

Der Einfluß von Wasserstoffsuperoxyddämpfen auf photographische Emulsionen*

Von
C. Albrecht und H. Müller

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Wien

Mit 9 Abbildungen

(Eingelangt am 10. November 1955)

Die Wirkung von H_2O_2 -Dämpfen auf photographische Emulsionen wird quantitativ untersucht. Es zeigt sich, daß je nach den Versuchsbedingungen Schleierbildung oder Schleierzerstörung eintreten kann. Mit H_2O_2 entschleierte Platten behalten bis zu einem gewissen Grad ihre Lichtempfindlichkeit. Da die Schleierbildung oder Zerstörung wesentlich von der Vorbelichtung der Platte abhängt, kommt es zum Auftreten von Bildumkehrerscheinungen.

Über die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf photographische Emulsionen finden sich in der Literatur einander widersprechende Angaben. Einerseits ist es bekannt, daß H_2O_2 bzw. der Dampf von H_2O_2 -Lösungen in photographischen Emulsionen latente, das heißt erst nach Entwicklung sichtbare Schwärzungen hervorruft; bei intensiver Einwirkung kann es sogar zu einer Zerstörung der Emulsion kommen. Andererseits gibt es Verfahren, verschleierte Kernplatten durch entsprechende Behandlung mit H_2O_2 -Dämpfen zu entschleiern, um sie wieder gebrauchsfähig zu machen^{1, 2, 3}. H_2O_2 ist also offensichtlich in der Lage, in photographischen Schichten fallweise latente Bilder zu erzeugen oder zu zerstören. Unter welchen Umständen die eine oder

* Herrn Prof. Dr. E. Schmid zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ H. Yagoda, Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions. New York. 1949.

² H. Yagoda und N. Kaplan, Physic. Rev. **73**, 634 (1948).

³ P. Schnitzel, Dissertation Univ. Wien (1954).

andere Wirkung auftritt, wurde bisher nicht quantitativ untersucht. Der Grund hierfür wird wohl darin liegen, daß die entschleiernde Wirkung des H_2O_2 nur unter besonderen Versuchsbedingungen auftritt und keineswegs allgemein bekannt ist. Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den sogenannten „Russell-Effekt“^{4, 6, 7} wurde von uns der Einfluß von H_2O_2 -Dämpfen auf photographische Emulsionen eingehender verfolgt. Über das Ergebnis dieser Untersuchung soll im folgenden berichtet werden.

1. Durchführung der Experimente

Die Untersuchungen wurden an Emulsionen vom Typ „Ilford-Q₃“ bzw. „Ilford-Process“ vorgenommen. Die chemische Zusammensetzung der Emulsion ist auf Grund der Angaben der Hersteller in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Elemente	Gramm pro Kubikzentimeter	
	„Q ₃ “	„Process“
Silber	0,88	0,74
Brom	0,63	0,34
Jod	0,042	0,014
Kohlenstoff . . .	0,52	0,55
Wasserstoff . . .	0,083	0,086
Stickstoff	0,18	0,19
Sauerstoff	0,36	0,37

Beim Typ „Q₃“ handelt es sich um eine gelatinearme, silberreiche *Schumann*-Platte, wie sie für spektroskopische und massenspektroskopische Untersuchungen Verwendung findet. Der Typ „Process“ ist eine Schicht mittlerer Gradation für Reproduktionszwecke.

Die Platten wurden in allen Fällen 1 Min. in unverdünntem Entwickler „Ilford ID-19“ bei einer Temperatur von 19° C entwickelt. Die Behandlung mit H_2O_2 wurde — wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt — derart vorgenommen, daß die Platten auf einer entsprechenden Blende lagen, die sich in 3 mm Abstand über der Oberfläche einer H_2O_2 -Lösung bestimmter Konzentration befand. Das Gefäß, welches die Lösung enthielt, war nach außen hin durch Blende und Platte abgeschlossen, so daß sich der der Lösung entsprechende H_2O_2 -Dampfdruck rasch einstellen konnte. Der Betrag der Schwärzung S , die wie üblich definiert ist als

$$S = \log \frac{I_0}{I}$$

(I_0 = auffallende Lichtmenge, I = durchgelassene Lichtmenge), wurde mit

⁴ Als *Russell*-Effekt bezeichnet man die Erscheinung, daß frisch bearbeitete oder frisch aufgedampfte Metalloberflächen, in Kontakt mit photographischen Emulsionen gebracht, in diesen latente Schwärzungen erzeugen. Nach *Russell*⁵ ist diese Wirkung H_2O_2 zuzuschreiben, das sich in feuchter Luft an frischen Metalloberflächen bildet.

