

199. Ein neuer elektrischer Schwärzungs- und Körnigkeits-Messer

von Fr. Bürki und K. Stricker.

(21. VII. 48.)

1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Bedeutung gemischter organischer Redoxsysteme für die photographische Entwicklung griffen wir das Problem der objektiven Schwärzungsmessung und der Körnigkeitsbestimmung auf, mit dem Ziel, einen elektrischen Schwärzungs- und Körnigkeitsmesser zu bauen, der den Bereich der diffusen Schwärzung von 0—3 und den der gerichteten Schwärzung von 0—1,5 erfasst.

Damit ist die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe des *Callier*-Quotienten, die Körnigkeit objektiv und quantitativ zu bestimmen.

2. Arbeitsmethoden.

a) Messung der Schwärzung.

Unter der Schwärzung oder Dichte einer entwickelten photographischen Schicht versteht man den Zehnerlogarithmus des Quotienten aus einfallendem und durchgelassenem Licht:

$$S = \log J_0/J.$$

Der Wert J hängt stark von den Messbedingungen ab. Die entwickelte photographische Schicht besteht aus verschiedenen grossen und verschiedenen geformten Silberkörnern, die rein statistisch in der Gelatine verteilt sind. Ausserdem können bei gewissen Reduktionsmitteln, wie p-Phenylen-diamin, gefärbte Oxydationsprodukte der hervorrufenden Substanz an das Silberkorn angelagert werden. Durch das Silberkorn wird das einfallende Licht gestreut. Die Intensität des austretenden Lichtes hängt deshalb von der spektralen Verteilung des einfallenden Lichtes sowie von dessen Eintrittswinkel ab. Weiter ändert sich der Wert von J mit dem Winkel, den der Empfänger (Optik, Photozelle) erfasst.

Folgende vier Grenzfälle sind möglich:

Tabelle 1.

Eintrittswinkel	Austrittswinkel
1. 0 (parallel)	0 (parallel)
2. 2π (diffus)	0
3. 2π	2π
4. 0	2π

Keiner der vier Fälle lässt sich in der Praxis vollkommen verwirklichen. Der Densograph nach *Goldberg*¹⁾ bringt die zu messende Schicht in Kontakt mit einer Opalglas-scheibe und misst nur das unter kleinem Winkel austretende Licht, also diffus/parallel. Dabei befindet sich die Opalglasscheibe zwischen der Lichtquelle und der Schicht. Die

¹⁾ *E. Goldberg*, Der Aufbau des phot. Bildes, S. 100, Halle 1925.

Vertauschung von Schicht und Opalglas wird von anderer Seite empfohlen, E. W. H. Selwyn und F. G. H. Pitt¹⁾, G. A. Boutry²⁾ dagegen lehnt das Opalglasdensitometer wegen zu grosser Lichtverluste ab, eine Ansicht, die für elektrische Messeinrichtungen besonders berechtigt ist. Eine ausführliche Zusammenfassung der Arbeiten über den Einfluss der Messbedingungen auf die Schwärzungsmessung findet sich bei E. Stenger und H. Staude³⁾.

Es ist anzunehmen, und unsere Versuche haben dies bestätigt, dass sich die Fälle 2 und 4 der Tabelle 1 vertauschen lassen. Ein Schwärzungsmesser nach 4, Tab. 1, sollte also Werte ergeben, die mit denen des Goldberg-Densographen übereinstimmen.

Folgende Bedingungen sind dabei einzuhalten: Das Licht soll unter einem kleinen Winkel (ca. 3°) auf die Schicht auffallen, die sich möglichst nahe am Empfänger befinden muss. Aufnahmen der Streuindikatrix haben gezeigt, dass bei einem grössern Austrittswinkel als 60° keine Streuung mehr auftritt, so dass bei diesem Winkel die Schwärzung dieselbe ist wie bei 2π , Stenger und Staude⁴⁾.

Es genügt demnach, wenn der Empfänger einen Winkel von mindestens 60° erfasst, um unter der oben angegebenen Eintrittsbedingung den Fall parallel/diffus mit genügender Genauigkeit zu verwirklichen. Die Opalglasscheibe erübrigts sich damit.

