

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 45, 3464—3472 (1972)

Elektrochemische Untersuchungen über den Litheffekt

Tsuneo SUGA

Forschungslaboratorium der Konishiroku Photoindustrie AG., Sakura-machi, Hino, Tokio, 191
(Eingegangen am 18. April 1972)

Es wurde der Mechanismus des Litheffektes diskutiert. Um dieses Problem zu behandeln, wäre es nützlich, daß man sich den Litheffekt in Verbindung mit Lithemulsion und Lithentwickler überlegt. Nach Yule¹⁾ beschleunigen die bei der Entwicklung entstandenen Oxydationsprodukte des Hydrochinons die Lithentwicklung. In der vorliegenden Arbeit wurde die Rolle der Oxydationsprodukte weiter vom Standpunkt der Oxydation aus elektrochemisch untersucht. Die Oxydationsprodukte beschleunigen die Entwicklung der stärker belichteten Körner durch die Herabsetzung des Ladungsbarrierefektes und hemmen die Entwicklung der schwächer belichteten Körner durch die Oxydationsfähigkeit. Wenn diese beiden Faktoren miteinander ins Gleichgewicht gebracht werden, könnte man einen guten Litheffekt erhalten. Nach dieser Ansicht konnte man die Ursache für den guten Litheffekt einer Lithemulsion gut erklären.²⁾

Der Lithentwickler, der oft als „Ansteckungsentwickler“ bezeichnet wird, ist ein Hydrochinonentwickler, dessen Gehalt an Sulfit stark herabgesetzt ist. Wenn ein Lithfilm in diesem Entwickler behandelt wird, erhält man den Litheffekt, der eine ultraharte Gradation und eine steile Bildschärfe kennzeichnet.

Obwohl der Lithentwickler bis heute in der Reproduktionstechnik häufig verwendet worden ist, erschienen wenige Arbeiten darüber. Yule hat 1945 den Mechanismus der Lithentwicklung mitgeteilt und dieser Mechanismus ist bis heute von vielen Forschern wie Baines,³⁾ Vanreusel,⁴⁾ Wood,⁵⁾ Umberger,⁶⁾ Zwicky⁷⁾, und Frank⁸⁾ unterstützt worden. Nach der Meinung von Yule¹⁾ beschleunigen die Oxydationsprodukte

des Hydrochinons die Entwicklung der belichteten Körner. Wegen der niedrigen Konzentration von Sulfit bleiben die Oxydationsprodukte als Semichion oder Chinon, ohne sich durch Versetzen mit Sulfit zu Hydrochinonsulfosäure zu verwandeln. Kürzlich ist die Entwicklungsaktivität des Semichinons bei der Lithentwicklung wieder von Eggers⁹⁾ und Zwicky¹⁰⁾ betont worden. Lu Valle^{11,12)} und Goldberg¹²⁾ diskutierten die Entwicklungsaktivität des Hydroxyhydrochinons. In alkalischer Lösung ist Chinon nicht beständig und geht durch die sogenannte Hydratation-enolisation in Hydroxyhydrochinon über. James¹³⁾ zeigte die superadditive Aktivität der Reaktionsprodukte von Aminogruppen der Gelatine mit Chinon und deutete die oxidative Wirkung des entstehenden Chinons an. Auf Grund unserer Meinungen ist die

-
- | | |
|---|--|
| <p>1) J. A. C. Yule, <i>J. Franklin Inst.</i>, 239, 221 (1945).
 2) T. Suga, <i>Int. Cong. Photogr. Sci. Moscow</i>, CD-76 (1970).
 3) H. Baines, <i>Process Engraver Monthly</i>, 61, 331 (1954).
 4) G. Vanreusel und R. Verbrugghe, <i>Int. Kong. Reprogr. Köln</i>, s. 91 (1963).
 5) H. W. Wood, <i>J. Photogr. Sci.</i>, 12, 5 (1964).
 6) J. Q. Umberger, <i>Photogr. Sci. Eng.</i>, 10, 8 (1966).
 7) H. Zwicky, <i>Photogr. Korresp.</i>, 102, 11 (1966).
 8) K. Frank, <i>Int. Cong. Photogr. Sci. Tokyo</i>, Sec. 3 (1967).</p> | <p>9) J. Eggers, <i>Photogr. Sci. Eng.</i>, 15, 128 (1971).
 10) H. Zwicky, <i>Photogr. Korresp.</i>, 107, 151 (1971).
 11) J. E. Lu Valle, <i>Photogr. Eng.</i>, 5, 73 (1958).
 12) J. E. Lu Valle und G. M. Goldberg, <i>J. Photogr. Sci.</i>, 6, 176 (1958).
 13) T. H. James, <i>Photogr. Sci. Eng.</i>, 12, 67 (1968).</p> |
|---|--|

oxydative Wirkung des Chinons von großer Wichtigkeit. In einer neueren Arbeit hat Zwicky¹⁰⁾ aber keinen Oxydationseffekt bei der Lithentwicklung vertreten.

Da es nötig ist, daß der Litheffekt mit Lithemulsion und Lithentwickler in Zusammenhang steht, ist es ratsam, auf Grund der photographischen Eigenschaften von Emulsion über den Mechanismus der Lithentwicklung zu diskutieren. Soweit wir bisher festgestellt haben, erschienen aber solche Arbeiten selten. In der Zusammenfassung unserer Arbeiten^{2,14-20)} ist eine weitere Überlegung für den Litheffekt durch Einführen des Begriffes „Oxydation“ wie folgt erlangt worden.

Experimentelles

Entwicklung und Sensitometrie. Die hinter einem Graukeil in einem Sensitometer vom Typ Konishiroku KS-7 belichteten Filmstreifen wurden im Entwickler bei 20°C behandelt. Der verwendete Lithentwickler^{14,18)} war ein normaler formaldehydbisulfithaltiger Hydrochinonentwickler. Dem Versuchsziel entsprechend wurde Natriumsulfit zugesetzt. Nach der Schwärzungsmessung trug man den Logarithmus der relativen Belichtungswerte ($\log \text{rel. } E$) auf die Abszisse und die Schwärzungswerte (S) auf die Ordinate auf, um die sogenannte Schwärzungskurve zu erhalten. Die Bestimmung der Empfindlichkeit wurde aus der notwendigen Lichtmenge für eine Schwärzung von 1,0 durchgeführt.

Lithfilm. Der orthochromatische Lithfilm von Konishiroku Photoindustrie AG.

Emulsion. Benutzte Emulsionen wurden durch Doppel-einlauf hergestellt.¹⁵⁾ Als Lithemulsion diente eine Chlorbromsilberemulsion, deren Gehalt an AgBr 30 Mol % war. Die mit Inertgelatine hergestellten Emulsionen wurden mit verschiedenen Sensibilisatoren nachgereift. Die Zusammensetzen der Sensibilisatoren pro 1 Mol AgX waren $3,4 \times 10^{-5}$ Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ für Schwefelsensibilisierung, 1×10^{-5} Mol HAuCl_4 für Goldsensibilisierung, und $3,4 \times 10^{-5}$ Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ plus 1×10^{-5} Mol HAuCl_4 für Schwefelgoldsensibilisierung. Die nachgereisten Emulsionen wurden auf Unterlage gegossen und getrocknet.