⁵ *W. J. Russell*, Proc. Roy. Soc. London **64**, 409 (1899).

⁶ *C. Albrecht* und *H. Müller*, Anz. d. math.-nat. Klasse d. Österr. Akad. d. Wiss. **1953**, 174, Nr. 10.

⁷ *C. Albrecht* und *H. Müller*, Anz. d. math.-nat. Klasse d. Österr. Akad. d. Wiss. **1955**, 93, Nr. 9.

einer Sperrschicht-Photozelle in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer gemessen. Die Bestimmung der Gradation der Emulsionen erfolgte unter Verwendung eines Graukeils.

2. Die Schwärzung als Funktion der H_2O_2 -Konzentration und der Expositionsdauer

Abb. 1 zeigt zwei „ Q_3 “-Platten, die während einer Stunde der Wirkung von H_2O_2 -Dämpfen ausgesetzt waren. Die Schicht *a* lag über

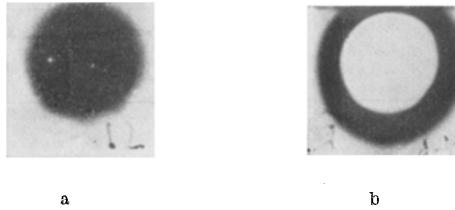


Abb. 1. Wirkung von H_2O_2 -Dämpfen auf Q_3 -Platten: a) 1 Std. über 0,1%iger H_2O_2 -Lösung, b) 1 Std. über 30%iger H_2O_2 -Lösung

einer 0,1%igen H_2O_2 -Lösung, Schicht *b* über Perhydrol (30%). Während, wie ja normalerweise zu erwarten war, die kreisförmige Blendenöffnung im Falle der 0,1%igen Lösung nach der Entwicklung geschwärzt erschien, blieb der Blendenfleck über der 30%igen Lösung völlig weiß.

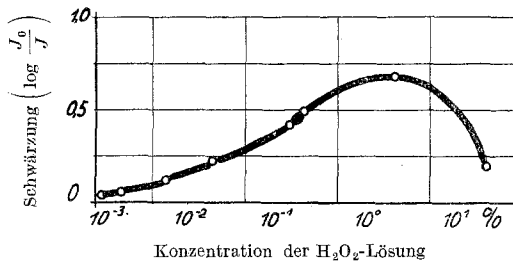


Abb. 2. Von H_2O_2 -Dämpfen auf Q_3 -Platten erzeugte Schwärzungen als Funktion der Konzentration der H_2O_2 -Lösung. (Einwirkungsdauer jeweils $\frac{1}{2}$ Std.)
(Die senkrechten Rasterlinien gehören 5 mm nach rechts verschoben)

Der Schwärzungskreis um das weiße Zentrum rührt davon her, daß in der Schicht — und zum Teil auch zwischen Blende und Platte — H_2O_2 nach außen dringen konnte. Diese Aufnahme ist sehr aufschlußreich. Sie zeigt, daß eine hinreichend starke Einwirkung von H_2O_2 im Endeffekt in der Emulsion keine latente Schwärzung hervorruft, viel geringere H_2O_2 -Konzentrationen jedoch ganz bedeutende Schwärzungseffekte erzeugen können, wie die Existenz des schwarzen Ringes beweist.