Der Aufbau unserer Neukonstruktion (Fig. 1) erfolgte unter Einhaltung der nachstehenden Bedingungen:

Einfallswinkel	3°
Ausfallwinkel	grösser als 60°
Lichtquelle	Autolampe 12 V, 50 W
Empfänger	Selenzelle
Anzeigegerät	Spiegelgalvanometer "Mirravi pH", $3 \times 10^{-10} \text{ A/mm und m.}$

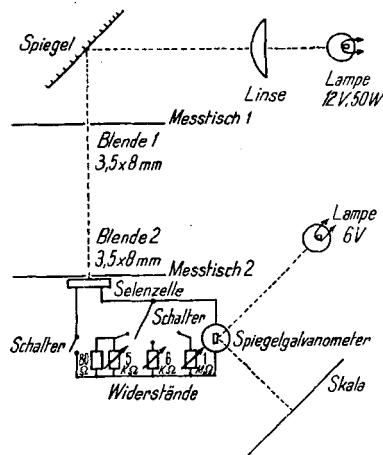


Fig. 1.
(schematisch)

¹⁾ E. W. H. Selwyn und F. G. H. Pitt, Zitiert aus: Frieser-Staude, Jahresber. der Phot. I, 155 (1937).

²⁾ G. A. Boutry, zitiert aus: Stenger und Staude, Ergebnisse der angew. physikal. Chemie, Fortschr. d. Phot. II, S. 195, Leipzig 1940.

³⁾ Stenger und Staude, Ergebnisse der angew. physikal. Chemie, Fortschr. d. Phot. II, S. 188, Leipzig 1940.

⁴⁾ Stenger und Staude, Ergebnisse der angew. physikal. Chemie, Fortschr. d. Phot. II., Leipzig 1940.

Die Lichtquelle wird durch eine plankonvexe Linse derart innerhalb der Apparatur abgebildet, dass die zweite Blende und damit die Selenzelle möglichst viel Licht erhält und beide Blenden gleichzeitig vollständig ausgeleuchtet werden. Das Bild der Glühlampenwandel befindet sich dabei etwas über der ersten Blende. Die Ablenkung um 90° erfolgt lediglich aus Platzersparnis. Der Strom der Selenzelle wird mit einem Spiegelgalvanometer mit drei Bereichen gemessen. Die drei Bereich lassen sich durch drei Potentiometer im Nebenschluss über einen Wählerschalter einstellen.

Die sogenannte diffuse Schwärzung oder Dichte $D_{\#}$ messen wir auf dem Messtisch 2 (Blende 2) unter den oben angegebenen Bedingungen. Auf die Messung der gerichteten Dichte D_{\parallel} kommen wir später bei der Körnigkeitsbestimmung zurück.

Der erste Bereich erfasst die Dichten:

der zweite	$D_{\#} \ 0-1,5$
der dritte	$D_{\#} \ 1-2,5$
	$D_{\#} \ 2-3,2$

$D_{\parallel} \ 0-1,5$

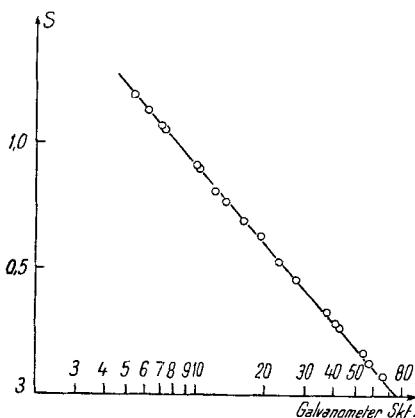


Fig. 2.

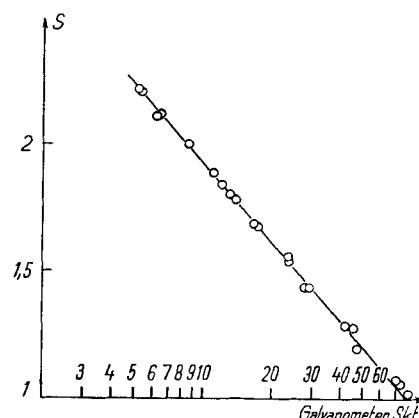


Fig. 3.