Bleicher. Das Bleichen des latenten Bildes und des Makrosilbers wurde in 0,12%iger Chinonlösung bei 20°C durchgeführt.¹⁸⁾ Ihr pH-Wert wurde durch Metaborat kontrolliert.

Redoxpuffer. Das Redoxpotential des latenten Bildes wurde nach der Reinders'schen Methode gemessen. Als Redoxpuffer¹⁸⁾ wurden $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Lösungen [0,25 Mol $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/l$ plus 0,25 Mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}/l$] benutzt, deren Potential mit Natriumzitrat eingestellt war. Die Messung des Redoxpotentials wurde gegen eine gesättigte Kalomelelektrode durchgeführt. Alle Potentialzahlenwerte in dieser Arbeit sind aber auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Versuchsergebnisse

1. Litheffekt. Ein guter Litheffekt für die 2,5

- 14) T. Suga, *Nippon Shashin Gakkai Kaishi*, **32**, 87 (1969).
- 15) T. Suga, *ibid.*, **32**, 138 (1969).
- 16) T. Suga, *ibid.*, **32**, 216 (1969).
- 17) T. Suga, T. Shibata, und K. Nakamura, *ibid.*, **32**, 263 (1970).
- 18) T. Suga, *Bull. Soc. Sci. Photogr. Jap.*, **19**, 32 (1969).
- 19) T. Suga, *Nippon Insatsu Gakkai Ronbunshu*, **7**, 111 (1964).
- 20) T. Suga und Y. Kuroda, *ibid.*, **10**, 80 (1968).

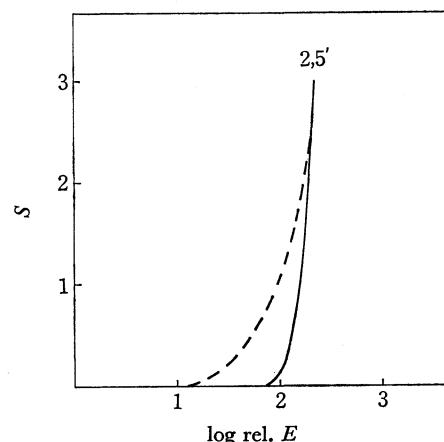
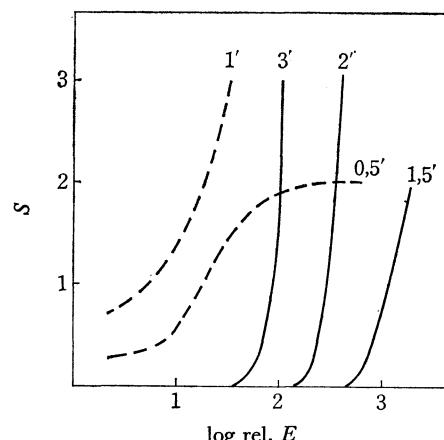


Abb. 1. (a) Schwärzungskurven der AgCl/Br-Lithemulsion, entwickelt in 2,5 Min.

— Lithentwickler
— Lithentwickler + 60 g $\text{Na}_2\text{SO}_3/l$



(b) Zeitlicher Entwicklungsablauf der Lithemulsion.

— Lithentwickler
— Lithentwickler ohne Bromid

Die Zahlen an den Kurven geben die Entwicklungszeit in Minuten.

Min. lithentwickelte schwefelsensibilisierte AgCl/Br-Emulsion ist in Abb. 1a dargestellt. Er ging aber in Anwesenheit des Sulfites verloren, so daß die Schwärzungskurve eine wesentlich weiche Gradation mit einer vorgerückten Schwelle hatte.

In Abb. 1b¹⁴⁾ rückten die Schwärzungskurven mit der fortschreitenden Lithentwicklungszeit vor, indem sie den Litheffekt zeigten. Ohne Bromid war der Litheffekt auch bei kürzerer Entwicklungszeit ganz verloren.

Substanzen,²⁾ die mit Ag^+ -Ionen schwerlösliche Salze bilden, wurden in einer Hydrochinon-Alkali-Lösung zugesetzt. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, sind Br-

TABELLE 1. EINFLUß VON ZUSÄTZEN (0,0168 Mol/l)
AUF DEN LITHEFFEKT

Originallösung (1l)	Zusatz	Litheffekt
60 g HCHONaHSO ₃	KBr	groß
18 g Hydrochinon	NaBr	groß
	KSCN	klein
42 g Na ₂ CO ₃	NaCl	ohne
	Na ₃ PO ₄	ohne

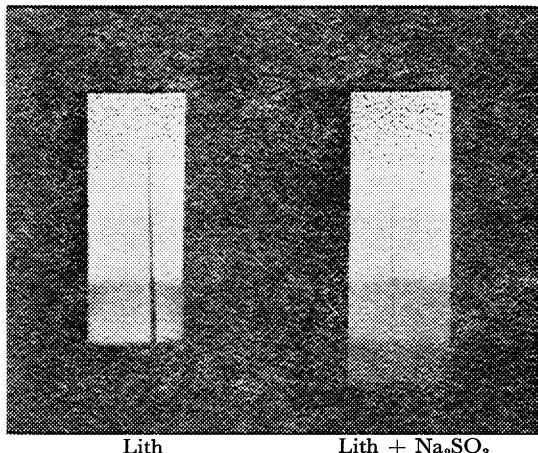


Abb. 2. Bildausbreitung der mit 0,1%iger AgNO_3 -Lösung gezogenen Linien.
links: Lithentwickler
rechts: Lithentwickler + 60 g $\text{Na}_2\text{SO}_3/l$

Ionen für den Litheffekt sehr wichtig. SCN^- -Ionen geben einen kleinen Litheffekt und die anderen Ionen scheinen eine geringe Rolle für den Litheffekt zu spielen.

2. Bildausbreitung in der Lithentwicklung.¹⁶⁾ Auf zwei mit Graukeil belichteten Filmschichten wurden Linien mit Feder und 0,1% iger AgNO_3 -Lösung gezogen. Nach dem Trocknen wurden die eine mit dem Lithentwickler und die andere mit dem sulfithaltigen Entwickler 2,5 Min. behandelt. Bei der Lithentwicklung konnte man in Abb. 2 eine auffällige Bildausbreitung wahrnehmen. Mit der Schwärzungszunahme des Hintergrundes wurde die Linienbreite vergrößert, während keine Ausbreitung im Beisein des Sulfites stattfand.

Sobald eine AgCl -Emulsion unter geschmolzenen Umständen dem Entwickler zugefügt wurde, schwärzte sie sich. Eine Minute nach der Emulsionszufügung wurden die belichteten Filmstreifen in den Entwickler getaucht. 1 Liter Entwickler enthielten 0,03 Mol AgCl und 9 g Gelatine. Zum Kontrolle-Entwickler wurden nur 9 g Gelatine addiert. Die zur Versuche gebrau-

chten Entwickler waren folgende. 1) Lithentwickler 2) Lithentwickler plus 120 g $\text{Na}_2\text{SO}_3/l$ 3) Lithentwickler ohne KBr. In Abb. 3 ist der Verlauf der Empfindlichkeit als Funktion der Entwicklungszeit in drei Entwicklern dargestellt. Durch Zusatz von AgCl -Emulsion wurde eine nennenswerte Empfindlichkeitssteigerung im Fall des Lithentwicklers, fast keine im Fall der Anwesenheit von 120 g Sulfit/l erwiesen. Bei der Entwicklung ohne Bromid wirkte die Emulsionszufügung umgekehrt ein. Wie in Abb. 3 gezeigt, setzte sich die Empfindlichkeit herab.

