostwald-Reifung beschleunigen. Im allgemeinen sind diese Stoffe Schwefel-haltig, während E. Borcke und A. Narath<sup>1</sup>) nun auch Schwefel-freie Stoffe vor allem auch für Emulsionen mit Kunststoffen als Schutzkolloid fanden.

Oh-Yama<sup>1</sup>) erklärte die Wirkung solcher reifungsaktiver Substanzen durch Mizellenbildung, die zwischen einigen

Einzelkörnern stattfindet, und die dann durch Vereinigung zu einem einzigen Teilchen führt (vgl. auch IB 4).

Die in einer photographischen Halogensilber-Emulsion auftretenden Kristallformen sind von der Art der Fällung und den Bedingungen der physikalischen Reifung abhängig. Bei Bromsilber-Emulsionen sind tafelförmige Dreiecke und Sechsecke, Würfel, längliche Prismen und Kugeln (letztere bei sog. Ammoniak-Emulsionen) bekannt<sup>2</sup>). Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Abdruckverfahren (E. Klein<sup>1</sup>)) sind nun auch Kreisscheiben und dreieckige Pyramiden nachgewiesen. Chlorsilber-Kristalle sind im allgemeinen kubisch, Jodsilber-Kristalle sechseckige Pyramiden. Normalerweise sind die Bromsilber-Kristalle von (111) Flächen des kubischen NaCl-Gitters begrenzt, Würfelflächen sind (auch bei AgCl) mit (100) zu indizieren. Alle Körper mit (111)-Flächen lassen sich zwanglos aus dem Oktaeder ableiten<sup>2</sup>).

Die Kristallformen lassen sich nach den Vorstellungen von J. W. Gibbs<sup>2</sup>), P. Curie<sup>2</sup>) und G. Wulff<sup>2</sup>) durch die Vorstellung erklären, daß beim Kornwachstum die einem vorgegebenen Volumen entsprechende minimale Oberflächenenergie angestrebt wird; diese ist die Summe von Produkten  $K_n \cdot F_n$ , wobei  $F_n$  die Flächengröße und  $K_n$  die ihr zugeordnete Kapillarkonstante ist. Ferner sprechen sicherlich, wie Sheppard ebenfalls schon annahm, beim Kornwachstum flächenspezifische Adsorptionen eine Rolle, wie sie von anderen Substanzen (z. B. NaCl) bekannt sind. So sollen  $-NH_2$ - und  $-NH_2$ -Gruppen der Gelatine oder Silberhalogenid-Komplexe mit Halogen-Ionen oder  $NH_3$ -Molekeln an Oktaederflächen bevorzugt adsorbiert werden, wodurch die kubischen Flächen für das Wachstum frei bleiben und somit verschwinden.

Der letzte wesentliche Prozeß der Emulsionierung, die chemische Reifung, ist wohl bisher am wenigsten theoretisch geklärt (vgl. hierzu I, B), was vor allem auf die komplizierte und sehr verschiedene Zusammensetzung der Gelatine zurückzuführen ist. S. E. Sheppard<sup>2</sup>) konnte nachweisen, daß Schwefel-haltige Gruppen der Gelatine und Thiosulfat-Ionen an der chemischen Sensibilisierung und damit an der empfindlichkeitsbeeinflussenden Eigenschaft der Gelatine maßgeblich beteiligt sind. Chateau und Pouradier<sup>24</sup>) gaben einen Mechanismus an, nach dem der Zerfall von Thiosulfat in Gegenwart von Silber-Ionen zu Silber-sulfid führt. Allgemein wird wohl der Standpunkt vertreten, daß sich  $Ag_2S$ -Gruppen an der Oberfläche von Halogensilber-Kristallen bilden, jedoch ist über die genauen Verhältnisse, z. B. auch über den teilweisen Einbau in das Gitter, nichts Näheres bekannt.

Im einzelnen beschäftigen sich auch heute noch analytische Arbeiten mit dem Nachweis und der Wirkung bestimmter Gelatine-Komponenten. T. H. Krummner<sup>1</sup>) konnte jetzt zeigen, daß Bromsilber gegenüber anodischen und kathodischen chemischen Sensibilisatoren der Gelatine (Elektrophorese) eine selektive Adsorptionsbereitschaft besitzt. H. H. Peters<sup>1</sup>) berichtete in diesem Zusammenhang über ein chromatographisches Verfahren zur schnellen qualitativen Analyse von Gelatine.

Silber-Ionen werden von Gelatine langsam reduziert oder in  $Ag_2S$  übergeführt (Vogel-Reaktion). M. Tamura und K. Kobota<sup>1</sup>) verfolgten diese Reaktion durch Messung der optischen Dichte eines Gelatinesystems, dem Anionen sowie Reduktionsmittel zugefügt wurden.

Zum Teil ist man heute in der Lage (T. Yano und S. Iguschi<sup>1</sup>)) in unempfindlichen Emulsionen die Gelatine durch Kunststoffe (Polyvinylalkohol) zu ersetzen.

<sup>20</sup>) H. Chateau u. J. Pouradier, Sci. Ind. fotogr. 25, 305 [1954].

<sup>21</sup>) E. Klein, Mitt. Agfa 7, 30 [1955], Springer-Verlag Berlin.

<sup>22</sup>) H. Chateau: Thèse présentée à Conservatoire National, Paris 1954.

<sup>23</sup>) C. R. Berry u. S. J. Marino, PSA Techn. Quarterly 1955, 149.

<sup>24</sup>) W. Jaenicke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 843 [1953].

<sup>25</sup>) H. Ammann-Brass, Chimia 10, 173 [1956].

<sup>26</sup>) E. Klein, Photogr. Korresp. 92, 139 [1956].

Durch Modellversuche an AgBr-Einkristallen kann man nach *J. Hayn, G. Langhammer* und *H. Staude*<sup>1)</sup> Gelatine in Bezug auf die Reifkörper und die stets vorhandenen Hemmkörper charakterisieren. Einerseits ist die Form des entwickelten Silbers eine Funktion des Reifkörpergehaltes, während Hemmkörper den Schleier verändern. Aus der Adsorption von Hemmkörpern (auch ohne Schwefel-Gruppen) in photographischen Emulsionen schließt *Y. Koseki*<sup>1)</sup> auf die Größe der Reifkeime.

Während der Lagerung von photographischem Material nimmt im allgemeinen der Schleier zu. Zur Verhinderung werden sogenannte Stabilisatoren zugesetzt. Die Mechanismen, die der Stabilisierung zugrunde liegen, sind ebenfalls nur teilweise geklärt. Es sei hier auf die grundlegenden Arbeiten von *Birr*<sup>27)</sup> verwiesen. Neuerdings befaßte sich *Y. Koseki*<sup>1)</sup> ebenfalls mit dem Problem der Stabilisierung und konnte für S-H-Verbindungen, die Silber-salze bilden, ein charakteristisches Potential finden.