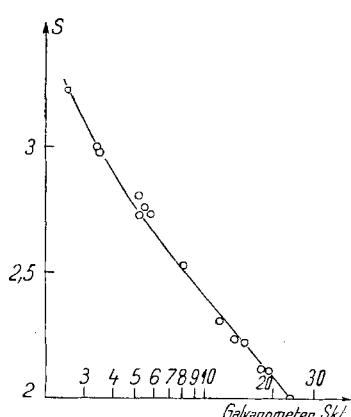


Fig. 4.

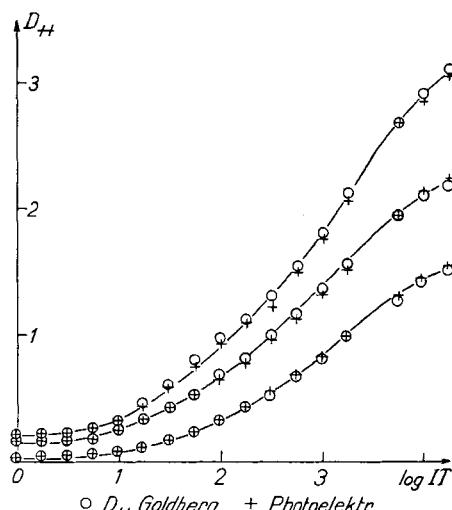


Fig. 5.

Für die Schwärzungen 0–1 und 1–2 konnten wir direkt die Logarithmen der Galvanometerausschläge gegen die berechneten Dichten auftragen und erhielten so vollständig lineare Funktionen. Zur Kontrolle haben wir mittels bekannter Dichten, die im Densographen nach *Goldberg* ausgemessen wurden, unsere Eichkurven überprüft und stellten für die eben erwähnten Werte Übereinstimmung fest. Für die höhern Werte mussten wir mit Hilfe der Vergleichsmessungen nichtlineare Korrekturen anbringen (Fig. 2, 3 und 4). Um den Einfluss der Körnigkeit zu kontrollieren, haben wir verschiedene Platten mit dem *Goldberg*-Densographen sowie mit unserm eigenen Gerät ausgemessen und keine Abweichung gefunden, die den Messfehler übersteigt. Die mittleren Abweichungen unserer Messungen von den *Goldberg*-Werten betragen 0,03 (3% bezogen auf $D = 1,0$). Sie sind damit der Messgenauigkeit des *Goldberg*-Gerätes gleichzusetzen (Fig. 5). Unsere Messungen sind auf 0,01 reproduzierbar (1% bezogen auf $D = 1,0$).

Zur Kontrolle haben wir dieselben Streifen, die wir zur Überprüfung unserer Eichung benutzten, mit dem Polarisationsphotometer von *Martens* ausgemessen und dabei folgende Abhängigkeit gefunden (Fig. 6):

$$D_{\text{Martens}} = 1,07 D_{\text{Goldberg}}$$

II

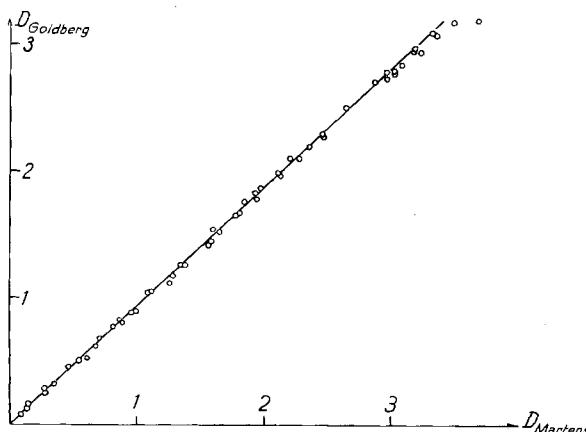


Fig. 6.

Stenger und *Kujawa*¹⁾ haben denselben Versuch unternommen. Aus ihren Werten lässt sich jedoch keine klare Abhängigkeit errechnen. Dieses Beispiel zeigt mit aller Deutlichkeit, dass die gemessene Dichte von der Messeinrichtung abhängt.

b) Messung der Körnigkeit.