Abb. 2 bringt den gleichen Sachverhalt quantitativ zum Ausdruck. Das Diagramm gibt die Abhängigkeit der latenten Schwärzungsdichte von der Konzentration der H_2O_2 -Lösung, in deren gesättigtem Dampf sich die „ Q_3 “-Emulsion während der Exposition befand, an. Die

Expositionsdauer betrug $\frac{1}{2}$ Std. Die Schwärzung steigt zunächst mit zunehmender H_2O_2 -Konzentration an, um bei etwa 1% einen Maximalwert zu erreichen. Eine weitere Steigerung der H_2O_2 -Konzentration führt nunmehr zu einer Abnahme der Schwärzungsdichte. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen waren die von 0,1- und von 30%igen

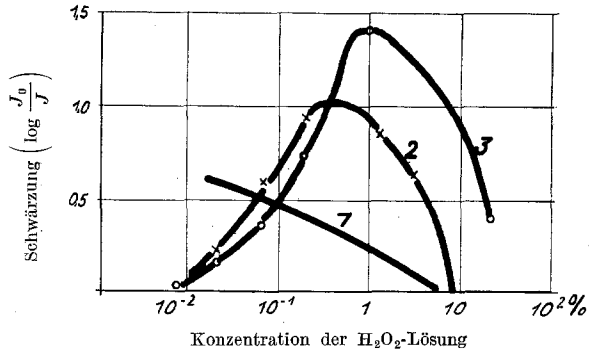


Abb. 3. Von H_2O_2 -Dämpfen auf „Ilford-Process“-Platten erzeugte Schwärzungen als Funktion der Konzentration der H_2O_2 -Lösung bei verschieden langer Einwirkungsdauer 1 $\frac{1}{4}$ Std., 2 1 Std., 3 $\frac{1}{2}$ Std.

Lösungen erzeugten Schwärzungen gleich stark. In Abb. 1b war durch die 30%ige Lösung infolge der doppelt so langen Expositionszeit bereits restlose Entschleierung der Emulsion eingetreten.

Ein qualitativ völlig analoges Verhalten zeigen „Process“-Platten (Abb. 3). Mit zunehmender Expositionsdauer rücken sowohl das Maximum

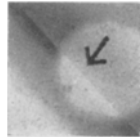


Abb. 4. Tilgung eines latenten Bildes durch H_2O_2 . Das Bild der Spaltblende wurde in dem mit \downarrow bezeichneten Teil mittels Perhydrol dampfes zerstört

der Schwärzungskurven wie auch die Grenzkonzentration für restlose Entschleierung zu immer kleineren Konzentrationswerten. Gleichzeitig nimmt die Schwärzungsdichte des Maximums mit zunehmender Expositionsdauer ab. Die Kurven in beiden Abbildungen sind bei 25°C aufgenommen. Bei 18°C sind die Effekte analog, jedoch weniger stark ausgeprägt.

3. Der Einfluß von H_2O_2 auf latente Schwärzungen

Der Einfluß von H_2O_2 auf photographische Emulsionen besteht also zunächst in der Erzeugung von latenten Schwärzungen, die bei weiterer

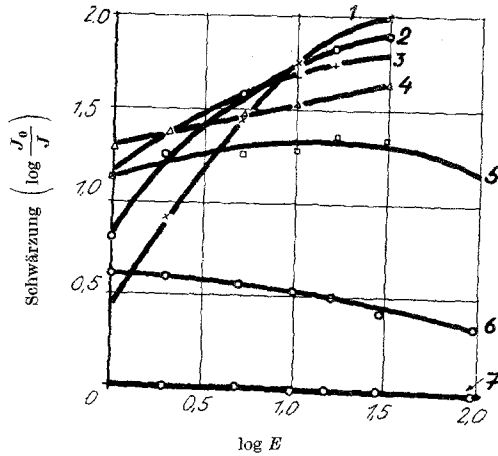


Abb. 5. Wirkung von H₂O₂-Dämpfen auf latente Schwärzungen
 1 Normale Schwärzungskurve ohne Behandlung mit H₂O₂
 2 1 Std. mit gesättigtem Dampf einer 0,08%igen H₂O₂-Lösung behandelt
 3 " " " " " " " " 0,3%igen " "
 4 " " " " " " " " 3,0%igen " "
 5 " " " " " " " " 6,0%igen " "
 6 " " " " " " " " 10,0%igen " "
 7 " " " " " " " " 30,0%igen " "