Eine weitere Eigenschaft der Gelatine ist ihre Fähigkeit, mit Halogen zu reagieren, so daß sie beim Elementarprozeß als Halogen-Acceptor wirken kann. *H. W. Wood*<sup>1)</sup> folgerte aus Experimenten mit bromierter Gelatine, daß die Halogen-acceptorwirkung der Gelatine im photographischen Sinne nicht gesichert ist.

## E. Korpuskularphotographie

Obleich sich die Korpuskularphysik sehr schnell entwickelt hat, treten Fortschritte in der für die Kernforschung wichtigen Korpuskularphotographie weniger ins Blickfeld. *P. Cüer* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben eine neue Entwicklungsmethode angegeben, mit der eine Unterscheidung von verschiedenartigen Teilchenspuren besser möglich ist als bisher: Nach einem Anlösen der Halogensilber-Körner, welches die Entwicklungskeime freilegt, oder auch nach einer chemischen Anentwicklung wird physikalisch mit einem Entwickler nach *Rzymkowski* entwickelt (*J. P. Longchamp, Chr. Gegauß* und *P. Cüer*<sup>1)</sup>). IR-Bestrahlung (0,8  $\mu$ ), Entwickler ohne Lösungsmittel für das Halogensilber, Pufferung, bestimmtes Redoxpotential, geeigneter  $p_{Ag}$ -Wert und Verstärker machen es möglich,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spuren bei annehmbarem Schleier auch noch bei einer gleichzeitigen  $\gamma$ -Strahlenintensität von etwa 30000 r zu erhalten (*H. Braun* und *P. Cüer*<sup>1)</sup>). Durch die IR-Bestrahlung werden die sehr kleinen, durch  $\gamma$ -Strahlen erzeugten Entwicklungskeime im Gegensatz zu den größeren, durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlen gebildeten Keimen zerstört (*Herschel-Effekt*).

Ferner wurde über Anwendungen der Korpuskularphotographie in der Biologie berichtet (*P. Cüer, Ch. M. Gros, R. Rechenmann* und *Chr. Gegauß*<sup>1)</sup>): In einem Spur-histographischen Verfahren wird das zu untersuchende Organ, welches das radioaktiv gekennzeichnete Präparat enthält, in direktem Kontakt mit dem photographischen Material photographiert. Dadurch ist es möglich, lokale Anreicherungen des Präparats an bestimmten Stellen in dem Organ festzustellen.

*D. Klein*<sup>1)</sup> bestätigte ältere Ergebnisse von *Hoerlin*, nach denen im Gegensatz zu anderen Auffassungen die chemische Sensibilisierung und die Goldsensibilisierung auch für die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen gegen Röntgen- und gegen  $\gamma$ -Strahlen von Bedeutung sind.

*H. Hoerlin*<sup>1)</sup> entwickelte Verstärkerschirme mit organischen Substanzen, welche in Kombination mit den geeigneten Filmmaterialien energieunabhängige Dosismessungen von Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen gestatten. Der bei dieser

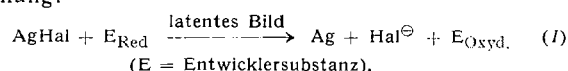
Methode nicht vernachlässigbare Fehler durch die Niedrig-Intensitäts-Abweichung des verwendeten Films vom Reziprozitätsgesetz kann durch Überreifung und Übersensibilisierung der verwendeten photographischen Emulsion und durch eine besondere Entwicklungstechnik unterdrückt werden (s. a. Teil II).

## II. Die photographische Entwicklung

Die photographische Entwicklung besteht in der Umwandlung des latenten Bildes in ein sichtbares Silberbild, während im Fixierprozeß das Resthalogensilber aus der Schicht herausgelöst wird, um das Bild lichtbeständig zu machen.

### A. Mechanismus der Entwicklung

Nach der heutigen Anschauung ist der Prozeß der photographischen Entwicklung eine durch das latente Bild katalysierte Reduktion der Silberhalogenid-Körner (*Volmer*<sup>28)</sup>) zu elementarem Silber gemäß folgender Brutto-gleichung:

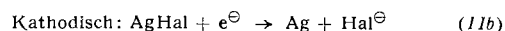
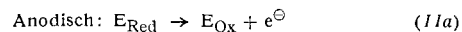


Das latente Bild besteht wahrscheinlich aus einem Aggregat von wenigen Silber-Atomen, die im Kristallgitter des Silberhalogenids eingebettet sind (Entwicklungs-keim)<sup>2)</sup>.

Bei Anwesenheit von komplexbildenden Halogensilber-Lösungsmitteln findet zunächst eine Auflösung des Silberhalogenids und darauf die Reduktion der in Lösung befindlichen Silber-Ionen durch die Entwicklersubstanz an der Oberfläche der Keime unter Abscheidung von metallischem Silber (physikalische Entwicklung) statt. Dabei ist, wie *H. Arens* und *J. Eggert*<sup>2, 29)</sup> gezeigt haben, für die Geschwindigkeit dieser physikalischen Entwicklung nur die Anzahl der Keime maßgebend, nicht ihre Größe und Struktur.

Die chemische Entwicklung (ohne Halogensilber-Lösungsmittel) stellt man sich heute als eine Reduktion von Silber-Ionen an der im Kristall eingebetteten Fläche des Entwicklungskeimes unter Abscheidung von metallischem Silber vor, wobei der Keim vom Kristallinneren her zu einem Faden wächst<sup>30)</sup>. In gebräuchlichen Entwicklern finden beide Entwicklungsarten nebeneinander statt, denn der Zusatz von Sulfid als Antioxydationsmittel bedingt gleichzeitig eine partielle Halogensilber-Lösung.

Besonders die Versuche von *W. Jaenicke*<sup>1, 31)</sup> haben gezeigt, daß der Gesamtprozeß der chemischen Entwicklung wahrscheinlich aus folgenden Teilprozessen zusammengesetzt ist, wobei der Keim als Elektrode wirkt:



Es werden damit die Grundlagen der von *Mott*<sup>30)</sup> stammenden Vorstellung des Elektrodenmechanismus und die daraus entwickelte Entladungstheorie von *Kh. Bagdassarian*<sup>2)</sup> gestützt.

Die thermodynamischen Messungen der Redoxpotentiale von Entwicklern (*G. Bredig, W. Reinders* und *M. C. F. Beukers* sowie *M. Abribat* und Mitarbeiter<sup>2, 29)</sup>) stehen

<sup>28)</sup> *M. Volmer*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 35, 555 [1929]; Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. 20, 189 [1921].

<sup>29)</sup> Vgl. *J. Eggert*: „Stand der photographischen Entwicklung in Theorie und Praxis“<sup>1)</sup>.

<sup>30)</sup> *N. F. Mott*, Photographic J., Sect. B 88, 119 [1948].

<sup>31)</sup> *W. Jaenicke* u. *C. Schott*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 956 u. 357 [1955].