Für die Bestimmung der Korngrösse einer entwickelten photographischen Schicht wurden verschiedene subjektive und objektive Verfahren ausgearbeitet.

Von den subjektiven seien nur der direkte Vergleich von Mikroaufnahmen oder starken Vergrosserungen, sowie das Verfahren von *Jones* und *Deisch*²⁾, bei dem eine Mikroprojektion der Platte mit einer Rasterplatte verglichen wird, erwähnt.

Objektiv lassen sich vor allem die Transparenzschwankung und der *Callier*-Quotient entsprechend auswerten. *Callier*³⁾ fand 1909 Unterschiede zwischen der Schwärzung gemessen in parallelem Licht und derjenigen, die er in diffusem Licht erhielt, und bestimmte den Quotienten:

$$\text{Callier-Quotient } Q = D_{\parallel}/D_{\#}$$

III

wobei $D_{\#}$ die Dichte im diffusen und D_{\parallel} diejenige im parallelen Licht bedeutet.

¹⁾ Z. wiss. Phot. 23, 80 (1924).

²⁾ Zitiert aus: C. E. Mees, The theory of the photographic process, S. 840, New York 1945. ³⁾ A. Callier, Z. wiss. Phot. 7, 257 (1909).

Callier fand, unabhängig von der Dichte, für ein bestimmtes Material einen konstanten Wert für Q und betrachtete diesen als Materialkonstante. Wenn aber Q tatsächlich ein Mass für die Körnigkeit einer Schicht darstellt, so muss er notwendig von den Entwicklungsbedingungen abhängig sein, da sich eine vorgegebene Emulsion je nach dem Entwickler grob- oder feinkörnig entwickeln lässt.

*Küster*¹⁾ schlug vor, an Stelle von Q den Wert

$$K = 100 \log Q \text{ (für } D_{\perp} = 0,5) \quad IV$$

zu verwenden, da damit für eine kornlose Schicht $Q = 1$ und $K = 0$ wird. *Brandes*²⁾ entwickelte ein photoelektrisches und ein visuelles Granulometer, die beide dasselbe optische Messwerk besitzen. *Eggert* und *Küster*³⁾ untersuchten den Zusammenhang zwischen K_{visuell} und K_{photoel} und geben folgende Abhängigkeit an:

$$K_{\text{visuell}} = \text{Konst}_1 K_{\text{photoel}} + \text{Konst}_2 \quad V$$

Ausserdem zeigten *Eggert* und *Küster*⁴⁾ durch statistische Versuche einen klaren Zusammenhang zwischen dem K -Wert, der subjektiv geschätzten Körnigkeit von Mikroaufnahmen und der Grenzvergrösserung:

$$K V_{\text{Grenz}} = \text{Konst.} \quad VI$$

Durch diese Versuche ist die Berechtigung des K -Wertes als Mass der Körnigkeit einer photographischen Schicht genügend bewiesen, und wir wollen an Hand der Fig. 1 den Gang unserer eigenen Messungen besprechen.

Die Keilkopien, die in der Originalarbeit⁵⁾ beschrieben sind, wurden auf den Messisch 2 aufgelegt und durch Verschieben die Stelle mit der Dichte $D_{\perp} = 0,5$ aufgesucht. Diese Stelle wurde markiert und der Streifen so auf den Messisch 1 gebracht, dass die Markierung wieder genau in der Mitte des Blendenrandes lag. Von dieser Blende können nur Strahlen, die unter einem kleineren Winkel als 3° aus der Schicht austreten, in die Selenzelle gelangen. Wir messen damit die gerichtete Dicke D_{\parallel} . Aus D_{\parallel} für $D_{\perp} = 0,5$ lässt sich nach Gleichung IV K berechnen.

Ausserdem untersuchten wir eine Reihe von Mikroaufnahmen ($V = 1000$) und photographische Vergrösserungen von Halbtonaufnahmen ($V = 20$). Wir verweisen dafür auf die Originalarbeit⁶⁾.

3. Versuchsergebnisse.

a) Die Abhängigkeit der subjektiv geschätzten Körnigkeit von der Dichte.

