

Eine Ableitung aus der Hypothese über den Litheffekt

Tsuneo SUGA

Forschungslaboratorium der Konishiroku Photoindustrie AG, Hino-shi, Sakura-machi 1, Tokyo 191
(Eingegangen am 2. Juni 1975)

In früheren Arbeiten^{1,2)} wurde der Mechanismus der Lithentwicklung und die Hypothese über die Entstehung des Litheffekts diskutiert. Nach dieser Hypothese ist für einen bildscharfen Litheffekt eine richtige Balance zwischen der Entwickelbarkeit der stärker belichteten Bildkeime und der Oxydierbarkeit der schwächer belichteten wichtig. Damit wurde der gute Litheffekt der Chlorbromsilber-Emulsion mit hohem Chlорidanteil und der Litheffekt der Bromjodsilber-Emulsion mit niedrigem Jodidanteil gut erklärt. In der vorliegenden Arbeit wurde eine steile Gradation einer Bromjodsilber-Emulsion aus der Ableitung der Hypothese versucht. Die steile Gradation der Bromjodsilber-Emulsion, die man in Gegenwart von Rhodanid im Entwickler an Stelle von Bromid erhielt, wurde der „Redox-Lith-Effekt“ der Bromjodsilber-Emulsion genannt.³⁾

In früheren Arbeiten^{1,2)} wies der Autor auf die Wichtigkeit des Oxydationseffekts der Oxydationsprodukte des Hydrochinons bei der Lithentwicklung sowie deren Beschleunigungseffekt hin. Außer den bereits zitierten Arbeiten,²⁾ die im Gegensatz zum Oxydationseffekt stehen, richtete neulich Austin⁴⁾ in der Revue über die Lithentwicklung auf den Oxydationseffekt wenig Aufmerksamkeit. Wie schon früher gezeigt wurde,¹⁾ entsteht der Litheffekt aus einem Lithmaterial mit hohem Chlorsilberanteil und einem normalen Lithentwickler mit niedriger Konzentration von Sulfit. Einen guten Litheffekt erkennt man an der Grenzscharfe und der besonders steilen Gradation des zu hohen Schwärzungen ansteckend entwickelten Bildes. In der letzten Arbeit²⁾ wurde doch eine Oxydation der Entwicklungsbildkeime während der Induktionsperiode und noch früher¹⁾ die Hypothese des Litheffekts vorgestellt. Nach der Hypothese ist für einen guten Litheffekt eine richtige Balance zwischen der Entwickelbarkeit der stärker belichteten Bildkeime und der Oxydierbarkeit der schwächer belichteten wichtig. Daher sind nicht alle Emulsionen dem guten Litheffekt zugänglich. Mit Hilfe der Hypothese ließ sich der gute Litheffekt der Chlorbromsilber-Emulsion sowie der schlechte der Bromjodsilber-Emulsion gut erklären.¹⁾

In der vorliegenden Arbeit wurde auf Grund der Hypothese versucht, einen bisher noch nicht erzielten steilen Effekt einer Bromjodsilber-Emulsion abzuleiten.

Experimentelles

Entwickler. Für die Entwicklung bei 20 °C dienten ein normaler Lithentwickler und dieser Lithentwickler mit 30 g/l Natriumsulfat. Die Entwickler enthielten Kaliumbromid oder Kaliumrhodanid unter der Konzentration von 0,02 mol/l.

Emulsion. Eine Bromjodsilber-Emulsion, die 1,5 mol% Jodsilber enthielt, und eine Chlorbromsilber-Emulsion, die 70 mol% Chlorsilber enthielt, wurden zum Versuch verwendet. Die feinkörnigen Emulsionen wurden schwefelsensibilisiert und dann auf eine Untelage gegossen. Einzelheiten der Rezepte und Versuchsdurchführung wurden schon gezeigt.¹⁾

Ergebnisse und Diskussion

Die Schwärzungskurven der an Halogensilberbestandteilen verschiedenen Emulsionen in Abb. 1 zeigten,

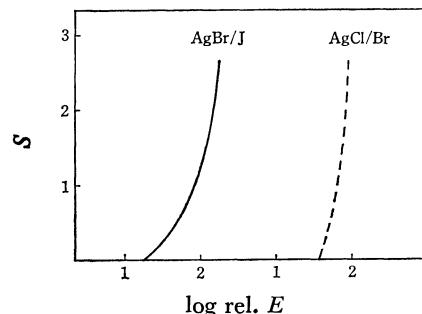


Abb. 1. Vergleich vom Litheffekt zwischen einer Chlorbromsilber-Emulsion (---) und einer Bromjodsilber-Emulsion (—) im normalen Lithentwickler, in 3 min. entwickelt.

dass die Chlorbromsilber-Emulsion einen bildscharfen Litheffekt, während die Bromjodsilber-Emulsion einen schlechten, mit einem langen Fuß auf der Schwärzungskurve darstellte.