3. Oxydierbarkeit des Chinons. Chinon wirkt oxydativ ein. Hier wurde die oxidative Wirkung desselben auf das Makrosilber¹⁴⁾ und das Mikrosilber des latenten Bildes^{15,18)} untersucht. Die entwickeltes Silberpartikel enthaltenen Filmstreifen wurden in Chinonlösungen (pH 3,6) getaucht. Nach Fixieren wurden die Schwärzungswerte gemessen. Das Silberpartikel in Filmstreifen wurde durch Chinon nicht oxydiert. Bei der Anwesenheit von Cl^- , SCN^- , und Br^- -Ionen wurde Schwärzungsabnahme in dieser Reihenfolge

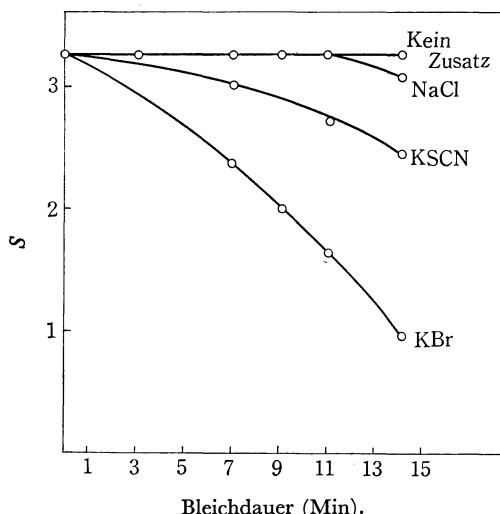


Abb. 4. Abhängigkeit der Zusätze (0.0168 Mol/l) von der Oxydation des Makrosilbers mit Chinonlösung (pH 3,6).

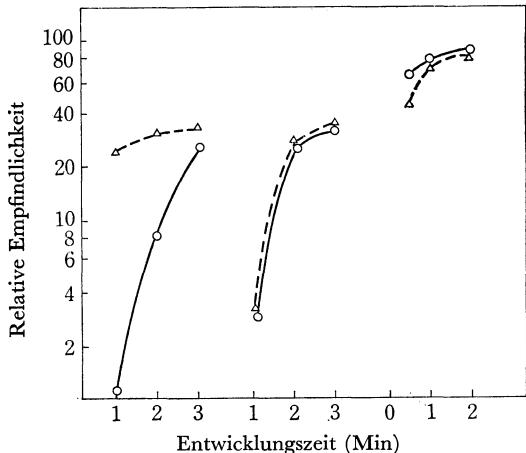


Abb. 3. Einfluß der AgCl -Emulsion zugefügten Entwickler (---) auf den Empfindlichkeitsverlauf im Vergleich zum Kontrolle-Entwickler (—).
links: Lithentwickler
mitten: Lithentwickler mit 120 g $\text{Na}_2\text{SO}_3/l$
rechts: Lithentwickler ohne KBr

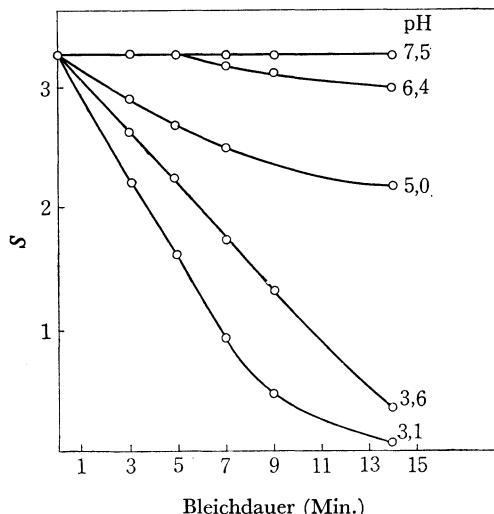


Abb. 5. Einfluß des pH-Wertes von Chinonlösungen auf die Oxydation des Makrosilbers.

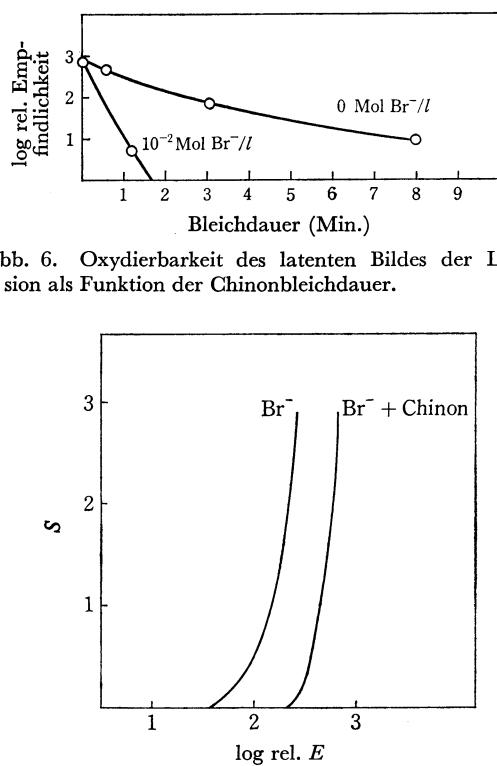


Abb. 6. Oxydierbarkeit des latenten Bildes der Lithemulsion als Funktion der Chinonbleichdauer.

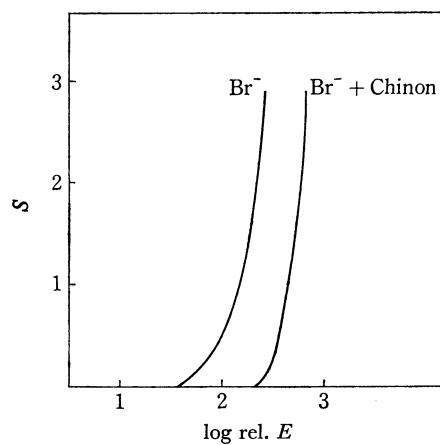


Abb. 7. Einfluß der Vorbehandlung in Chinonlösung (pH 3,6) auf den Typ der Schwärzungskurve von Lithemulsion. 30 Sek. vorbehandelt in Br⁻-Lösung (0,1 g KBr/l), dann 3 Min. lithentwickelt.
30 Sek. vorbehandelt in Chinon-Lösung (0,1 g KBr/l + 0,4 g Chinon/l), dann 3 Min. lithentwickelt.

größer. (Abb. 4) Der Einfluß des pH-Wertes von Chinonlösung auf die Oxydation des Silbers wurde in Abb. 5 dargestellt. Je niedriger der pH-Wert war, desto größer wurde die Schwärzungabnahme.