Behandlung mit H₂O₂ wieder zerstört werden. Es erhebt sich nunmehr die Frage, inwieweit durch Licht erzeugte latente Bilder ebenfalls von H₂O₂ getilgt werden können. Ein einfacher Versuch zeigt, daß eine

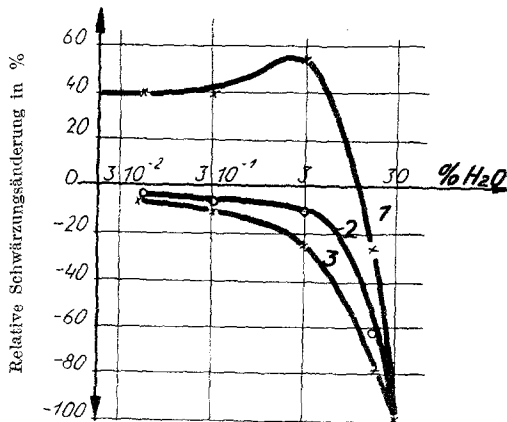


Abb. 6. Relative Schwärzungsänderung als Funktion der H₂O₂-Konzentration
 1 Vorverschleierung entsprechend einer Schwärzung S = 0,8
 2 " " " " " " " " S = 1,7
 3 " " " " " " " " S = 2,0

Tilgung tatsächlich möglich ist (Abb. 4). Hierzu wurde eine „Q₃“-Platte durch eine Spaltblende belichtet und anschließend über Perhydrol gelegt. Nach der Entwicklung zeigte sich, daß jener Teil des Spaltbildes,

der mit H_2O_2 behandelt worden war (in Abb. 4 mit einem Pfeil bezeichnet), hell erscheint. Das latente Bild ist zerstört worden⁸.

Die quantitative Untersuchung des Einflusses von H_2O_2 auf latente Schwärzungen wurde wieder mit der Emulsion „Ilford-Process“ durchgeführt. Die Platten wurden unter Verwendung eines Graukeils definiert vorbelichtet und anschließend eine bestimmte Zeit dem gesättigten Dampf von H_2O_2 -Lösungen verschiedener Konzentration ausgesetzt.

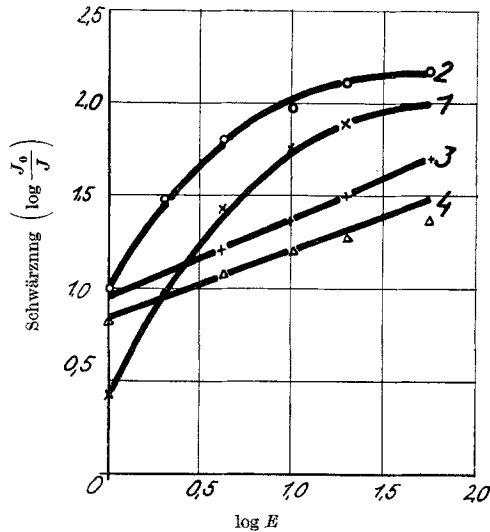


Abb. 7. Einfluß der Lagerzeit zwischen H_2O_2 -Behandlung und Entwicklung auf die Schwärzungsänderung vorbelichteter „Ilford-Process“-Platten

- 1 Schwärzungskurve der unbehandelten Emulsion
- 2 Sofort nach H_2O_2 -Behandlung entwickelt
- 3 3 Std. nach der Behandlung entwickelt
- 4 7 Std. nach der Behandlung entwickelt

Das Ergebnis ist in Abb. 5 dargestellt. In diesem Diagramm ist auf der Abszisse der Logarithmus der Vorbelichtung (E in willkürlichen Einheiten) und auf der Ordinate die nach der H_2O_2 -Behandlung entwickelte Schwärzung aufgetragen. Kurvenparameter ist jeweils die Konzentration der H_2O_2 -Lösung, über der die Platte zur Behandlung lag. Kurve 1 gibt die normale Gradation der Schicht, also die Schwärzungsskala ohne nachfolgende H_2O_2 -Behandlung wieder. Vergleicht man mit Kurve 1 die übrigen Kurven der Abb. 5, so zeigt sich, daß mit zunehmender H_2O_2 -Behandlung die starken Schwärzungen