<sup>27)</sup> *E. J. Birr*, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 47, 2 [1952]; 47, 72 [1952]; 48, 103 [1953]; 49, 1 [1954]; 49, 261 [1954]; 50, 107 [1955].

nicht im Widerspruch zu diesen Mechanismen. Es zeigte sich, daß das zur Entwicklung notwendige Potential des Anodenprozesses (IIa) stets niedriger sein muß als das Potential des Kathodenprozesses (IIb), und zwar um einen ganz bestimmten Mindestbetrag von  $\Delta E \sim 100$  mV. Eggert<sup>29)</sup> sieht nun einen Zusammenhang zwischen diesem  $\Delta E$ -Wert und der Niveauhöhe des latenten Bildes im Bändermodell des Silberbromid-Kristalls. An Hand dieser Vorstellungen kann man die Schleierbildung durch Stannitionen erklären (Berg<sup>29)</sup>). Da der Oxydation der meisten organischen photographischen Entwickler im verwendeten  $p_H$ -Bereich irreversible Prozesse folgen, ist es schwierig, definierte Potentiale zu messen (A. E. Cameron<sup>2)</sup>, S. Kikuchi und H. Hara<sup>1)</sup>) haben daher ihre Redoxpotentialmessungen an rotierenden Elektroden vorgenommen, um stets eine saubere Elektrodenoberfläche zu haben.

Energetische Betrachtungen haben streng genommen nur im Gleichgewichtszustand Gültigkeit und sagen nichts über die Geschwindigkeit der Entwicklung aus, welche bei Verwendung der meisten Entwickler kein reversibler Prozeß ist. Hinzu kommt, daß nach den Versuchsergebnissen von W. Meidinger<sup>2, 29)</sup> und A. J. Rabinowitsch<sup>2, 29)</sup> in vielen Fällen die Kinetik der Entwicklung der Gesamtheit der Halogensilber-Körner in der photographischen Schicht gar nicht durch die schnell verlaufende Entwicklung des Einzelkorns, sondern durch die bei den einzelnen Körnern verschiedenen langen Latenzzeiten bis zum sichtbaren Einsetzen der Entwicklung bestimmt wird. In diesem Zusammenhang sind mikrokineatographische Aufnahmen der Entwicklung von allerdings sehr großen Halogensilber-Kristallen (Durchmesser 100  $\mu$ ) interessant, die auf dem Kongreß vorgeführt wurden (S. Fujisawa, E. Mizuki und K. Kubodera<sup>1)</sup>, vgl. a. H. Frieser<sup>32)</sup>).

Beiträge zur Stützung des Elektrodenmechanismus von der kinetischen Seite her lieferte außer Jaenicke<sup>1, 31)</sup> auch G. K. Faerman<sup>1)</sup>, der eine Beschleunigung der Entwicklung durch Elektronenleiter fand. Er benutzte die von A. Frumkin<sup>2)</sup> und M. Volmer<sup>33)</sup> entwickelte elektrokinetische Theorie und verglich die Potentialdifferenz  $\Delta E$  mit der Überspannung.

Im folgenden sei ein kurzer Überblick analog den Vorstellungen von W. Jaenicke<sup>31)</sup> darüber gegeben, welche Teilprozesse beim Mechanismus der Entwicklung eine Rolle spielen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können:

#### 1. Anodenprozeß

- a) Heranführung der Entwicklersubstanz an den Keim beeinflußt durch:
  - $\alpha$ ) Diffusion in der Lösung und Schicht
  - $\beta$ ) Das elektrokinetische  $\zeta$ -Potential in der Phasengrenzschicht zwischen Keim und Lösung
  - $\gamma$ ) Die Adsorption des Entwicklers am Keim
- b) Übertragung des Elektrons von der Entwicklermolekel auf den Keim.
- c) Diffusion des Entwickleroxydationsproduktes in die Lösung beeinflußt durch
  - $\alpha$ ) Desorption des Entwickleroxydationsproduktes vom Keim
  - $\beta$ ) Das  $\zeta$ -Potential

#### 2. Kathodenprozeß

- a) Wanderung der  $Ag^+$ -Ionen im Halogensilber-Kristall zum Keim.
- b) Adsorption der  $Ag^+$ -Ionen am Keim und Ausgleich der Ladungen.
- c) Diffusion von Halogen-Ionen von der Kristalloberfläche in die Lösung.

<sup>32)</sup> H. Frieser, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 37, 240 [1938]; 39, 67 [1940].

<sup>33)</sup> T. Erdey-Grusz u. M. Volmer, Z. physik. Chem., Ser. A 150, 203 [1930].

#### 1. Der Anodenprozeß

Je nach den Versuchsbedingungen und dem Stadium der Entwicklung wird der eine oder andere Teilprozeß geschwindigkeitsbestimmend. Manchmal (z. B. bei stark alkalischen Hydrochinon-Lösungen) kann die Diffusion in die Lösung oder in der Schicht (Prozeß 1a  $\alpha$ ) geschwindigkeitsbestimmend sein (W. Jaenicke<sup>1)</sup>).

Andererseits hat T. H. James<sup>2)</sup> aufbauend auf Vorstellungen von G. Schwarz und F. Urbach<sup>29)</sup> in einer großen Zahl von Arbeiten gezeigt, daß bei negativer Ionenladung der Entwicklersubstanz eine Induktionsperiode dem Entwicklungsprozeß vorgelagert ist. Seine Erklärung mit einer negativen Potentialschranke entspricht einer geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion in der Phasengrenzschicht (Prozeß 1a  $\beta$ ). In solchen Fällen können positive Ionen (z. B. quaternäre Ammonium-Salze) als Entwicklungsbeschleuniger wirken (T. H. James, W. Vanselow, G. I. P. Levenson<sup>2, 29)</sup>).

Die Untersuchungen von J. Willems<sup>1)</sup>, die eine Beeinflussung der Anlagerung von quaternären Ammonium-Salzen am Korn bzw. Keim nicht nur durch elektrostatische Kräfte, sondern auch durch Assoziationskräfte ergeben, stehen in Beziehung zu den Ergebnissen von H. Staud und E. Brauer<sup>1, 29)</sup>, die unter bestimmten Verhältnissen eine Adsorptionsvermittlung von Chinon an belichtetem AgBr für Hydrochinon vermuten lassen. In diesem Falle beeinflußt also die Adsorption (Prozeß 1a  $\gamma$ ) die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses.

Um Fehler durch Diffusion in der Schicht auszuschalten, arbeiteten T. H. James und L. J. Fortmiller<sup>2, 29)</sup> bei kinetischen Untersuchungen von Entwicklern, besonders zur Bestimmung der Aktivierungsenergie aus der Temperaturabhängigkeit, in flüssigen Emulsionen. Welchen Teilprozeß man mit solchen Aktivierungsenergien erfaßt, ist nicht abzusehen. Immerhin ist in Bezug auf die Differenzierung der Entwicklung von der Schleierbildung interessant, daß unter gleichen Bedingungen stets größere Aktivierungsenergien des geschwindigkeitsbestimmenden Prozesses für die Schleierbildung gefunden werden als für die Entwicklung des latenten Bildes (James und Fortmiller<sup>2, 29)</sup>). Dies wurde von W. I. Scheberstow<sup>1)</sup> durch Untersuchungen an photographischen Schichten bestätigt.