Wenn man die belichteten Filmstreifen vor der Lithentwicklung in Chinonlösung behandelte, besonders im Beisein der Br⁻-Ionen, fand die Oxydation der latenten Bildkeime statt. (Abb. 6) Aus Schwärzungskurven in Abb. 7 kann man ersehen, daß eine größere Desensibilisierung und eine steilere Gradation durch Vorbehand-

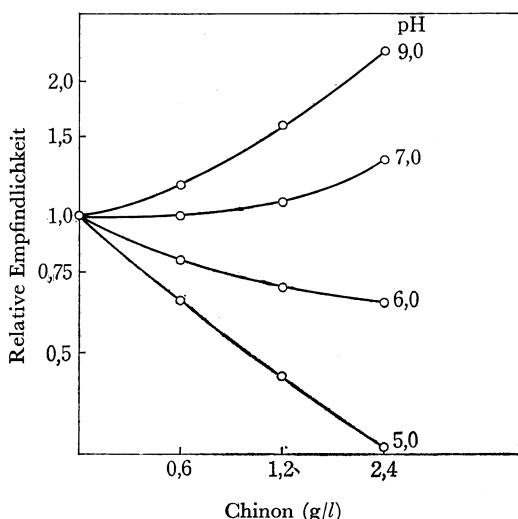


Abb. 8. Einfluß des pH-Wertes und Chinonkonzentration von Vorbehandlungsbad auf die Empfindlichkeit der Emulsion.

lung mit Chinon-Br⁻-Bad im Vergleich mit Br⁻-Bad erzielt wurden. Durch Vorbehandlung in Chinonlösungen, deren pH-Werte variiert waren, konnte man, wie in Abb. 8 gezeigt, die Empfindlichkeitsabnahme unter pH-Wert von 7, die Empfindlichkeitssteigerung über pH-Wert von 7 beobachten.

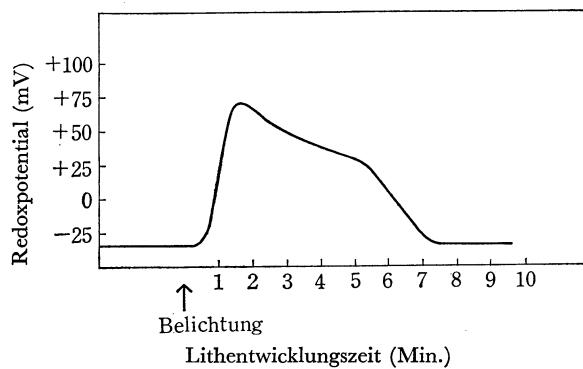


Abb. 9. Redoxpotentialänderung an der Unterseite der Emulsionschichten während der Lithentwicklung.

4. Redoxpotentialänderung während der Entwicklung.

Die Redoxpotentialänderung in der Emulsionschicht wurde in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit geprüft.¹⁸⁾ Die mit Thiosulfat gereifte Emulsion wurde auf die Oberfläche der Platinenelektrode aufgetragen und bis zum Erstarren gekühlt. Die beschichtete Pt-Elektrode wurde im Lithentwickler getaut, dann mit einer Birne bestrahlt. Die Potentialänderung wurde gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen. (Abb. 9) Bei einigen Versuchen lagen die Redoxpotentialsverschiebungen zwischen 80 und 100 mV. Die Redoxpotentialänderung an der Oberfläche des entwickelnden Lithfilms und dieselbe im Entwickler an der von der Emulsionsoberfläche den Abstand von 1 mm entfernten Stelle werden in Tabelle 2 beschrieben. Bei der Lithentwicklung war die Potentialänderung an der Oberfläche so groß wie die in der Emulsionschicht. Man konnte aber keine Potentialänderung im Lithentwickler, auch an der dem Film nahen Stelle finden. Sulfit verschob die Potentialänderung nach kleineren Werten, und diese kleine Potentialänderung wurde auch im Entwickler an der Filmschicht nahen Stelle deutlich bemerkt.

TABELLE 2. REDOXPOTENTIALÄNDERUNG IM ENTWICKLER AUF UND ÜBER DEN ENTWICKELNDEN LITHEMULSIONSCHICHTEN

Entwickler	auf der Emulsionschicht	1 mm über der Emulsionschicht
Lithentwickler	130 mV	0 mV
Lithentwickler + 60 g Na ₂ SO ₃ /l	40 mV	35 mV

5. Redoxpotential des latenten Bildes.¹⁸⁾

Die belichteten Filmstreifen wurde in Fe³⁺/Fe²⁺-Redoxlösungen 6 Stunden gebadet. Die zur Ausbildung eines stationären Zustandes benötigte Dauer waren 6 Stunden, wie sie auch Hillson²¹⁾ im Fall der AgCl-Emulsion gezeigt hat. Die Streifen wurden nachher mit 1% iger ÄDTE-

21) P. J. Hillson, *J. Photogr. Sci.*, **6**, 97 (1958).

TABELLE 3. REDOXPOTENTIAL DES LATENTEN BILDES
VON VERSCHIEDENEN EMULSIONEN

Sensibilisator	Cl ⁻ -Konzentration in Redoxlösung (Mol/l)	das Redoxpotential des latenten Bildes (mV)	
		AgCl/Br- Em.	AgCl- Em.
ohne Zusatz	0	240	320
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10^{-2}	180	200
	0	240	320
HAuCl_4	10^{-2}	180	200
	0	310	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HAuCl}_4$	0	320	
	10^{-2}	250	

Lösung zur Maskierung der Eisenionen gewaschen und dann entwickelt. Aus den Versuchsergebnissen wurde das kritische Potential, bei dem die Oxydation des latenten Bildes beginnt, im Vergleich mit Nullprobe in Tabelle 3 ermittelt.

6. *Saumeffekt in der Lithentwicklung.* An scharfen Grenzen zweier Bildfläche verschiedener Schwärzung tritt der Saumeffekt auf, der die Schwärzung am Rand der schwächer belichteten Fläche durch Diffusion von entwicklungshemmenden Reaktionsprodukten erniedrigt. Hier wurde der Saumeffekt des Lithfilms untersucht. Man belichtete den zuerst im Streulicht gelegenen Lithfilm wieder mit einer scharfen Kante. Der Schwärzungsverlauf beim Übergang von hohen zu niedrigen Schwärzungswerten wurde mit Hilfe des Mikrodensitometers durch unsere frühere Methode²⁰⁾ in Abb. 10 registriert. Die Streulichtmengen wurden

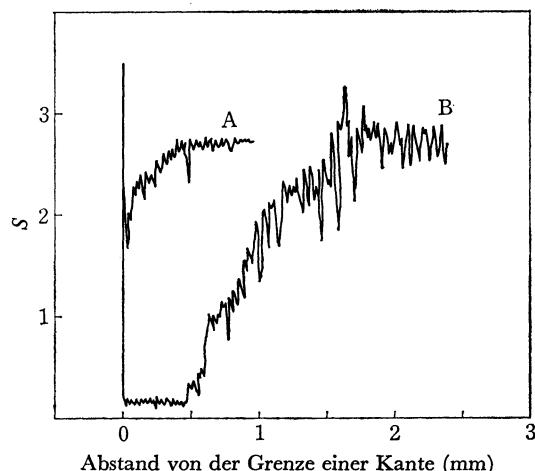


Abb. 10. Saumeffekt einer Lithemulsion an der scharfen Grenze zweier Flächen verschiedener Schwärzung.
Kurve A: stärker belichtet, 1,25 Min. entwickelt.
Kurve B: schwächer belichtet, 2,5 Min. entwickelt.

so kontrolliert, daß die Schwärzung Werten von 2,7 erreicht. Daher waren die Lichtmengen für Kurve A höher als für Kurve B. Der Saumeffekt für Kurve B (2,5 Min. entwickelt) war groß, während derselbe für Kurve A (1,25 Min. entwickelt) klein war. Durch Zusatz des Sulfites wurde der Saumeffekt stark verändert.