Subjektiv lässt sich die Körnigkeit am besten bei einer Dichte von 0,3 schätzen. Wie *Mees*⁷⁾ bemerkte, ist bei dieser Schwärzung die gesamte Fläche der Körner gleich der transparenten Fläche und der mittlere Korndurchmesser gleich dem mittleren Kornabstand. Es ist bekannt, dass eine Reihe schwarzer Linien auf weissem Grund aus grösster Distanz vom Auge noch in einzelne Linien aufgelöst wird, wenn die Linienbreite gleich dem Linienabstand ist. Auch in der objektiven Körnigkeitsmessung tritt bei der Dichte 0,3 ein Maximum auf, wie *Sandvik*⁸⁾ durch Messung des *Callier*-Quotienten zeigen konnte.

¹⁾ Veröff. d. wiss. Zentrallab. d. phot. Abt. Agfa, Bd. III, S. 93.

²⁾ L. c. 1, Bd. IV, S. 58.

³⁾ L. c. 1, Bd. IV, S. 49.

⁴⁾ L. c. 1, Bd. VI, S. 186.

⁵⁾ K. Stricker, Die Bedeutung gemischter organ. Redoxsysteme für die phot. Entwicklung und für das Silberkorn, Phil. Diss., Basel 1948.

⁶⁾ L. c. 5.

⁷⁾ C. E. Mees, The theory of the photographic process, S. 844, New York 1945.

⁸⁾ Sandvik, Zitiert aus l. c. 7, S. 643.

b) Die Abhängigkeit der Körnigkeit vom Gamma¹⁾.

Nach unsren Messungen steigt die Körnigkeit einer gegebenen Emulsion für einen bestimmten Entwickler anfangs mit dem Gamma-Wert an und strebt einem Endwert zu (Tab. 2).

Tabelle 2.

Platte:	<i>Gevaert Superchromosa</i>			Γ_H :	9,55	
Entwickler:	Metol 0,02 mol/l			Dichte:	$D_{\frac{1}{2}} = 0,5$	
Gamma . . .	0,22	0,34	0,48	0,62	0,76	0,92
K	—	18	23	26	28	28

Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen überein, die von Küster²⁾ an Agfa-Isochromfilm und Rodinalentwickler 1:20, sowie an Agfa ISS 20/10⁰ DIN Kleinbildfilm³⁾ ausgeführt wurden.

c) Die Abhängigkeit der Körnigkeit vom p_H bei konstantem Gamma.

Die Streifen, die wir zu diesem Zweck untersuchten, wiesen ein konstantes Gamma von $0,76 \pm 0,02$ auf, um den unter b aufgezeigten Einfluss dieser Grösse auf den K-Wert auszuschalten.

Wir haben feststellen können, dass unter unsren Versuchsbedingungen die Körnigkeit, konstantes Gamma vorausgesetzt, nur wenig von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt.

Platte und Entwickler waren dieselben wie bei Tab. 2.

Tabelle 3.

p_H	8,40	9,15	9,55	10,30	11,35
K	25	26	28	27	29

d) Die Abhängigkeit der Körnigkeit vom Entwickler.

Unser besonderes Interesse galt den K-Messungen an unsren in der Originalarbeit³⁾ untersuchten Systemen. Wir stellten uns die Aufgabe, einen Querschnitt der Körnigkeit durch die einzelnen Systeme zu ziehen. Daneben untersuchten wir die folgenden Feinkornentwickler:

Seese III

F 149, Bürki und Jenny ⁴⁾	Windisch W 665
Kodak D 76 d	Kodak DK 20

Die Ergebnisse findet man in der Tabelle 4.

¹⁾ Gamma = Tangens des Winkels, den der Linearteil der Schwärzungskurve mit der log IT-Achse bildet.

²⁾ Veröff. d. wiss. Zentrallab. d. phot. Abt. Agfa, Bd. III, S. 93.

³⁾ K. Stricker, Die Bedeutung gemischter organ. Redoxsysteme für die phot. Entwicklung und für das Silberkorn, Phil. Diss., Basel 1948.

⁴⁾ F. Bürki und L. Jenny, Camera, Sept. 1943.