Dagegen scheinen nach den Ergebnissen von Bent usw.<sup>34)</sup> bei ungeladenen Entwicklermolekeln auch die vorgelagerten Prozesse eine geringere Rolle zu spielen, und der Elektronenübergang (1b) geschwindigkeitsbestimmend zu sein. Die Aktivierungsenergie ist hier ein Maß dafür, wie leicht ein Elektron vom Reduktionsmittel zum Keim übergehen kann (J. Eggert<sup>29)</sup>).

Für die Kinetik dieses Teilprozesses 1b sind außer den Eigenschaften der Entwicklersubstanz auch die Eigenschaften der Keime selbst von Bedeutung. So muß nach den Vorstellungen von J. W. Mitchell<sup>35)</sup> berücksichtigt werden, daß der Elektronenübergang im Gebiet kleinster Keime mit zunehmender Keimgröße wahrscheinlicher und die Induktionsperiode kleiner wird. Die unwirksameren kleinen Keime (Subkeime nach P. C. Burton und W. F. Berg<sup>2)</sup>) wachsen während einer längeren Entwicklung zu wirksameren Vollkeimen (Eggert<sup>29)</sup>). Der dadurch bedingte autokatalytische Charakter wirkt sich besonders bei einer kurzen intensiven Belichtung aus, die relativ viele Subkeime erzeugt (Cabannes-Hoffmann-Effekt), (J. Eggert und Y. Okamoto<sup>29)</sup>).

Die Diffusion der Oxydationsprodukte in die Lösung (1c) bzw. deren Beseitigung durch Kupplung spielt bei der

<sup>34)</sup> R. Bent, J. C. Dessloch u. a., J. Amer. chem. Soc. 73, 3100 [1951].

<sup>35)</sup> J. W. Mitchell, Photogr. Korresp., im Druck.



Farbentwicklung nach *Rudolf Fischer*<sup>36)</sup> eine wesentliche Rolle. Die Diffusion bestimmt zusammen mit der Lebensdauer des Oxydationsproduktes die Größe der Höfe des Farbstoffs in der Umgebung des Halogensilber-Korns. Die Beseitigung des Oxydationsprodukts durch Kupplung erhöht in solchen Sulfid-armen Entwicklern die Entwicklungsgeschwindigkeit<sup>36)</sup>.

*Irene Schmidt*<sup>1)</sup> führte die ansich bekannte autokatalytische Schleierentwicklung auf die Umwandlung von unwirksamen zu wirksamen Schleierkeimen während der Entwicklung zurück. Bei Entwicklern, welche wenig durch das  $\xi$ -Potential beeinflusst werden, geht mit stärkerer Reifung der Emulsion der überproportionale Anstieg des Schleiers mit der Entwicklungszeit verloren.

Es kann auch möglich sein, daß bei einer längeren Entwicklung Keime wirksam werden, die nicht direkt an der Oberfläche liegen, besonders wenn Halogensilber-Lösungsmittel zugegen sind. Über die topographische Lage des latenten Bildes und die experimentelle Entwicklungstechnik zu ihrer Erkennung haben in den letzten Jahren *A. Hautot* und Mitarbeiter<sup>29)</sup> ausführliche Untersuchungen vorgenommen. Es wird dabei einerseits durch Kornoberflächenentwickler, deren Zusammensetzung später erläutert wird, das Kornaußenbild entwickelt, andererseits durch Bleichen das Außenbild entfernt und danach durch Korninnenentwickler (mit Halogensilber-Lösungsmittel) das Korninnenbild entwickelt. *W. Noddack*<sup>1)</sup> hat durch verschieden langes Fixieren vor der Entwicklung verschieden tiefe Innenbilder freigelegt.

## 2. Der Kathodenprozeß und die Struktur des entwickelten Silbers

Über den Mechanismus des Kathodenprozesses hat man durch elektronenmikroskopische Untersuchungen (*A. Küster*<sup>29)</sup> und *E. Klein*<sup>29, 37)</sup>) besonders nach dem Kohleabdruckverfahren (vgl. 1) neue Erkenntnisse gewonnen. Der Vorgang der Silberfadenbildung wurde mit dem Entstehen von Ätzgruben während der Entwicklung in Zusammenhang gebracht (*E. Klein*<sup>1)</sup>).

Dabei treten am Korn auch dadurch Veränderungen auf, daß Silber-Ionen über weite Strecken des Kristalls (an der Oberfläche oder durch das Innere) wandern, um an der Grenzfläche Silberfaden-Halogen-silberkristall entladen zu werden. Hierbei werden bevorzugt Zonen des Halogen-silber-Kristalls abgebaut, die im Kristallbau starke Störungen aufweisen; die Lage dieser Zonen wurde zuerst von *Mitchell*<sup>38)</sup> beschrieben. Die Änderungen der Feinstruktur des ausgeschiedenen Silbers in Abhängigkeit von der Entwicklerzusammensetzung kann mit der elektronen-mikroskopischen Methode ebenfalls nachgewiesen werden.

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit der Struktur des entwickelten Silbers. Aus Röntgenbeugungsdiagrammen von entwickeltem Silber wurde abgeleitet (*C. R. Berry*<sup>1)</sup>), daß Silberfäden aus kristallinem Silber bestehen; die Kristallgröße beträgt bei chemisch entwickeltem Silber ca. 150–200 Å unabhängig von der Belichtung und Entwicklung. Diese Größe stimmt im wesentlichen mit der Fadendicke überein (elektronenmikroskopische Untersuchung). Bei physikalischer Entwicklung steigt die Silberkristallgröße mit der Belichtung.

Es ist bekannt, daß die Eigenschaften der bei der Entwicklung entstehenden Silberaggregate auf die Farbe der entwickelten Schicht von großem Einfluß sind. Hierzu wurde

durch elektronenmikroskopische Untersuchungen (*W. Körber*<sup>1)</sup>) bestätigt, daß brauner Farbton einer fadenförmigen und schwarzer Farbton einer kompakten Silberausscheidung entsprechen kann. In diesem Falle sind also die Bildtonunterschiede auf Größenunterschiede der entwickelten Silberaggregate zurückzuführen<sup>39)</sup>. Sicher können jedoch auch durch reine Oberflächenunterschiede, also durch verschiedene Adsorptionsverhältnisse, die Streueigenschaften der Einzelpartikel und damit der Farbton der Schicht verändert werden (*P. Cassiers*<sup>1)</sup>), so daß bei gleicher Form und Größe verschiedene Farbe resultiert. Zusätze, die den Farbton ändern, können wahrscheinlich nach beiden Mechanismen wirken.