7. *Oxydierbarkeit, Entwickelbarkeit und Litheffekt der verschiedenen Emulsionen.* Die Oxydierbarkeit des latenten Bildes der schwefelsensibilisierten AgCl-, AgCl/Br-, und AgBr-Emulsion¹⁵⁾ und der schwefel-, gold- und goldschwefel-sensibilisierten AgCl/Br-Emulsion¹⁸⁾ ist in Abb. 11 gegeben. Man behandelte die belichteten

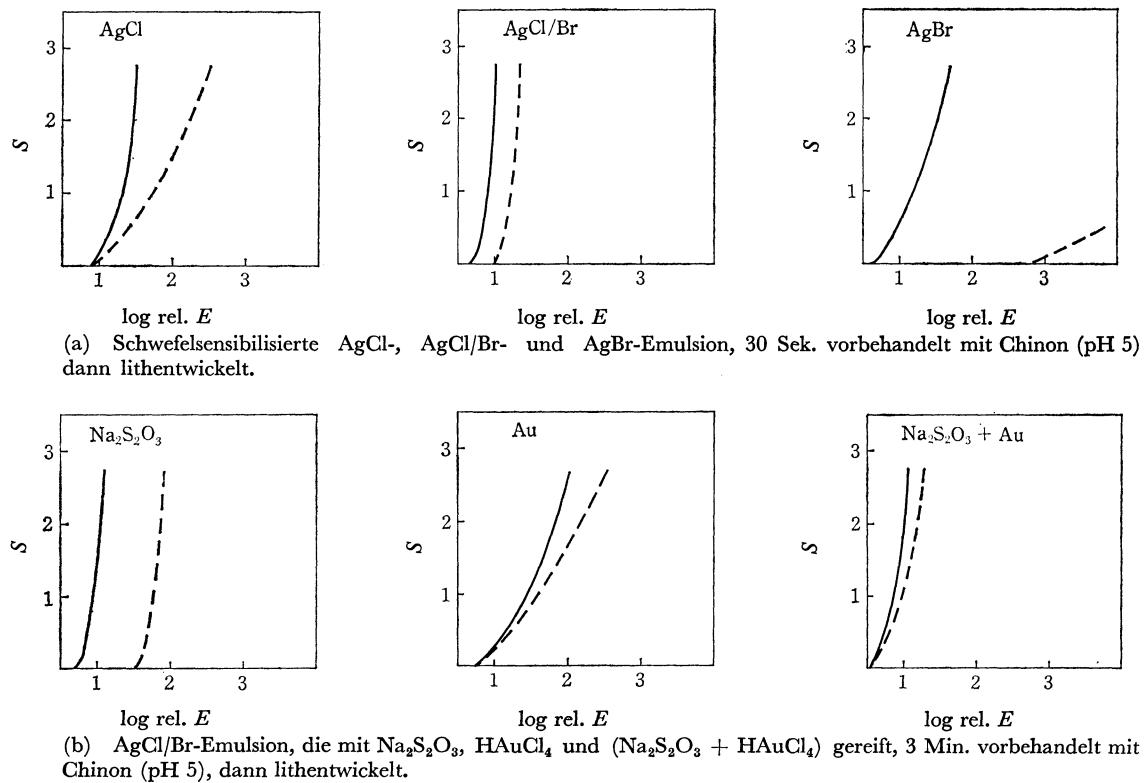


Abb. 11. Oxydierbarkeit des latenten Bildes mit Chinonlösung (----) im Vergleich zu Originalkurven (—).

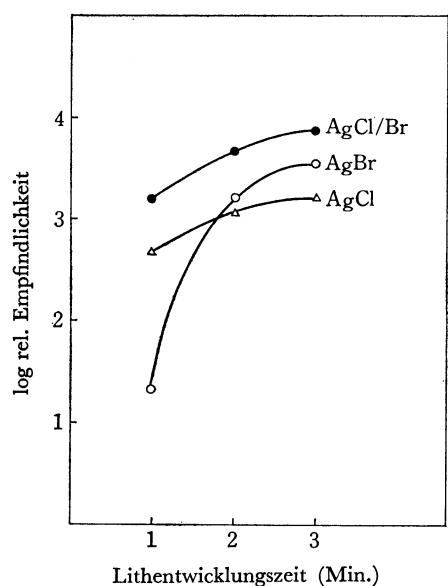
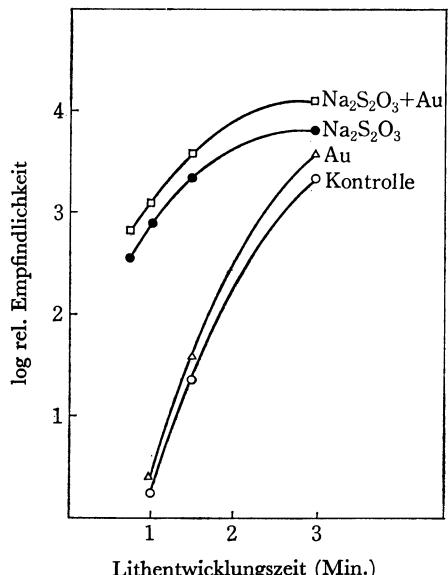
(a) Schwefelsensibilisierte AgCl -, AgCl/Br - und AgBr -Emulsion.(b) AgCl/Br -Emulsionen, die mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, HAuCl_4 und $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{HAuCl}_4)$ gereift wurden.

Abb. 12. Verlauf der Empfindlichkeit verschiedener Emulsionen als Funktion der Litentwicklungszeit.

Filmstreifen vor der Entwicklung mit Chinonlösung, die 0,1 g KBr und 0,4 g Chinon pro Liter bei pH 5 behielt. Als Kontrolle diente KBr-Bad ohne Chinon. Unter den versuchten Emulsionen verschoben sich die Schwärzungskurven der AgCl/Br -Emulsion, besonders der schwefelsensibilisierten, durch Chinon parallel zu der Originalkurve. Die Gradation blieb trotz des Bleichens ungefähr konstant. Dies zeigt, daß die latenten Bildkeime dieser Emulsionen im Gebiet der schwächeren Belichtungen durch Chinon und Br⁻-Ionen leicht oxydiert sind, dagegen dieselben der anderen Emulsionen etwas schwieriger oxydiert sind.

Der Verlauf der Empfindlichkeitszunahme der oben genannten Emulsionen^{15,17)} in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit ist in Abb. 12 gegeben. Unter diesen

Emulsionen hatten die schwefelgereifte AgCl -, die schwefelgereifte AgCl/Br - und die goldschwefelgereifte AgCl/Br -Emulsion hohe Entwickelbarkeit an starker belichteten Körnern durch Hydrochinon. Die gleiche Tendenz wie die in Abb. 12 gezeigt, wurde auch vom sulfithaltigen Hydrochinonentwickler erhalten.