Tabelle 4.

Nr.	Entwickler	p _H	Gamma	Entw.-Zeit	K	Platte
1	M:20	9,55	0,76	8 m	28	GS
2	M:16 H:4	9,90	0,76	5 m	26	GS
3	M:12 H:8	9,85	0,74	6 m 20 s	28	GS
4	M:8 H:12	9,80	0,74	8 m	27	GS
5	M:4 H:16	9,90	0,78	6 m 20 s	29	GS
6	H:20	9,75	0,76	39 m 50 s	22	GS
7	M:30 H:20	9,65	0,70	4 m	29	GS
8	H:20	9,65	0,74	39 m 50 s	20	GS
9	M:30	9,50	0,72	5 m	27	GS
10	MC:20	9,65	0,71	6 m 20 s	28	GS
11	MC:20 (S)	9,70	0,71	2 m 30 s	27	GS
12	H:25 P:25	10,85	0,67	8 m	26	GS
13	P:25	10,80	0,69	25 m 10 s	28	GS
14	H:25	10,70	0,65	6 m 20 s	21	GS
15	P:25 G:25	10,55	0,68	5 m	25	GS
16	P:25	10,80	0,69	25 m 10 s	28	GS
17	G:25	10,70	0,69	5 m	24	GS
18	DK 20:—	—	—	8 m	14	LD
19	DK 20:—	—	—	10 m	17	LD
20	DK 20:—	—	—	12 m 40 s	20	LD
21	DK 20:—	—	—	15 m 50 s	22	LD
22	Sease III:—	—	—	9 m	21	GS
23	F 149:—	—	—	7 m	19	GS
24	D 76 d:—	—	—	9 m	21	GS
25	W 665:—	—	—	9 m	19	GS
26	DK 20:—	—	—	14 m	29	GS
27	Phys:—	—	—	20 m	8	GDC

Zeichenerklärung zur Tabelle 4.

In der zweiten Spalte (Entwickler) bedeutet: M: Metol, H: Hydrochinon, MC: Metochinon, (S) Sulfat (siehe Originalarbeit¹⁾), P: p-Phenyldiamin, G: Glycin.

Die Zahlen hinter dem Doppelpunkt geben die Konz. in mol/l.

Bei den Feinkornentwicklern (Nr. 18–26) wurde die Angabe der Konz. weggelassen, da sie in den Entwicklerrezepten der Praxis zu finden sind.

Phys: Physikalische Entwicklung.

Fixierbad: 30% Na₂S₂O₃, leicht ammoniakalisch.

Entw. Lösung 1: 10 g Metol, 50 g Zitronensäure, 1000 ml H₂O.

Entw. Lösung 2: 10% AgNO₃.

Zum Gebrauch: 50 ml Lösung 1 + 0,5 ml Lösung 2.

In der fünften Spalte (Entw.-Zeit) bedeutet: m: Minute, s: Sekunde.

In der sechsten Spalte (Platte) bedeutet: GS: Gevaert Superchromosa, LD: Lumière Diapositiv, GDC: Gevaert Diapositiv Contrast.

¹⁾ K. Stricker, Die Bedeutung gemischter organ. Redoxsysteme für die phot. Entwicklung und für das Silberkorn, Phil. Diss., Basel 1948.

Für das System Metol-Hydrochinon mit einer Totalkonzentration von 0,02 mol/l Entwicklersubstanz (Tab. 4, 1—6) fanden wir bei konstantem Gamma und p_{H} einen ziemlich konstanten Wert für K. Erst die letzte Reihe, die nur noch Hydrochinon enthält, zeigt eine starke Abweichung nach unten, was auch durch zwei weitere Versuche bei höherer Konzentration bestätigt wird (Tab. 4, Nr. 8 und 14). Metochinonentwickler mit und ohne Zusatz von Sulfat halten sich im Rahmen der Metol-Hydrochinon-Reihen. Dasselbe gilt für das p-Phenyldiamin und seine Mischung mit Hydrochinon, während Glycin- und p-Phenyldiamin-Glycin-Entwickler feinkörniger arbeiten.