In Bezug auf die Diffusion der gebildeten Halogen-Ionen in der Schicht (Prozeß 2c) ist die Methode zur Kennzeichnung der Diffusionswege von *E. Weyde*<sup>1)</sup> interessant. Mischt man einer Chlorsilber-Emulsion eine lichtempfindlichere Bromsilber-Emulsion zu, so zeigen sich bei der Entwicklung in Bromkali-freiem Entwickler die Brom-Ionen als unentwickelte Höfe um die AgBr-Körner in der Chlorsilber-Emulsion. Bei ungenügender Bewegung des Entwicklers kann der Abtransport der Brom-Ionen aus der Schicht die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses beeinflussen, da die Brom-Ionen auch in Bromsilberschichten eine stark verzögernde Wirkung ausüben.

## B. Die Entwicklersubstanzen und ihre Wirkung in photographischen Entwicklern

### 1.) Konstitution der Entwicklersubstanzen

Schon früh wurde die Entwicklung vom Standpunkt der Entwicklersubstanzen aus betrachtet. *M. Andresen*<sup>29)</sup>, *A. und L. Lumière* und *A. Seyewetz*<sup>29)</sup> und später *I. D. Kendall*<sup>29)</sup> stellten Konstitutionsregeln für organische Entwicklersubstanzen auf. Man könnte vielleicht die geforderten Konstitutionseigenschaften folgendermaßen charakterisieren: Zwei Substituenten, welche als Elektronendonatoren fungieren (z. B.  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}^-$  oder  $-\text{NH}_2$  müssen direkt oder durch ein System konjugierter Doppelbindungen (z. B. am Benzol-Ring in ortho- oder para-Stellung) so miteinander verbunden sein, daß sich möglichst nach Abgabe von zwei Elektronen wiederum ein stabiles, energiearmes System bilden kann. Nur die Substanzen, welche außer den Donatorgruppen noch starke Elektronenacceptorgruppen wie  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3^-$  enthalten, entwickeln verständlicherweise schlechter oder gar nicht.

Einige Entwicklersubstanzen passen nicht in diese Regel. Ein Teil davon bildet schon bei Abgabe eines Elektrons relativ energiearme Radikale oder Ionen. Hierzu gehört unter anderem das von *Kendall*<sup>1, 29)</sup> als Entwickler entdeckte 1-Phenyl-3-Pyrazolidon, das 1-(p-Amino-phenyl)-3-amino-pyrazolin (*Ulrich, Mersch, Wahl, Delfs*<sup>40)</sup>) (vgl. *Eggers*<sup>1)</sup>) und die 4-Amino-Pyrazolone (*L. Burgardt, W. Pelz, H. Saßmann*<sup>1)</sup>), sowie auch die Salze und Komplexe verschiedenwertiger Metalle, z. B. der von *P. Roman*<sup>29)</sup> beschriebene Vanadium-II-Salzentwickler. *J. Rzymkowski*<sup>1)</sup> hat neben photographisch wirksamen Titan- und Eisen-Salzen bzw. -Komplexen auch neuerdings Kupferamin-Komplexsalze organischer Säuren mit brauchbaren entwickelnden Eigenschaften gefunden. Auch die anorganischen Entwickler Dithionit und Rongalit C (*Miller*<sup>41)</sup>) passen nicht in die Konstitutionsregel, erfüllen aber die anderen schon vorher erläuterten Kriterien.

<sup>36)</sup> P. W. Vittum u. A. Weißberger, J. Photogr. Sci. 2, 81 [1954].

<sup>37)</sup> E. Klein, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 998 [1956].

<sup>38)</sup> T. Evans u. J. W. Mitchell, Report of Bristol Conference 1954, 409.

<sup>39)</sup> I. Johann u. E. Klein, Photogr. Korresp. 12, 201 [1955].

<sup>40)</sup> H. Ulrich, R. Mersch, O. Wahl u. D. Delfs, DBP. 945 606 v. 18. März 54/12, Jan. 1956.

<sup>41)</sup> A. Miller, Photogr. Ind. 23, 1064 [1925].



## 2.) $p_H$ -Abhängigkeit der Entwicklung

Die  $p_H$ -Abhängigkeit der Entwicklung wird dadurch bedingt, daß die Amino-Gruppe durch Protonenlagerung im sauren  $p_H$ -Bereich ihr wirksames einsames Elektronenpaar verliert, die OH-Gruppe durch Protonendissoziation im alkalischen Gebiet ein weiteres freies Elektronenpaar gewinnt und damit zur aktiveren  $-O^-$ -Gruppe wird. Eine Erhöhung des  $p_H$ -Wertes kommt somit einer Konzentrationserhöhung an aktiverer Ionenform gleich. Daß eine Entwicklersubstanz mehrere, verschieden aktive Ionenformen enthalten kann, haben *Eggers, Heckelmann, Lohmer, Posse* und *Scheibe*<sup>29, 42)</sup> an einer Reihe von Aminophenolen und Aminoescorcinen zeigen können. Die  $p_H$ -Abhängigkeit der Entwicklung wurde zuerst von *W. Reinders* und *M. C. F. Beuckers*<sup>29)</sup> und später eingehend von *James*<sup>29)</sup> und *Eggers*<sup>1)</sup> untersucht.

Da die Oxydation organischer Entwicklersubstanzen im allgemeinen mit dem Freiwerden von Wasserstoff-Ionen verbunden ist, hat die Pufferkapazität eines Entwicklers Einfluß auf seine Eigenschaften, besonders im Hinblick auf einen durch langsame Diffusion bedingten  $p_H$ -Abfall in der photographischen Schicht von außen nach innen (*S. G. Bogdanow* und *N. W. Poljakowa*<sup>1)</sup>).

## 3.) Zusätze zum Entwickler

Außer dem Alkali werden Sulfid und Bromid als Entwicklerzusätze verwendet. Sulfid hat eine dreifache Wirkung:

1. Schutz gegen Oxydation durch Luftsauerstoff.
2. Überführung der Oxydationsprodukte in lösliche Verbindungen (Sulfosaure Salze).
3. Halogensilber-Lösungswirkung (und damit, wie erwähnt, teilweise physikalische Entwicklung).

Will man Wirkung 2 vermeiden, was bei der Farbentwicklung erwünscht ist, so muß man andere Antioxydationsmittel verwenden, z. B. Hydroxylamin (*K. Meyer* und Mitarbeiter, vgl. *P. W. Vittum* und *A. Weißberger*<sup>1)</sup>). Ebenfalls zur Herabsetzung der Reaktion mit den Entwickleroxydationsprodukten wurde in den sogenannten Lithentwicklern der Gehalt des freien Sulfids stark erniedrigt. Bei der Oxydation des Hydrochinons bildet sich nämlich in Sulfid-armen Lösungen ein Entwicklungsbeschleuniger (*J. A. C. Yule*<sup>29)</sup>), der zur Erzeugung einer außergewöhnlich steilen Gradation ausgenutzt wird. Die geringe Sulfid-Konzentration wird durch Nachlieferung von Sulfid mittels Dissoziation der in großer Menge zugesetzten Formaldehydisulfid-Verbindung aufrechterhalten. Diese Spezialentwicklung erlangt steigende Bedeutung bei der Herstellung von Rasteraufnahmen in der Reproduktionstechnik.