Bei der Oxydation der Silberpartikel in der bromid- oder rhodanidhaltigen Chinonlösung wurde ein klarer Unterschied zwischen zwei Salzen schon früher mitgeteilt.¹⁾ Dabei zeigte das erstere eine größere Wirkung als das letztere. Dies kann man aus dem Silberpotential rechnerisch voraussehen, weil die aus der Nernstschen Gleichung elektrochemisch mit den Werten der Löslichkeitsprodukte berechneten Silberpotentiale E_{Ag} gegen Normalwasserstoffelektrode bei 20 °C

$$E_{Ag}(0,02 \text{ mol KBr}) = 0,177 \text{ V}$$

$$E_{Ag}(0,02 \text{ mol KSCN}) = 0,201 \text{ V}$$

sind.

Das Verhalten der Bromjodsilber-Emulsion im bromid- oder rhodanidhaltigen Hydrochinon-Entwickler wird in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Bei der Sulfit-Hydrochinon-Entwicklung in den Abbildungen 2 und 3a zeigte Rhodanid, verglichen mit Bromid, eine größere Entwickelbarkeit und eine steilere Gradation, als die gleichen Ergebnisse in gewöhnlichen Entwicklern.^{5,6)} In Abb. 3a wurde jedoch nichts vom einen Litheffekt bemerkt, weil Sulfit den Oxydationseffekt vernichten kann.

Die Erklärung des schlechten Litheffekts der Bromjodsilber-Emulsion wurde schon früher wie folgt vorgestellt.¹⁾ Ihre latenten Bildkeime, verglichen mit

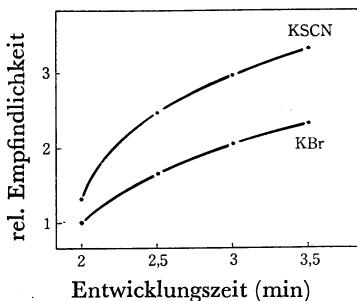


Abb. 2. Abhängigkeit der relativen Empfindlichkeit einer Bromjodsilber-Emulsion von der Entwicklungszeit in einem Sulfit-Hydrochinon-Entwickler, der KBr oder KSCN unter der Konzentration von 0,02 mol/l enthält.

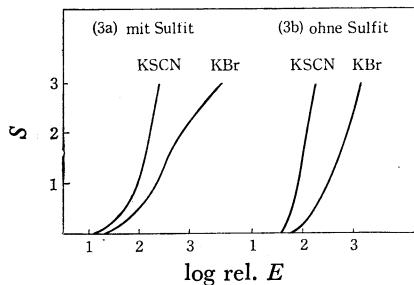


Abb. 3. Vergleich der Schwärzungskurven einer in 3 min entwickelten Bromjodsilber-Emulsion in einem Hydrochinon-Entwickler mit 30 g/l Natriumsulfit (Abb. 3a) und ohne Natriumsulfit (Abb. 3b). Die Entwickler enthalten KBr oder KSCN unter der Konzentration von 0,02 mol/l.

denen der Chlorbromsilber-Emulsion, sind an der schwächer belichteten Stelle leicht oxydierbar, und an der stärker belichteten langsam entwickelbar. Unter der Annahme der Hypothese sollte ein besserer Litheffekt der Bromjodsilber-Emulsion erhalten werden, wenn man die Oxydierbarkeit milder und die Entwickelbarkeit beschleunigender machen könnte. Aus obigen Ergebnissen folgert, daß Rhodanid dafür gelten kann. Mit anderen Worten, im Lithentwickler, in dem der Oxydationseffekt für wichtig gehalten wird, läßt wahrscheinlich Rhodanid den Oxydationseffekt an den schwächer belichteten Keimen milder und die Entwicklung der stärker belichteten beschleunigender machen. Mit dieser Absicht wurde Kaliumrhodanid an Stelle von Kaliumbromid dem Lithentwickler hinzugefügt. Dieser erwartungsvolle Versuch bewies in Abb. 3b eine sehr steile Gradation der Bromjodsilber-Emulsion. Abb. 3b schildert einen Vergleich der Schwärzungskurven der im rhodanid- oder bromidhaltigen Lithentwickler behandelten Bromjodsilber-Emulsion.