Die schwefelsensibilisierte AgCl/Br -Emulsion zeigte einen guten Litheffekt, während man bei der AgCl -Emulsion etwas verringerte, bei der AgBr -Emulsion fast keinen Litheffekt fand.

Diskussion

Hydrochinon wird bei der Lithentwicklung ohne Sulfit über die radikalische Zwischenstufe des Semichinons in das Chinon verwandelt. Aus Hydrochinon und Chinon läßt sich Semichinon bilden. In der Lithentwicklung entstehen als erste Stufe die Oxydationsprodukte des Hydrochinons wie Semichinon und Chinon. Wegen der niedrigen Konzentration des Sulfites sammeln sich diese in der Gelatineschicht. In alkalischer Lösung geht Chinon durch Disproportionierung in Hydrochinon und Hydroxyhydrochinon über.^{11,12)} Nach Meinungen von Eigen und Matthies²²⁾ liegt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hydroxychinonbildung aus Chinon in alkalischer Lösung viel niedriger als die Bildungsgeschwindigkeit des Semichinons aus Hydrochinon und Chinon. Daher könnten die enolisierten Hydratationsprodukte des Chinons bei der Lithentwicklung eine kleine Rolle spielen. Nach Yule¹⁾ verursachen die Oxydationsprodukte des Hydrochinons die Ansteckungsentwicklung, indem sie die Entwicklung benachbarter wenig belichteten Körner beschleunigen. Die Resultate in Abbildungen 2 und 3 beweisen die beschleunigende Wirkung der Oxydationsprodukte. Die Bildausbreitung in Abb. 2, mit anderen Worten, die ansteckende Schwärzungszunahme läßt sich wahrscheinlich von den Oxydationsprodukten ableiten. In der Gegenwart von Sulfit, welches diese Oxydationsprodukte unter Bildung von Hydrochinonsulfonsäure beiseite bringt, kann man wohl die auffallende Bildausbreitung in Abb. 2 und das Entwicklungsbeschleunigen in Abb. 3 nicht mehr beobachten. Das dem Entwickler zugefügte Chinon zeigte keine so große Beschleunigung wie die AgCl -Emulsion. Daher wirkt wahrscheinlich der naszierende Zustand der Oxydationsprodukte stärker ein. Dagegen wirkten die durch AgCl -Emulsion¹⁶⁾ entstandenen Oxydationsprodukte bei der Lithentwicklung ohne Bromid weniger beschleunigend als hemmend ein. Dies wird wohl von der James'schen Ladungsbarrieretheorie²³⁾ wie folgt erklärt. Die sich um die Körner bildende Ladungsbarriere von Br⁻-Ionen überwindet das Herantreten der negativ geladenen Hydrochinonionen zu den Körnern, so daß sich die Entwicklungsgeschwindigkeit verringert. Nach Brauer und Staude²⁴⁾ wird Chinon an belichtete Körner adsorbiert, das seinerseits imstande ist, zwei Moleküle Hydrochinon pro ein Molekül Chinon zu adsorbieren. Die Rolle der Oxydationsprodukte

22) M. Eigen und P. Matthies, *Chem. Ber.*, **94**, 3309 (1969).23) T. H. James, *J. Phy. Chem.*, **43**, 701 (1939).24) E. Brauer und H. Staude, *Z. Elektrochem.*, **58**, 129 (1954).

als der Entwicklungsbeschleuniger ist wohl dadurch erklärt, daß sie den durch die Ladungsbarriere hervorgerufenen Effekt verringern, um die Elektronenübertragung vom herantretenden Hydrochinon auf den Entwicklungskeim zu erleichtern. Hydrochinon ist vermutlich das stärkere Reduktionsmittel als Semichinon, so daß die Entwicklung ohne Bromid durch die entstandenen Oxydationsprodukte wie Abb. 3 gehemmt wird.

Die bisherigen Vorstellungen über die Lithentwicklung sind zwar passend für die Erklärung der oben angegebenen Resultate, aber können nicht genug beweisen, warum der Litheffekt bei der Entwicklung ohne Bromid nicht gewahr wurde. Dies zeigt, daß man weiterer Vorstellungen über die Lithentwicklung bedarf. Hierbei kann es als angemessen betrachtet werden, die Oxydation durch Chinon und deren Einfluß auf die Lithentwicklung zu bemerken.

Das Silberpotential ist wie Gleichung (1) beschrieben, wobei das Normalpotential des Silbers E_{Ag}° den Wert von 808 mV hat.

$$E_{Ag} = E_{Ag}^{\circ} + (RT/F) \ln [Ag^+] \quad (1)$$

Die in dieser Arbeit benutzte Chinonlösung hatte bei pH-Wert von 3,6 das Redoxpotential 526 mV. Unter diesen Bedingungen kann das Makrosilber durch Chinonlösung nicht oxydiert werden. Zusätze von NaCl, KSCN, und KBr zur Chinonlösung setzen den E_{Ag} -Wert herunter. Man rechnet die Silberpotentiale gemäß der Gleichung (1) mit Löslichkeitsprodukt in der oben angegebenen Reihenfolge als 333 mV, 208 mV, und 184 mV. Alle diese Werte zeigen eine elektrochemische Möglichkeit, das Makrosilber zu oxydieren, was in Abb. 4 verwirklicht ist. Das Redoxpotential der Chinonlösung beschreibt man gemäß der Gleichung (2).

$$E_Q = E_Q^{\circ} + (RT/2F) \ln ([Q][H^+]^2/[HQ]) \quad (2)$$

wo das Normalpotential E_Q° den Wert von 696 mV hat, und [] die Aktivität jeder Substanzen bedeutet. Die Potentialdifferenz zwischen E_{Ag} und E_Q ist eine treibende Kraft der Oxydation des Silbers. Die Ergebnisse in Abb. 4 entsprechen der Größe der Potentialdifferenz. Wie in Abb. 6 gezeigt, wurde dagegen das Mikrosilber des latenten Bildes durch Chinon oxydiert. Als Gründe kann man hier zwei Vorstellungen bezeichnen.

1. Nach der Thomson-Ostwald'schen Formel hat das Mikrosilber des latenten Bildes die größere Löslichkeit im Vergleich zum massiven Silber.

2. Die aus Silberhalogenidkristalle aufgelösten Halogenionen verschieben das Silberpotential des latenten Bildes zur negativeren Werten.

Beim Versuch der Abb. 4 konnte man eine erhebliche Schwärzungerniedrigung des Makrosilbers auch durch die mit AgCl gesättigte Chinonlösung nicht beobachten. Daher könnte der erste Grund eine Hauptrolle spielen.

Vorbehandlung mit der bromidhaltigen Chinonlösung gab die erhebliche Desensibilisierung, besonders am Fuß der Schwärzungskurve. (Abb. 7) Gleichung (2) beschreibt, daß die Oxydationskraft der Chinonlösung mit steigender Konzentration des Chinons und der H^+ -Ionen stärker wird. Mit diesen Verhältnissen kann man die Abhängigkeit des pH-Wertes und der Chinonkon-

zentration auf das Bleichen des Silbers erklären. (Abb. 5 und 8) Bei den Vorbehandlungen mit Chinon im pH-Bereich über 7 wurde das Empfindlichkeitssteigen beobachtet. Beim höheren pH-Bereich wird sich die Oxydationskraft des Chinons verringern und geht Chinon ins Reduktionsmittel über, so daß dieses Mittel das latente Bild wahrscheinlich verstärkt. Dieses Resultat stimmt mit dem von Zwicky¹⁰⁾ überein, in dem der mit Lithentwickler vorbehandelte Lithfilm bei der nachfolgenden Entwicklung mit der phenidonhaltigen Hydrochinonlösung eine höhere Schwärzung zeigte. Daraus kommt ein Schluß, daß kein Oxydationseffekt bei der Lithentwicklung erfolgt. Es könnte aber schwer sein, die Oxydationskraft bei der Lithentwicklung nur mit der nachfolgenden anderen Entwicklung sichtbar nachzuweisen.