In den Kornoberflächenentwicklern ist es erwünscht, Wirkung 3 vollständig zu vermeiden. *James* hat neuerdings gegen Luftsauerstoff relativ beständige Kombinationen von Ascorbinsäure und 1-Phenyl-3-pyrazolon<sup>43)</sup> sowie von Ascorbinsäure mit Metol<sup>29)</sup> angegeben.

Bei den sogenannten Feinkornentwicklern setzt man gerade die Halogensilber-Lösungswirkung durch hohe Sulfid-Konzentration oder Zusatz von Halogensilber-Lösungsmitteln herauf und die Entwicklungsgeschwindigkeit durch Verwendung langsam arbeitender Entwicklersubstanzen herab, um die großen Körner möglichst nicht in ihrer vollen Größe zu entwickeln (*W. Meidinger*<sup>29)</sup>).

Bromid-Ionen verzögern die Entwicklung und erhöhen die Differenzierung zwischen Entwicklung und Schleierbildung, sie erhöhen also die Hemmwirkung der vorgelagerten Prozesse<sup>2)</sup>.

<sup>42)</sup> *J. Eggers, K. H. Heckelmann, K. Lohmer u. R. Posse, Mitt. Agfa 7, 95 [1955] Springer-Verlag Berlin.*

<sup>43)</sup> *T. H. James u. G. A. Reynolds, AP. 2688549 v. 3. Aug. 1953/7. Sept. 1954.*

## 4.) Mischungen von Entwicklersubstanzen

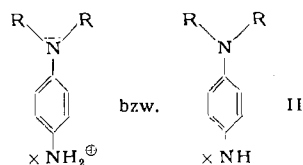
Für Theorie und Praxis wichtig ist die superadditive Wirkung von Entwicklerkombinationen. Nach eingehenden Untersuchungen von *G. I. P. Levenson*<sup>29)</sup> und *T. H. James*<sup>29)</sup> an Metol-Hydrochinon-Mischungen haben neuere Untersuchungen von *A. J. Axford, J. D. Kendall*<sup>1, 29)</sup> und *James*<sup>29)</sup> sowie *H. Ulrich* u. a.<sup>40)</sup> und *J. Eggers*<sup>1)</sup> gezeigt, daß es Substanzen (wie 1-Phenyl-3-pyrazolidon oder 1(p-Amino-phenyl)3-amino-pyrazolin) gibt, die in Kombination mit Hydrochinon schon in kleinen Mengen eine stärkere Superadditivität zeigen als Metol. Da diese Substanzen noch andere Vorteile im Vergleich zu Metol haben (z. B. geringere allergische Wirkung), verdrängen sie vielleicht in absehbarer Zeit das Metol<sup>29)</sup>. Die Kombination von Schwarzweiß- und Farbentwicklern und Vergleich der Silber- mit der Farbstoffbildung zur Untersuchung des Mechanismus der Superadditivität ist in diesem Zusammenhang von Interesse (*Van Veelen*<sup>1)</sup>).

## C. Farbentwicklung

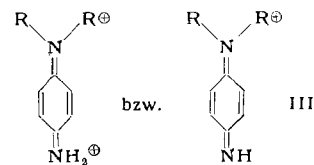
Die wichtigsten der heute verwendeten farbenphotographischen Verfahren benutzen die von *Rudolf Fischer*<sup>36)</sup> gefundene oxydative Farbkupplung von p-Amino-N-dialkyl-anilinen mit Verbindungen, welche aktive Methin- oder Methylen-Gruppen enthalten (Bildung von Indanilin- oder Azomethin-Farbstoffen). Die technische Ausführung des Verfahrens beschreibt *O. Wahl*<sup>44)</sup>.

### 1.) Mechanismus der Farbkupplung von Rudolf Fischer

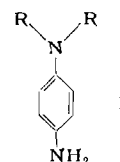
Nachdem es experimentell gesichert war, daß die primäre Reaktion des Prozesses in der Oxydation des Entwicklers bestand<sup>2)</sup>, stand im Mittelpunkt der Forschungen über den Mechanismus der Farbkupplung die Frage, welches Oxydationsprodukt die Kupplungsreaktion eingeht. Durch die Arbeiten von *L. Michaelis*<sup>2, 36)</sup> und später von *J. E. Lu Valle, D. B. Glass* und *A. Weissberger*<sup>2, 36)</sup> war bekannt, daß es zwei Oxydationsprodukte gibt, die sich durch ihre Oxydationsstufe unterscheiden: Das Semichinondiimin II



durch Abgabe eines Elektrons, und das Chinondiimin III



durch Abgabe von zwei Elektronen aus dem p-Phenylendiamin I



entstanden.

Früher war die Ansicht des Kodak-Laboratoriums (*Bent* usw.<sup>34)</sup>), daß II kuppelt. Auch *Hünig*<sup>45)</sup> vertrat neuerdings diese Ansicht auf Grund von Kupplungsversuchen mit *Wursterschem Rot* und Phenolen im schwach sauren

<sup>44)</sup> *O. Wahl, diese Ztschr. 64, 259 [1952].*

<sup>45)</sup> *S. Hünig u. W. Daum, Liebigs Ann. Chem. 595, 131 [1955].*

p<sub>H</sub>-Bereich. Neuere Überlegungen führten zu dem Schluß, daß III die Kupplungsreaktion eingeht (Vittum und Weissberger<sup>36)</sup>).

Eggers und Frieser<sup>1, 46)</sup> konnten für das schwach saure und neutrale p<sub>H</sub>-Gebiet zeigen, daß entgegen den Vorstellungen von Hünig<sup>45)</sup> bei Phenolen, welche einen abspaltbaren Substituenten an der Kupplungsstelle besitzen, das Chinondiimin III kuppelt. An anderen Modellversuchen konnte dieses Ergebnis durch mathematische Analyse der Oxydationskinetik und Vergleich zwischen der Kupplungsgeschwindigkeit und den Konzentrationen der Oxydationsprodukte für substituierte Phenole bestätigt werden (Eggers<sup>1, 47)</sup>).

Inzwischen ist es Vittum und Weissberger<sup>1)</sup> besonders durch die experimentellen Arbeiten von Tong (vgl. Vittum und Weissberger<sup>1)</sup>) gelungen, auch für das stärker alkalische Gebiet den Nachweis zu führen, daß III trotz seiner kurzen Lebensdauer die Kupplungsreaktion ausführt. Das Chinonmonoimin IV, welches sich durch Verseifung aus III bildet und eine größere Lebensdauer hat, reagiert dabei mit überschüssigem I unter erneuter Bildung von II und III, so daß III wiederum kuppeln kann. Die relativ großen Farbstoffhöfe um das Halogensilber-Korn werden so verständlich.