⁸ Das getilgte Bild hebt sich sogar heller von der Umgebung ab. Der Grund hierfür liegt darin, daß die „Q₃“-Platte keinen Lichthofschutz hat und daher bei der Belichtung in der Umgebung des Strichbildes verschleiert wurde. Wie später gezeigt wird, werden starke Schwärzungen — wenn die Ausbleichung nicht vollständig ist — stärker geschwächt als geringe Schwärzungen, so daß derartige Umkehrerscheinungen auftreten können.

immer mehr unterdrückt werden, hingegen schwache Schwärzungen im allgemeinen eine Verstärkung erfahren. Die Gradation wird mit zunehmender H_2O_2 -Behandlung immer flacher und kehrt sogar ihr Vorzeichen um (Kurve 6). Wird schließlich die H_2O_2 -Einwirkung entsprechend stark, so werden alle Schwärzungen restlos getilgt (Kurve 7).

Das unterschiedliche Verhalten verschieden stark vorbelichteter Partien kommt in Abb. 6 noch übersichtlicher zum Ausdruck. Hier ist die relative Schwärzungsänderung als Funktion der H_2O_2 -Konzentration und der Vorbelichtung bei konstanter Behandlungsdauer eingezeichnet. Während bei geringen Vorbelichtungen je nach der Intensität der H_2O_2 -Einwirkung entweder Verstärkung oder Schwächung der Schwärzung eintritt (Kurve 1 in Abb. 6), findet man bei starker Vorbelichtung ausschließlich Schwächung der latenten Schwärzung durch die H_2O_2 -Behandlung (Kurve 2 und 3 in Abb. 6).

Bei der praktischen Verwendung von H_2O_2 zur Entschleierung von Platten ist zu beachten, daß die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse entscheidend an das Einhalten definierter Arbeitsbedingungen gebunden ist. Wie sich z. B. das Ergebnis unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ändert, wenn man die Zeit zwischen der Behandlung mit H_2O_2 und der Entwicklung der Platte variiert, zeigt Abb. 7. Während unter den gegebenen Bedingungen sofortige Ausentwicklung zu einer Verstärkung des Schleiers führte, trat bei Entwicklung nach 3 Stdn. das Gegenteil, nämlich eine teilweise Tilgung des latenten Bildes ein.

4. Versuche mit entschleierten Emulsionen

Interessant ist das Verhalten der mit H_2O_2 entschleierten Emulsionen hinsichtlich einer neuerlichen Behandlung mit H_2O_2 oder einer Belichtung. Während Platten, die bis zur völligen Schleierfreiheit mit H_2O_2 behandelt worden waren, durch eine weitere Einwirkung von H_2O_2 nicht mehr geschwärzt werden⁹, bleibt ihre Lichtempfindlichkeit bis zu einem gewissen Grad erhalten; gleichzeitig ändert sich die Gradation der Emulsion ein wenig. Abb. 8 ist ein Beispiel dafür. Es handelt sich hier um eine „Ilford-Process“-Platte, die entsprechend einer Schwärzung von $S = 0,9$ vorbelichtet worden war. Im Anschluß daran erfolgte eine 2stünd. Behandlung mit Perhydroidampf, die mehr als hinreichend ist, um völlige Schleierfreiheit zu erzielen. Schließlich wurde die Platte unter Verwendung eines Graukeils belichtet und entwickelt. Man sieht, daß gegenüber der unbehandelten Emulsion die Schwärzungskurve tiefer liegt.

⁹ Eine stärkere Einwirkung von H_2O_2 führt also zu keinem weiteren Maximum in Abb. 3. Hierin unterscheidet sich das Phänomen prinzipiell von der Solarisation, mit der es zweifellos äußerlich manche Ähnlichkeit aufweist.

Die Gradation hat sich nur geringfügig geändert. Der Rückgang der Lichtempfindlichkeit auf rund ein Fünftel ist hingegen beträchtlich.