Das Redoxpotential der Hydrochinonlösungen wird, wie in Abb. 9 gezeigt, durch die Entstehung der Oxydationsprodukte und der H^+ -Ionen, durch die Konzentrationsabnahme des Hydrochinons, nach positiveren Werten verschoben. Die Potentialänderungen der auf Pt-Elektrode beschichteten nassen Lithemulsion lagen während der Lithentwicklung zwischen 80 mV und 100 mV. Als man die Pt-Elektrode auf dem entwickelnden Lithfilm kontakt setzte, zeigten die Potentialverschiebungen noch größere Werte. Dies wird wohl auf den Unterschied der Quellung der zwei Emulsionschichten zurückgeführt. Die Potentialsteigerung konnte man in der Lithentwicklerlösung an der Stelle gar nicht finden, die nur 1 mm von der entwickelnden Emulsionschicht entfernt ist. Wie aus Tabelle 2 ersehen ist, setzte Sulfit die Potentialänderung auf der Emulsionschicht stark herab, während man in diesem Fall die gleiche Potentialänderung im Entwickler über der Schicht bemerkte. Das kommt wahrscheinlich auf die Oxydationsprodukte an, die, bei Anwesenheit des Sulfites leicht, bei Abwesenheit desselben schwer, aus der Schicht herausdiffundieren. Nach Meinungen von Frieser und Eger²⁵⁾ können die Oxydationsprodukte im Fall des Bisulfitgehaltes auf weniger als 2 g pro Liter nicht leicht aus der Schicht herausdiffundieren und mit der Gelatine der Schicht zur Vernetzung reagieren.

Das gemessene Redoxpotential des latenten Bildes ist ein kritisches Potential, bei dem die Entwicklungs geschwindigkeit Null ist und dann die Oxydation beginnt. Nach den Vorstellungen von Reinders,²⁶⁾ Hillson²¹⁾, und Frei²⁷⁾ ist das kritische Potential mit dem makroskopischen Silber-Gleichgewichtspotential nicht identisch, vielmehr liegt es um 100 mV bis 200 mV negativer. Matejec, Moisar²⁸⁾ und Schmidt²⁹⁾ zeigten, daß das Redoxpotential des latenten Bildes demselben des Makrosilbers nahe liegt. Nach Matejec und Moisar²⁸⁾ treten Störungen in Messungen durch Fe^{3+}/Fe^{2+} -Lösungen auf, wird das Redoxpotential der verwendeten Fe^{3+}/Fe^{2+} -Lösungen durch Zugabe des Zitrates variiert, und verschieben die mit Silberhalogenid nicht

25) H. Frieser und H. Eger, *Photogr. Korresp.*, **104**, 61 (1968).

26) W. Reinders, *J. Phys. Chem.*, **38**, 783 (1934).

27) E. A. Frei, *Photogr. Korresp.*, **105**, 5 (1969).

28) R. Matejec und E. Moisar, *Photogr. Korresp.*, **100**, 39 (1964).

29) I. Schmidt, *Z. Wiss. Photogr., Photophys. Photochem.*, **60**, 1 (1967).

gesättigten Lösungen die gemessenen Werte zu negativeren Werten. Unserer Messung nach war die Verschiebung des Silberpotentials der mit AgCl gesättigten Lösung durch Zusatz von 1,5 bis 4,0 Mol Zitrat/l um 57 mV und in Gegenwart von 10^{-2} Mol NaCl/l nur um 7 mV. Mit diesen Werten wurde das gemessene Potential korrigiert. Das gemessene Redoxpotential der AgCl-Emulsion war 320 mV. Deshalb sind die korrigierte Werte 377 mV bei 0 Mol Cl⁻/l, und 207 mV bei 10^{-2} Mol Cl⁻/l. Diese Werte liegen um 136 mV bei 0 Mol Cl⁻/l, um 137 mV bei 10^{-2} Mol Cl⁻/l negativer als das aus der Thermodynamik berechnete Potential des Makrosilbers. Das Redoxpotential der AgCl/Br-Emulsion lag negativer als das der AgCl-Emulsion. Bei der Anwesenheit von Br⁻-Ionen würde es noch negativer liegen. Die exakte Messung ist schwer wegen der Konvertierung von AgCl durch Br⁻-Ionen. Das makroskopische Silberpotential bei 0,025 Mol Br⁻/l liegt rechnerisch bei 172 mV. Unter Annahme der Erniedrigung um 140 mV im Fall des latenten Bildes würde der oxydative Abbau des latenten Bildes von AgCl/Br-Emulsion in der Nähe des Wertes von 30 mV beginnen. Eine merkliche Redoxpotentialsteigerung konnte man in der entwickelnden Schicht finden. Schließlich lag das Redoxpotential in der Schicht während der Lithentwicklung bei 60 mV oder über 60 mV. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen könnte man unter diesen Bedingungen eine Oxydation der latenten Bildkeime durch die bei der Lithentwicklung entstandenen Oxydationsprodukte erwarten. Das Redoxpotential des latenten Bildes ist ein in reversiblen Systemen gemessenes Gleichgewichtspotential. Die chemische Entwicklung und der Abbau des latenten Bildes sind irreversibel, dabei spielt nicht der Gleichgewichtszustand, sondern die Reaktionsgeschwindigkeit eine große Rolle. Daher ist es fraglich, ob man nur durch Messung des Redoxpotentials die Eigenschaften der Entwicklung erfassen kann. Man könnte aber dadurch eine Möglichkeit der Oxydation des latenten Bildes in der Lithentwicklung diskutieren. Bei der Oxydation des latenten Bildes sind einige Fälle vorstellbar, d.h. der ganze Abbau, der partielle Abbau und die Entwicklungshemmung ohne Abbau des latenten Bildes. Den ersten Fall könnte man sich nicht vorstellen. Der ganze Abbau würde eine Empfindlichkeitssteigerung nach längerer Entwicklungszeit nicht hervorbringen. Eine Oxydation in der Lithentwicklung sollte man im zweiten oder im dritten Fall erwarten, obgleich sich diese zwei Fälle deutlich voneinander unterscheiden. Unseren Beobachtungen nach¹⁹⁾ wurde der an der Lithentwicklung teilnehmende Bildkeim viel leichter oxydiert als der an der üblichen Entwicklung teilnehmende. Ein kleiner partieller Abbau im zweiten Fall, der bei der Lithentwicklung nur eine geringe Empfindlichkeitsabnahme verursachen kann, würde keinen bemerklichen Effekt bei der üblichen Entwicklung erweisen. Der dritte Fall hängt an von der Verringerung der Werte zwischen den Potentialen des latenten Bildes und des umliegenden Entwicklers. Mit anderen Worten dürfte man erklären, daß die Oxydationsprodukte des Hydrochinons in der Lithentwicklung mit Hilfe von Br⁻ und H⁺-Ionen oxydativ einwirken.

