

Die Rolle des Oxydationseffekts bei der Lithentwicklung

Tsuneo SUGA

Forschungslaboratorium der Konishiroku Photoindustrie AG, Hino-shi, Sakura-machi 1, Tokio 191

(Eingegangen am 4. März 1974)

Als Fortsetzung früherer Mitteilungen,^{1,2)} in welchen der Autor auf die oxydative Wirkung der Oxydationsprodukte des Hydrochinons bei der Lithentwicklung hinwies, wurde hier der Oxydationseffekt eingehender untersucht und der Mechanismus der Lithentwicklung diskutiert, obwohl einige Arbeiten³⁻⁶⁾ keinen Oxydationseffekt vertreten. Die Lithentwicklung hat eine beträchtliche Induktionsperiode, in der man keine Schwärzung bemerken kann. Durch physikalische Entwicklung, die der chemischen Entwicklung und dem Fixieren nachfolgte, bemerkte man eine sichtbare Schwärzung. Diese Versuchsmethode führte zu folgenden Ergebnissen. Während der Induktionsperiode konnte man das Wachstum von Entwicklungskeimen experimentell finden. Der Oxydationseffekt angesamelter Oxydationsprodukte auf die Entwicklungskeime wurde im Entwicklungsverlauf nach der Induktionsperiode als wirksam betrachtet. Während der Induktionsperiode wurde aber eine Oxydation der Entwicklungskeime durch die diffundierenden Oxydationsprodukte als Saumeffekt beobachtet. Durch die Feststellung des Oxydationseffekts ist die Folgerung über den Mechanismus der Lithentwicklung die gleiche wie in früheren Arbeiten, kann aber ausführlicher beschrieben werden.

Der Lithentwickler ist bekanntlich ein Hydrochinon-Alkali-Entwickler mit einer niedrigen Konzentration von Sulfitionen, bei dessen Behandlung ein Lithfilm einen bildscharfen Litheffekt zeigt. Zum Mechanismus der Lithentwicklung wurden bisher verschiedene Hypothesen²⁾ vorgeschlagen, von denen die auf einer Entwicklungsaktivität der Oxydationsprodukte des Hydrochinons beruhende besonders unterstützt werden kann. In früheren Arbeiten^{1,2)} weist der Autor auf die Wichtigkeit des Oxydationseffekts der Oxydationsprodukte sowie deren Beschleunigungseffekt über den Mechanismus der Lithentwicklung hin. Eine Reihe von gegenteiligen Arbeiten³⁻⁶⁾ die keinen Oxydationseffekt bei der Lithentwicklung mitteilen, sind bis heute erschienen: Zwicky³⁾ fand keine Oxydation des latenten Bildkeimes durch die Phenidon-Hydrochinon-Entwicklung nach der Lithentwicklung. Die Versuche von Okutsu, Sakai und Iwano,^{4,6)} die den Einfluß der diffundierenden Oxydationsprodukte auf eine andere Emulsionsschicht suchten, zeigten keinen Oxydationseffekt. Die elektronenmikroskopischen Beobachtungen von Shiozawa und Sakai⁵⁾ zeigten ebenso keine Oxydation der Entwicklungskeime.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Oxydationseffekt eingehender als früher untersucht, indem der Beschleunigungseffekt berichtet wurde.²⁾ In Zusammenfassung der Ergebnisse wurde eine Hypothese über den Mechanismus der Lithentwicklung diskutiert.

Experimentelles

Emulsion und chemische Entwicklung. Eine Chlorbromsilber-Emulsion, die 30 Mol% AgBr betrug und schwefelsensibilisiert wurde, wurde auf eine Unterlage gegossen. Für die chemische Entwicklung bei 20 °C dienten ein normaler Lithentwickler und dieser Lithentwickler mit Natriumsulfit. Einzelheiten der Materialien und der Versuchsdurchführung wurden in früherer Arbeit²⁾ beschrieben.