Zur Kontrolle entwickelten wir Streifen einer *Lumière*-Diapositivplatte in DK 20 (Tab. 4, 18—21) und prüften sie mittels K-Messungen. Als letzten Kontrollversuch unternahmen wir eine physikalische Entwicklung an einer *Gevaert*-Diapositivplatte und erhielten den niedrigsten K-Wert aller Untersuchungen, was wiederum mit der Erfahrung übereinstimmt.

Damit kann für die bis jetzt vorgelegten Entwickler der Zusammenhang zwischen K-Wert und Körnigkeit als erwiesen gelten. Ferner ist die Abhängigkeit der Körnigkeit von den Entwicklungsbedingungen aufgezeigt worden. Die Praxis arbeitet heute vorwiegend mit kleinen Negativformaten. Dies bedingt eine starke Vergrößerung, was automatisch Feinkornentwickler erfordert. Es lag daher nahe, einige wichtige Feinkornentwickler zu untersuchen.

Für die Proben wählten wir eine, ohne Rücksicht auf den Verlust an der Schwelle, konstante Belichtung und der Praxis angepasste, abgestufte Entwicklungszeiten. Alle Platten wurden im Tank bei 20° entwickelt.

Nach den an Keilkopien bestimmten K-Werten lassen sich die von uns bearbeiteten Entwickler in folgende drei Gruppen ordnen:

feinstes Korn: F 149 W 665	feines Korn: <i>Sease</i> III D 76d	grobes Korn: DK 20
-------------------------------	--	--------------------

Durch Vergleich der Testaufnahmen¹⁾ erhalten wir eine zweite Gruppierung:

feinstes Korn: F 149 W 665 <i>Sease</i> III	feines Korn: D 76d	mittl. Korn: DK 20
---	--------------------	--------------------

Die Übereinstimmung ist bis auf den hohen K-Wert des DK 20 sehr gut. Die Abweichung des DK 20 ist reproduzierbar, kann aber nicht erklärt werden.

Zur subjektiven Körnigkeitsbestimmung ist noch zu bemerken, dass nicht die effektive Korngrösse, sondern die Kornverteilung (Zusammenballungen) massgebend ist.

¹⁾ K. Stricker, Die Bedeutung gemischter organ. Redoxsysteme für die phot. Entwicklung und für das Silberkorn, Phil. Diss., Basel 1948.

Trotz der Zweifel, die *Mees*¹⁾ äussert, kommen wir auf Grund unserer Versuche und in Übereinstimmung mit andern, bereits erwähnten Autoren zum Schluss, dass die Annahme eines gesetzmässigen Zusammenhangs zwischen der Körnigkeitsmessung mit Hilfe des *Callier*-Quotienten und der subjektiven Bestimmung vollkommen berechtigt ist.

Zusammenfassung.

1. Ein neuer elektrischer Schwärzungsmesser mit Selenzelle und Spiegelgalvanometer wird besprochen. Dieser gestattet die Messung der Schwärzung von 0—3 und der Körnigkeit mit Hilfe des *Callier*-Quotienten.

2. Die Abhängigkeit der Schwärzungsmessung von der Messbedingung wird an Hand eines Vergleichs zwischen dem Densographen nach *Goldberg* und dem Polarisationsphotometer von *Martens* gezeigt. Ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen den beiden Messungen wurde gefunden:

$$D_{\text{Martens}} = 1,07 D_{\text{Goldberg}}$$

3. Die Untersuchung der Körnigkeit ergab eine starke Abhängigkeit dieser Grösse vom Gamma, währenddem das p_H eine untergeordnete Rolle spielt.

4. Eine Kontrolle der *Callier*-Messungen durch Mikroaufnahmen und Vergrösserungen von Halbtonaufnahmen ergab eine gute Übereinstimmung der objektiven mit der subjektiven Körnigkeit.

5. Als praktische Anwendung des *Callier*-Quotienten wird die Untersuchung verschiedener Feinkornentwickler der Praxis angeführt.

Wir danken der *J. J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* für die Mittel, die sie uns für den Bau des neuen elektrischen Schwärzungsmessers zur Verfügung stellte.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

¹⁾ *C. E. Mees*, The theory of the photographie process, S. 850, New York 1945.