(IV)

## 2.) Andere Farbkupplungsverfahren

Einen Überblick über andere Farbkupplungsverfahren, die im Entwickler oder den Komponenten von den bisher geschilderten abweichen, gab W. A. Schmidt<sup>1)</sup>. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Entwickler	Kuppler	entstehende Farbstoffe
1	Dioxynaphthalin	Hydrazin-Derivate	Azofarbstoffe
2	Hydrazin-Derivate	Methin-, Methylen-Kuppler	Azofarbstoffe
3	$\alpha$ -Acylhydrazine	Methin-, Methylen-Kuppler	Azofarbstoffe
4	$\beta$ -Acylsulfonhydrazide	Methylen-Kuppler	Azofarbstoffe
5	Hydrazone v. Carbonyl-Verbb. heterocycl. Basen	enolische Kuppler	Azofarbstoffe
6	Substit. p-Phenylendiamine	Indazolone	Indazolone-Farbstoffe
7	Substit. p-Phenylendiamine	in 2-Stellung substituierte Indazolone	Azofarbstoffe
8	Substit. p-Phenylendiamine	acetylierte Anthrachinone	Chinonimin-Farbstoffe (Oxydation mit Bichromat) $\rightarrow$ Anthrachinon-Farbstoffe
9	Sulfoniertes 1,2,4-Triaminobenzol	Methin-, Methylen-Kuppler	Azin-Farbstoffe

## 3.) Farbstoff-Silber-Verhältnis

Das Verhältnis zwischen Farbstoffdichte und der Menge des entwickelten Silbers ändert sich nach W. S. Tschelzow, A. N. Jordanski, S. A. Bongard und T. G. Tkatschenko<sup>1)</sup> nur bei Komponentenerschöpfung. Die auftretende Veränderung des Verhältnisses zwischen Farbdichte und Silber-schwärzung mit der Entwicklungszeit ist auf eine Veränderung der Deckkraft des Silbers zurückzuführen. Das Beersche Gesetz ist für die untersuchten Farbstoffe dagegen erfüllt (vgl. auch Van Veelen<sup>1)</sup>).

## 4.) Farbe und Konstitution des Farbstoffs

Brooker und Sprague<sup>2, 36)</sup> hatten sich schon 1941 mit Untersuchungen über die Farbe und Konstitution von Indoanilin-Farbstoffen befaßt, die später von P. W. Vittum, G. H. Brown, B. Graham und A. Weissberger<sup>2)</sup> auch auf Azo-

<sup>46)</sup> J. Eggers u. H. Frieser, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 372 [1956].

<sup>47)</sup> J. Eggers, ebenda, 60, 987 [1956].

methin-Farbstoffe ausgedehnt wurden. Neuerdings haben sich I. I. Lewkojew, B. S. Portnaja und Mitarbeiter<sup>1)</sup> mit diesem Problem besonders im Hinblick auf die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoff-Brücken und Polymerisaten (Adsorptionskomplexe mit Gelatine) beschäftigt.

## D. Entwicklungspraxis und spezielle Anwendungen

### 1.) Diffusionsvorgänge

Wie schon erwähnt, kann die Entwicklung durch Diffusionsprozesse beeinflusst werden, wenn diese so langsam verlaufen, daß sie geschwindigkeitsbestimmend werden. Es ist daher nötig, daß der Antransport von Entwickler-substanz und der Abtransport von Oxydationsprodukt und Halogen-Ionen durch Bewegung der Lösung gleichmäßig und schnell verläuft. H. Mergler<sup>1)</sup> fand, daß zur Entwicklung von Sensitometerstreifen eine Bewegung der Lösung durch Stickstoff-Blasen (Sprudelentwicklung) am gleichmäßigsten arbeitet und mit den praktischen Ergebnissen am besten übereinstimmt.

Beim Verarbeiten von Dreischichtenmaterial in der Farbentwicklung ist durch die relativ langsame Diffusion in der Gelatineschicht ein Entwicklungsunterschied zwischen den einzelnen Schichten nicht zu vermeiden. Er kann allerdings auf ein Minimum herabgedrückt werden, wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit durch Verarbeitung bei erhöhter Temperatur heraufsetzt (Y. N. Gorochowsky<sup>1)</sup>).

### 2.) Spezialentwickler

Die Farbe des entwickelten Silbers wird durch den Entwickler beeinflusst (vgl. II A 2, auch O. Khairat<sup>1)</sup>). H. Hoerlin<sup>1)</sup> beschrieb Entwickler, die durch niedrigen p<sub>H</sub>-

Wert und Benzthiazol-Zusatz eine unerwünschte Schleierwirkung von  $\gamma$ -Strahlen unterdrücken, ohne daß die Empfindlichkeit für sichtbares Licht vollständig verschwindet.

In manchen Fällen kommt es darauf an, möglichst schnell das sichtbare Bild zu erhalten. Hierzu war schon 1944 von Keller, Maetzig und Möglich<sup>48)</sup> ein brauchbarer Fixierentwickler unter Verwendung von Aluminatpuffer und hochaktiven Entwicklersubstanzen ausgearbeitet worden, welcher die Verarbeitung (Entwicklung und Fixage) in einem Bade in relativ kurzer Zeit ermöglichte. Neuerdings hat H. S. Keelan<sup>1)</sup> die Brauchbarkeit eines ähnlichen Entwicklers geprüft.

Höhere Entwicklertemperaturen (bis 40 °C) zur Schnellverarbeitung und Ersatz der Fixage durch Überführung des Resthalogensilbers in licht- und wärmebeständige Silberverbindungen mittels Thioharnstoff, Thiosemicarbaziden oder Alkalijodiden diskutieren A. R. Burkin<sup>29)</sup> und H. D. Russell<sup>29)</sup>.

## III. Eigenschaften photographischer Schichten

### A. Körnigkeit und Lichtstreuung

Die Streuung des Lichtes an den unentwickelten Halogensilber-Körnern und die Körnigkeit der entwickelten photographischen Schicht sind die Faktoren, die die Wiedergabe kleiner Details bestimmen; eine gewisse Rolle spielen noch durch die Entwicklungsbedingungen hervorgerufene „Nachbareffekte“. Die Schwierigkeit des Gebietes liegt darin, daß psychologische und physikalische Probleme

<sup>48)</sup> J. M. Keller, K. Maetzig u. F. Möglich, Geheim. Marine-Forsch. Ber. Nr. 30 (8. Juli 1944).

nebeneinander auftreten. Beurteilt wird visuell; das Ziel ist, aus physikalischen Messungen auf die visuell feststellbaren Eigenschaften zu schließen (vgl. *H. Frieser*<sup>1)</sup>).

Die Ursache für die Unregelmäßigkeit, die man bei Betrachtung stark vergrößerter Bilder empfindet, ist die Körnigkeit des Negativs. Sie ist bedingt durch die statistischen Schwankungen, die in der Verteilung der entwickelten Körner innerhalb der Schicht auftreten.