Physikalische Entwicklung. Die Probefilme, die zuerst chemisch entwickelt, fixiert und gewässert wurden, wurden dann in der Lüppo-Cramerschen Lösung 60 Sekunden bei 20°C physikalisch entwickelt. Sie enthielt pro Liter 10 g Metol (*N*-Monomethyl-*p*-aminophenolsulfat), 100 g Zitronensäure, 10 g Natriumzitrat und außerdem 10 g Silbernitrat, die kurz vor der Behandlung zugesetzt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Hydrochinonentwicklung hat eine ausgeprägte Induktionsperiode bis zur ersten sichtbaren Silberabscheidung, die in diesem Versuch etwa 45 Sekunden dauerte. Gegenwart von Sulfit verhindert bekanntlich die Bildung der Oxydationsprodukte des Hydrochinons unter Bildung von Hydrochinonsulfonsäure. Die Wirkung des Sulfites auf den Entwicklungsverlauf nach der Induktionsperiode wurde hier untersucht. Abb. 1 schildert den Einfluß der Sulfitkonzentration von 0, 10 und 30 g/l auf die Form der Schwärzungskurven von 60 und 90 Sekunden chemisch entwickelter Probefilme. Durch steigende Sulfitzusätze rückte der Fuß der Schwärzungskurven vor, indem er eine weiche Gradation zeigte. Die Ursache dafür wurde in voriger Arbeit²⁾ auf die oxydative Wirkung der Oxydationsprodukte mit Hilfe von Br⁻- und H⁺-Ionen zurückgeführt.

Innerhalb der Induktionsperiode kann man elektronenmikroskopisch die kleinsten Entwicklungskeime an Körnern beobachten. Pontius *et al.*⁷⁾ fanden elektronenmikroskopisch, daß sich die Entwicklungskeime ungefähr beim Endpunkt der Induktionsperiode in sichtbare fadenförmige Silberteilechen verändern. Von den Ent-

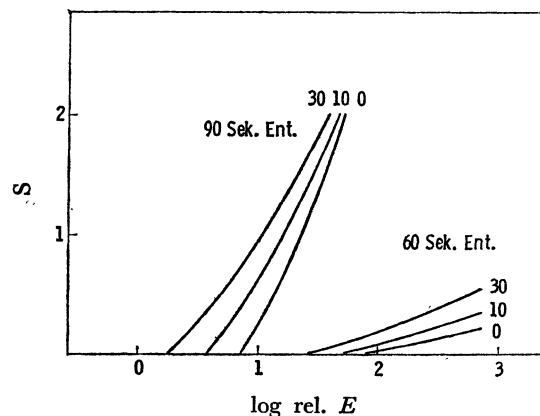


Abb. 1. Einfluß des Sulfites auf Lithentwicklungsvorgang nach der Induktionsperiode. Die Filme wurden 60 und 90 Sekunden bei Anwesenheit von 0, 10 und 30 g Natriumsulfit/l chemisch entwickelt.

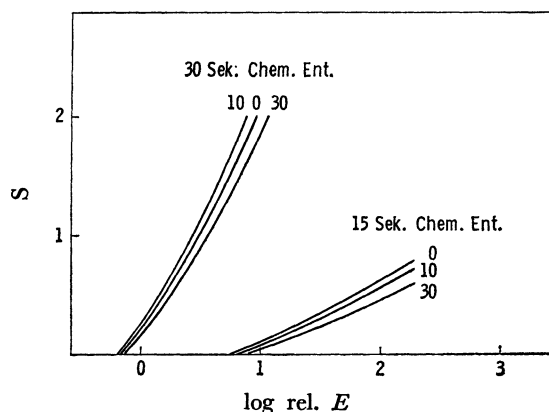
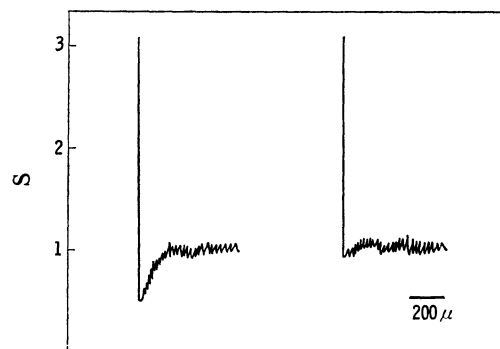


Abb. 2. Schwärzungskurven für physikalische Entwicklung von zuvor 15 und 30 Sekunden chemisch entwickelten Filmen in Entwicklern mit 0, 10 und 30 g Natriumsulfit/l.