In einer Rhodanid-Lösung tritt die chemische Umwandlung des Bromsilbers durch Rhodanid in Rhodansilber ein, wenn die Bedingung zwischen dem Löslichkeitsprodukt L und der Konzentration von Anionen $[\cdot]$ auf die folgende Formel lautet.

$$L_{\text{AgBr}} / [\text{Br}^-] > L_{\text{AgSCN}} / [\text{SCN}^-]$$

Bei der Konzentration der SCN⁻-Ionen von 0,02 mol/l tritt die Umwandlung bei weniger als 0,007 mol/l Br⁻-Ionen rechnerisch ein. Die Messungen von Jaenicke⁷⁾

zeigten, daß das eingesetzte Rhodansilber in der Lösung von Rhodanid unter Komplexbildung als [Ag(SCN)₂]⁻ aufgelöst wird. Klein⁸⁾ beobachtete auch die Komplexbildung mit der Konzentration des Rhodanids von 0,01 mol/l als [Ag(SCN)₂]⁻, deren Komplexbeständigkeit 1,67 × 10⁸ bei 25 °C lagen. Daher wird angenommen, daß sich die Konzentration der Ag⁺-Ionen in der Umgebung der Körner, als die aus dem Löslichkeitsprodukt berechnete, vielmehr steigen kann. Die Verminderung des Oxydationseffekts sowie die Vergrößerung des Beschleunigungseffekts und die Möglichkeit⁶⁾ zur physikalischen Entwicklung, die durch Komplexbildung verursacht werden kann, scheint zusammenspielend eine günstige Wirkung zum steilen Effekt hervorzubringen.

Eine Deutung von Austin⁴⁾ lautet neulich, daß in der Lithentwicklung zwei Elementarprozesse eine große Rolle spielen. Nämlich, der Prozeß der Induktionsperiode und der von der katalytischen Beschleunigung der Oxydationsprodukte abhängige Prozeß. Wie schon erläutert wurde,²⁾ ist eine einheitliche Deutung des katalytischen Entwicklungsbeschleunigens für die Erklärung der Lithentwicklung nicht ausreichend.

Nach unserer Meinung ist zudem der Oxydationseffekt ein wichtiges Element bei der Lithentwicklung, besonders zu Beginn der Entwicklung. Der Oxydationseffekt, der von der oxydativen Hemmung der Entwicklung bis zum oxydativen Abbau der latenten Bildkeime führen kann, übt eine hindernde Wirkung auf die sichtbare Silberabscheidung aus.²⁾ Die Induktionsperiode ist eine eigentümliche Erscheinung der Lithentwicklung, welcher bei Abwesenheit von Sulfit der Oxydationseffekt in hohem Grad zugrunde liegen kann. Zum Beispiel verringerte Sulfit den Oxydationseffekt, so daß es eine kürzere Induktionsperiode^{1,9)} und keinen Litheffekt¹⁾ verursachte. Mit der steigenden Konzentration von Bromid bei der Lithentwicklung, erniedrigt sich das Redoxpotential der latenten Bildkeime, um von der Oxydationsprodukte und H⁺-Ionen oxydativ beeinflußt werden zu können, so daß sich dadurch die Induktionsperiode stark verlängern kann.¹⁾

Auf Grund der früher vorgeschlagenen Hypothese über den Litheffekt,¹⁾ in welcher der Oxydationseffekt für wichtig gehalten wurde, ist hier der bisher noch nicht erzielte steile Effekt der Bromjodsilber-Emulsion durch eine Deutung der Redox-Vorgänge abgeleitet worden. Daher wurde dieser neue steile Effekt der „Redox-Lith-Effekt“ der Bromjodsilber-Emulsion genannt, wie in dem Internationalen Kongreß der fotografischen Wissenschaften 1974 in Dresden berichtet wurde.³⁾

Herrn Prof. Dr. K. Honda von der Universität Tokio für das Interesse und Ermuntern, Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke von der Universität Erlangen-Nürnberg für die wertvolle Diskussion mit Unterstützung der Hypothese, Herren Prof. Emeritus Dr. S. Kikuchi von der Universität Tokio und Dr. F. Dietz von der Universität Leipzig für die freundlichen Worte beim ICPS 1974, Herren Prof. Dr. H. Irie von der Universität Chiba und Prof. Dr. T. Miyagawa von Tokyo College

of Photography für das Interesse an meinen Arbeiten, Herren Dr. Y. Wakabayashi und Dr. Y. Kuwabara von der Konishiroku Photoindustrie AG, Herrn Prof. Emeritus Dr. T. Somiya von der Universität Tokio für das stetige freundliche Wort zur Ermunterung, möchte ich herzlichst danken.

Literatur

- 1) T. Suga, Dieses Bulletin, **45**, 3464 (1972).
- 2) T. Suga, Dieses Bulletin, **47**, 2463 (1974).

- 3) T. Suga, *Int. Congr. Photogr. Sci., Dresden*, 3—39 (1974).
 - 4) M. Austin, *J. Photogr. Sci.*, **22**, 293 (1974).
 - 5) T. H. James und W. Vanselow, *Photogr. Eng.*, **7**, 90 (1956).
 - 6) H. M. Smith und C. A. Callari, *Photogr. Sci. Eng.*, **19**, 130 (1975).
 - 7) W. Jaenicke, *Z. Elektrochem.*, **57**, 843 (1953).
 - 8) E. Klein, *Photogr. Korresp.*, **92**, 139 (1956).
 - 9) T. L. Beaupre, R. R. Jasper, D. A. Turbide, und M. T. Williams, *Photogr. Sci. Eng.*, **18**, 535 (1974).
-