Eine Ursache des Saumeffektes bei der Lithentwicklung wird auch wohl auf die oxydative Wirkung der aus der Stelle hoher Schwärzung diffundierenden Oxydationsprodukte zurückgeführt. Daher verringert Sulfit den Saumeffekt bei der Lithentwicklung durch Beseitigung der Oxydationsprodukte. In Abb. 10 ist gezeigt, daß der Saumeffekt von dem 2,5 Min. entwickelten Bild viel größer als der von dem 1,25 Min. ist. Daraus kann man annehmen, daß die oxydative Wirkung stärker auf die schwächer belichteten als auf die stärker belichteten ist. Nach Yule wird die Schwärzung durch Streulicht herabgesetzt, wenn man den Film zusammen mit Rasterpunkten entwickelt. Nach unserem Versuch war dieser Effekt desto stärker, je der Raum des Rasterpunktes größer war. Diese Resultate sind auch mit der oxydativen Wirkung diffundierender Oxydationsprodukte zu erklären.

Die Schärfe am Rand des Rasterpunktes hängt vermutlich in großem Maße von den diffundierenden Oxydationsprodukten ab. Bei der Entwicklung der mit Graukeil belichteten Schicht spielen die Wirkungen diffundierender Oxydationsprodukte auf den Fuß der Schwärzungskurve vermutlich keine große Rolle. Dies könnte der Grund sein, warum die Erzielung einer steilen Gradation im makroskopischen Bereich und eines scharfen Punktes im mikroskopischen Bereich nicht immer direkt miteinander gekoppelt sind.

Die latenten Bildkeime der Emulsion, die einen guten Litheffekt zeigt, sind in der schwächer belichteten Stelle leicht, in der stärker belichteten schwer oxydiert, wie es in Abb. 11, in Tabellen 4 und 5 gezeigt ist. Man sollte hier beobachten, daß das Verhalten des latenten Bildes einer Lithemulsion an der schwächer belichteten Stelle und der stärker belichteten merklich verschieden ist. Der Unterschied der beiden Schwärzungskurven in Abb. 1a ist der oxydativen Wirkung zuzuschreiben. Der Lithentwickler ohne Bromid zeigte auch in kürzerer Entwicklungszeit keinen Litheffekt. Eine wichtige Rolle der Br⁻-Ionen in der Lithentwicklung liegt wahrscheinlich darin, daß sich das Redoxpotential des latenten Bildes erniedrigt, um von den Oxydationsprodukten oxydativ beeinflußt werden zu können. Die anderen außer Br⁻-Ionen in Tabelle 1 können das Redoxpotential des latenten Bildes nicht genug erniedrigen, so daß man einen guten Litheffekt nicht erhalten kann. Im Beisein der SCN⁻-Ionen konnte man einen kleinen Litheffekt erhalten. Eine Erklärung dafür ist, daß die Erniedrigung des Redoxpotentials durch SCN⁻-Ionen kleiner als durch Br⁻-Ionen ist.

Der Mechanismus der Lithentwicklung ist zwar noch heute nicht genug klar,³⁰⁾ aber aus obigen Tatsachen kommt eine erweiterte Ansicht wie folgt zum Schluß.

In der ersten Stufe wird der Ablauf der Entwicklung gehemmt, da die Oxydationsprodukte des Hydrochinons mit Hilfe von Br⁻ und H⁺-Ionen auf die latenten Bildkeime oxydativ einwirken. Dies entspricht der sehr niedrigen Schwärzung, die man bei kürzerer Lithentwicklungszeit kaum beobachten kann. Diese

30) H. Frieser, G. Haase, und E. Klein, „Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden“, Bd. 2, herausgegeben von Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main (1968), S. 884.

oxydative Einwirkung geht aber in der Lösung mit Sulfit weg. Die oxydative Hemmung ist vor allem stark an der schwächer belichteten Stelle. Das latente Bild an der stärker belichteten Stelle widerstrebt der Oxydation und wird weiter entwickelt. Die entstandenen Oxydationsprodukte diffundieren einen Abstand zu den, umliegenden Körnern, teils um die Entwicklung der stärker belichteten Körner durch die Herabsetzung des Ladungsbarrierefektes zu beschleunigen, teils um dieselbe der schwächer belichteten Körner durch den oxydativen Abbau des latenten Bildes oder durch die Hemmung der Entwicklung niederzuhalten.

Der Litheffekt ist abhängig von der Entwickelbarkeit der stärker belichteten Bildkeime und von der Oxydierbarkeit der schwächer belichteten. Wenn diese beiden Faktoren miteinander ins Gleichgewicht gebracht werden, könnte man einen guten Litheffekt erhalten. Mit anderen Worten, beruht der Litheffekt auf der Entwickelbarkeit der stärker belichteten Bildkeime durch Hydrochinon und der Oxydierbarkeit der schwä-

TABELLE 4. ERKLÄRUNG DES LITHEFFEKTES VON DREI SILBERHALOGENIDEMULSIONEN

Litheffekt	$\text{AgCl}/\text{Br} > \text{AgCl} \gg \text{AgBr}$
Entwickelbarkeit	$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{AgCl}/\text{Br} \gg \text{AgBr}$
Oxydierbarkeit	$\text{AgBr} \gg \text{AgCl}/\text{Br} > \text{AgCl}$

TABELLE 5. ERKLÄRUNG DES LITHEFFEKTES VON DREI CHEMISCH SENSIBILISIERTEN AgCl/Br -EMULSIONEN

Litheffekt	$\text{S} > \text{S} + \text{Au} \gg \text{Au}$
Entwickelbarkeit	$\text{S} + \text{Au} \rightleftharpoons \text{S} \gg \text{Au}$
Oxydierbarkeit	$\text{S} \gg \text{Au} > \text{S} + \text{Au}$

cher belichteten durch Chinon. Der Litheffekt, die Entwickelbarkeit durch Hydrochinon und die Oxydierbarkeit durch Chinon, wie sie in Abbildungen 11 und 12 dargestellt, sind in Tabellen 4 und 5 wieder zusammengefaßt. Die AgCl/Br -Emulsion von drei Silberhalogenidemulsionen und die schwefelsensibilisierte Emulsion von drei chemisch sensibilisierten AgCl/Br -Emulsionen beweisen einen guten Litheffekt. Die Ursache dafür ist so erklärt, daß ihre latenten Bildkeime in der stärker belichteten Stelle durch Hydrochinon schnell entwickelt werden und dieselben in der schwächer belichteten Stelle durch Chinon leicht oxydiert werden. Der Litheffekt der AgBr -Emulsion ist schlecht, da die Entwickelbarkeit und die Oxydierbarkeit von AgBr -Emulsion miteinander nicht im Gleichgewicht sind. Wenn die latenten Bildkeime der AgCl -Emulsion noch etwas leichter oxydiert werden könnten, würde sie einen besseren Litheffekt beweisen.

Herrn Prof. Dr. K. Honda an der Universität Tokio möchte ich für die wertvolle Diskussion herzlich danken.