wicklungskeimen während der Induktionsperiode nimmt man an, daß sie als physikalische Entwicklungskeime wirken. Nach Vorob'eva und Svirilov⁸⁾ beträgt die minimale Größe der Keime für die physikalische Entwicklung etwa 35 Å. Die Versuche, deren Ergebnisse in Abb. 2 dargestellt sind, wurden folgendermaßen durchgeführt. Die belichteten Filmstreifen wurden kurze Zeit chemisch entwickelt, fixiert und gewässert, wobei man fast keine Schwärzung bemerkte. Hier sollen die Keime von der Lösungsphase umgeben werden. Bei der nachfolgenden physikalischen Entwicklung entstand eine Schwärzung, die sich mit der Lichtmengen Zunahme erhöhte. In dieser Schicht beobachtete man elektronenmikroskopisch die kugelförmigen Silberteilchen. Abb. 2 zeigt Schwärzungskurven der physikalischen Entwicklung von Filmstreifen, die zunächst 15 und 30 Sekunden chemisch entwickelt worden waren. Daraus ist ersichtlich, daß sich mit zunehmender chemischer Entwicklungsdauer die Abscheidungs menge des Silbers bei der physikalischen Entwicklung erhöhte. Diese Tatsache zeigt, daß sich die unsichtbaren Entwicklungskeime während der Induktionsperiode bei der Hydrochinonentwicklung vergrößern. Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, hatte Sulfit einen geringen Einfluß auf das Keimwachstum im Anfangsstadium der Lithentwicklung, während es im Entwicklungsverlauf nach der Induktionsperiode sehr wirksam war. Daher ist anzunehmen, daß sich die Oxydationsprodukte im Entwicklungsverlauf nach der Induktionsperiode wesentlich auf die Keime auswirken. Die Ursache dafür ist vermutlich ein Vorkommen von geringen Mengen an Oxydationsprodukten zu Beginn der Entwicklung oder eine irreversible Reaktion der Oxydationsprodukte mit Gelatine. Dieses Resultat entspricht dem von Charkoudian *et al.*,⁹⁾ die beobachteten, daß keine Spur von Semichinon im Anfangsstadium der Lithentwicklung durch ESR-Messungen vorkam.

An der entwickelten Grenzlinie zwischen schwächer und stärker belichteten Filmflächen bemerkt man eine Schwärzungserniedrigung, wie sie auch als Saumeffekt bezeichnet wird. Im Fall der Lithentwicklung nach der Induktionsperiode wurde schon mitgeteilt,²⁾ daß die Ursache hierfür auf die oxydative Wirkung der aus den stärker belichteten Stellen diffundierenden



Abstand von der Grenze einer Kante

Abb. 3. Saumeffekt von chemischen Entwicklungskeimen während der Induktionsperiode an der scharfen Grenze zweier Flächen verschiedener Belichtung. Die Keime wurden sichtbar durch nachfolgende physikalische Entwicklung.

links: Lithentwickler

rechts: Lithentwickler + 30 g Natriumsulfit/l

Oxydationsprodukte zurückgeführt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde der Saumeffekt im Laufe der Induktionsperiode, in welcher sich die unsichtbaren Entwicklungskeime vergrößern, untersucht. Die nach der früheren Methode²⁾ unterschiedlich belichteten Filmflächen wurden 80 Sekunden chemisch entwickelt, wobei sich eine Schwärzung auf der stärker belichteten Fläche befand, jedoch keine auf der schwächer belichteten. Die Schicht wurde dann physikalisch entwickelt, um eine Schwärzung auf der schwächer belichteten Fläche hervorzubringen. Die mikrodensitometrischen Schwärzungsverteilungen zwischen beiden Flächen sind in Abb. 3 dargestellt. Im Fall der Lithentwicklung ist eine merkliche Schwärzungserniedrigung an der Grenze erkennbar, die sich durch Zusatz von Sulfit erheblich verringerte. Auf Grund dieser Tatsachen kann man folgern, daß im Anfangsstadium der Lithentwicklung die von Stellen hoher Schwärzung herausdiffundierenden Oxydationsprodukte auf die Bildkeime der schwächeren Belichtung oxydativ einwirken, um das Wachstum der Keime bei der Entwicklung zurückzuhalten, oder um die Keime zum Abbau zu führen. Dies entspricht einer Oxydation der Bildkeime, deren Möglichkeit aus Messungen von Redoxpotentialen der latenten Bildkeime und der umliegenden Lösung bereits gedeutet wurde.²⁾ Der exakte Nachweis, ob es sich um eine oxydative Hemmung der Entwicklung oder um einen Abbau von Keimen handelt, ist experimentell schwierig und nicht so bedeutungsvoll für den Mechanismus der Lithentwicklung. Eine vollständige Erklärung der Lithentwicklung ist noch nicht ausreichend, aber eine Hypothese dafür soll mit Hilfe der neuen Ergebnisse ausführlicher als früher wie folgt beschrieben werden. Im Anfangsstadium der Lithentwicklung ist das Wachstum der Entwicklungskeime elektronenmikroskopisch zu beobachten. Die entstandenen Oxydationsprodukte wirken sich währenddessen auf die Keime wenig aus. Im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium während der Induktionsperiode sammeln sich die Oxydationsprodukte bei Abwesenheit von Sulfit an, so daß sie auf die Keime