Die Versuche, die Körnigkeit mit einem Meßwert, etwa dem *Callier*-Koeffizienten oder der mittleren Schwärzungsschwankung, zu charakterisieren, sind in den letzten Jahren kritisch geprüft worden. Diese Möglichkeit besteht aber nicht, jedenfalls nicht allgemein. Als Maß scheint das Amplitudenspektrum der Schwärzungsschwankung (Schwankungsspektrum) geeignet. Hierzu entwickelte mathematische Methoden gestatten vor allem den Vergleich der verschiedenen Methoden zur Körnigkeitsmessung untereinander.

*W. Romer*<sup>1)</sup> zeigte die Gesichtspunkte auf, nach denen Körnigkeiten beurteilt und gemessen werden können; er nannte auch eine neuartige optische Meßmethode, wies aber, wie *R. Debot*<sup>1)</sup>, auch auf den Einfluß hin, welchen die Optik selbst auf die Meßergebnisse hat (Linsenfehler usw.) (vgl. a. IV).

Durch die Streuung des Lichtes in der unentwickelten Schicht entstehen Reflexions- und Diffusionslichthof. Über den Streuvorgang selbst existiert eine große Anzahl von Arbeiten. Während man im wesentlichen nach der Mieschen Theorie die Streuung von Solen mit kugelig oder rotationsellipsoider Form als Funktion der Wellenlänge und der Teilchengröße beherrscht (auch unter Berücksichtigung der Absorption), läßt sich diese Theorie nicht ohne weiteres für eine photographische Schicht übernehmen, da hier sehr verschiedene und komplizierte Korntracht vorliegt, (vgl. IA 4). Experimentelle Ergebnisse zu diesem Thema wurden von *E. Klein*<sup>1)</sup> mitgeteilt. Von Emulsionen, die sich nur im mittleren Korndurchmesser unterscheiden, wurden die Streueigenschaften, also diejenigen Lichtströme gemessen, die entstehen, wenn ein paralleles Lichtbündel auf die streuende Schicht trifft. *E. Zeitler*<sup>1)</sup> gelang es, diese Experimente, soweit sie sich auf Messungen im Spektralgebiet außerhalb der Absorption beziehen, theoretisch zu deuten. Die große Koagulationsneigung des Jodsilbers führt zu Anomalien im Streuverhalten in Abhängigkeit von der bei der Bildung des Soles anwesenden Gelatinekonzentration (*H. Hammerstein*<sup>1)</sup>).

Die Belichtungsverteilung, die bei vorgegebener aufgedrückter Belichtung in einer streuenden Schicht entsteht, kann nach *Frieser*<sup>1)</sup> aus der nach der Entwicklung entstandenen Schwärzungsverteilung berechnet werden. Prinzipiell sind drei Konstanten zur theoretischen Beschreibung des Diffusionslichthofes notwendig: Zwei Zehntelwertsbreiten  $k_1$  und  $k_2$  der Belichtungsverteilung (Überlagerung zweier exponentieller Abfälle) und ein Faktor  $p$ , der den Anteil der Einzelfunktion am Gesamtlichtstrom wiedergibt. Bei normalen Schichten genügt eine Konstante.

Von verschiedenen Seiten liegen Arbeiten vor (*Frieser*<sup>1)</sup>), nach denen das Auflösungsvermögen nicht als Güte Merkmal eines Filmes in Bezug auf seine Wiedergabemöglichkeiten für kleine Details verwendet werden kann. Es liegen

die für die Schärfe maßgebenden Details in anderer Größenordnung als die für das Auflösungsvermögen bestimmenden Größen. Für die Schärfe ist der Kontrast, mit dem wiedergegeben wird, wesentlich. *Reinhard Müller*<sup>1)</sup> schlug hier eine charakteristische Größe vor, die man aus der Schwärzungsregistrierung eines Kantenverlaufes ableiten kann.

## B. Farbenphotographie

Auf dem Gebiet der Farbenphotographie wurden durch Anwendung der durch die moderne Farbmeterik gegebenen Messungs- und Berechnungsverfahren wesentliche Fortschritte erreicht.

*W. T. Hanson* gab einen ausführlichen Überblick über diese Theorien und zeigte, daß es möglich ist, den Unterschied zwischen den Farben des Originals und des Bildes meßtechnisch zu erfassen und nach Mitteln zu suchen, diese Abweichung möglichst klein zu machen. Dieses Problem hängt eng zusammen mit der Wahl der günstigsten Aufnahmefilter über die *K. H. Schirmer*, besonders im Hinblick auf die Farbdruckverfahren, vortrug.

*W. Behrendt* befaßte sich mit Verfahren der Farbsensitometrie wie z. B. der Abstimmung der Farbdichtekurven der drei Schichten von Color-Negativ- und Color-Positiv-Material aufeinander im Vergleich zur Wiedergabe von Grautönen.

*E. Hellmig*<sup>1)</sup> zeigte den allgemeinen Aufbau und die metrischen Beziehungen eines Farbkörpers dreier subtraktiver Mischfarben, wobei er speziell die Änderungen des Farbortes mit der Farbstoffkonzentration behandelte. Farbverbesserungen werden im subtraktiven Farbnegativ-Positivprozeß durch gradationslose, farbige Masken erhalten.

Das menschliche Auge empfindet eine bestimmte Änderung der Leuchtdichte stärker, wenn damit eine Änderung des Farbtons verbunden ist, als wenn es sich um eine einfarbige Farbabstufung (schwarzweiß) handelt. Dies wird in einem Verfahren von *W. Bergerhoff*, *A. Miller* und *W. Eichler*<sup>1)</sup> zur Kontrasterhöhung, z. B. bei Röntgenaufnahmen ausgenützt.

## IV. Photographische Optik

Wie *A. Naumann*<sup>1)</sup> ausführte, kann das Problem der Lichtstärke des photographischen Objektivs im wesentlichen als abgeschlossen gelten. Verbesserungen der Abbildungsleistung, besonders am Bildrand, sind aber noch möglich und notwendig.

Die visuelle Scharfeinstellung der Kamera-Optiken am Kollimator kann durch ein lichtelektrisches Gerät ersetzt werden (*R. Sewig*<sup>1)</sup>), welches nach einer Nullmethode arbeitet. In den Vorträgen von *P. J. Lindberg*<sup>1)</sup>, *A. Lohmann* und *K. Rosenhauer* wurden Rechenverfahren zur Erfassung der Änderung der Lichtverteilung im optischen Bild gegenüber dem Objekt (Kontrasttransmission, Kontrastübertragungsfunktion) abgeleitet und die apparativen Möglichkeiten zur Ermittlung dieser Rechengröße aufgezeigt. Die Arbeiten der letzten drei Autoren sind deshalb von besonderer Bedeutung, da hierdurch eine Trennung der Einflüsse des Objektivs und der photographischen Schicht auf die Schärfe des photographischen Bildes möglich wird.

Eingegangen am 2. Januar 1957 [A 790]