zuerst oxydativ einwirken, um das Auswachsen zum sichtbaren Silber zu hemmen. Diese oxydative Hemmung im Entwicklungsverlauf nach der Induktionsperiode ist wahrscheinlich an den schwächer belichteten Stellen besonders stark. Die Keime an den stärker belichteten Stellen widerstehen der Oxydation und werden weiter entwickelt, wo eine Menge Oxydationsprodukte entstehen, und diffundieren einigen Abstand zu den benachbarten Körnern, in denen die stärker belichteten Bildkeime durch die Herabsetzung der Ladungsschranke beschleunigend entwickelt werden, und die schwächer belichteten durch die oxydative Hemmung oder durch den oxydativen Abbau hemmend entwickelt werden. Die Lithentwicklung gehört einem komplizierten Entwicklungssystem an, in dem die Oxydationsprodukte gleichzeitig zwei Rollen spielen, d.h. die Entwicklung zu beschleunigen und sie oxydativ zu hemmen, oder die Keime oxydativ abzubauen. Eine einheitliche Deutung, wie man sie bisher angenommen hat, wäre für die Diskussion der Lithentwicklung nicht ausreichend.

Obwohl einige Untersuchungen³⁻⁶⁾ keinen Oxydationseffekt bei der Lithentwicklung bemerken, wurde eine Oxydation der Entwicklungskeime durch Versuch bestätigt, was zur Vorstellung der Lithentwicklung von großer Bedeutung ist. Aus dieser Bestätigung des Oxydationseffekts kommt man auch diesmal mit Berück-

sichtigung der vorigen Ergebnisse der Emulsionseigenschaften²⁾ im Lithentwickler über die Entstehung des Litheffekts folgendermaßen zu derselben Erklärung wie zuvor:^{1,2)} Der Litheffekt ist abhängig von der Entwickelbarkeit der stärker belichteten Bildkeime und von der Oxydierbarkeit der schwächer belichteten. Eine richtige Balance dieser beiden Faktoren ist für einen guten Litheffekt wichtig.

Herrn Prof. Dr. K. Honda von der Universität Tokio möchte ich herzlichst für die Diskussion danken.

Literatur

- 1) T. Suga, *Intn. Congr. Photogr. Sci., Moscow*, C-16 (1970).
- 2) T. Suga, *Dieses Bulletin*, **45**, 3464 (1972).
- 3) H. Zwicky, *Photogr. Korresp.*, **107**, 151 (1971).
- 4) E. Okutsu, T. Sakai, und H. Iwano, *Nippon Shashin Gakkai Kaishi*, **36**, 95 (1973).
- 5) T. Shiozawa und T. Sakai, *ibid.*, **36**, 171 (1973).
- 6) E. Okutsu und H. Iwano, *Soc. Photogr. Sci. Eng., Tokyo Symposium*, A-3 (1973).
- 7) R. B. Pontius, R. G. Willis, und R. J. Newmiller, *Intn. Congr. Photogr. Sci., Moscow*, C-22 (1970).
- 8) T. N. Vorob'eva und V. V. Svirilov, *Zh. Nauch. Prikl. Fotogr. Kinematogr.*, **18**, 55 (1973).
- 9) J. Charkoudian, A. Ames, und A. Hoffman, *Photogr. Sci. Eng.*, **17**, 456 (1973).