Schließlich wurde noch untersucht, ob latente Schwärzungen, die durch Licht in mit H_2O_2 entschleierten Schichten erzeugt worden waren,

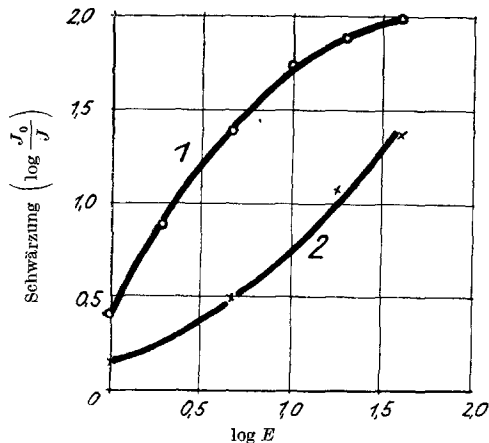


Abb. 8. Einfluß der H_2O_2 -Behandlung auf die Lichtempfindlichkeit der Emulsion „Ilford-Process“

- 1 Schwärzungskurve vor Entschleierung
- 2 Schwärzungskurve nach Entschleierung mit H_2O_2

neuerlich mit H_2O_2 zerstört werden können. Dies ist tatsächlich der Fall, wie Abb. 9 zeigt. Der Versuch bestand darin, daß „Ilford-Process“-Platten zunächst 2 Stdn. dem Dampf von Perhydrol ausgesetzt wurden.

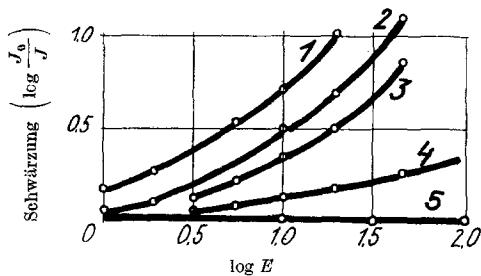


Abb. 9. Wirkung von H_2O_2 auf latente Bilder in bereits durch H_2O_2 entschleierten Schichten

- 1 Schwärzungskurve der entschleierten Schicht
- 2 Schwärzungskurve nach 7 Min. Behandlung des latenten Bildes mit dem Dampf einer 30%igen H_2O_2 -Lösung
- 3 Desgleichen nach 15 Min. Behandlung
- 4 „ „ 30 Min. „
- 5 „ „ 50 Min. „

Darauf erfolgte eine 30 Min. dauernde Spülung in fließendem Wasser, um restliches H_2O_2 aus der Schicht zu entfernen. Nach der Trocknung wurden die Platten unter dem Graukeil belichtet und kamen anschließend verschieden lang neuerlich über Perhydrol zu liegen. Kurve 1 in Abb. 9 gibt als Bezugskurve die Gradation der entschleierten Schicht an. Neuer-

liche Behandlung mit H_2O_2 führt diesmal (im Gegensatz zu Abb. 5) zu einer mit zunehmender H_2O_2 -Einwirkung fortschreitenden Zerstörung der latenten Bilder *aller* Schwärzungsgrade, bis schließlich nach 50 Min. andauernder Einwirkung von H_2O_2 jegliche Schwärzung restlos getilgt ist.

5. Zusammenfassung

Die vorliegenden Untersuchungen zeigten folgende Ergebnisse:

1. Die Wirkung von H_2O_2 -Dämpfen auf photographische Emulsionen ist weitgehend vom Dampfdruck der H_2O_2 -Lösung, der Einwirkungs-dauer und dem Grad der latenten Vorverschleierung abhängig. Unverschleierte oder relativ wenig vorbelichtete Platten werden zunächst mit zunehmender H_2O_2 -Einwirkung immer stärker latent geschwärzt, nach Erreichen eines Maximalwertes nimmt die Schwärzungsdichte jedoch wieder ab. Auf stark vorbelichtete Platten wirkt H_2O_2 ausschließlich schleiervermindernd. Hinreichend intensive Behandlung mit H_2O_2 -Dämpfen führt in beiden Fällen zur völligen Schleierfreiheit der Emulsion. Die Abhängigkeit der durch die H_2O_2 -Behandlung verursachten Schwärzungsänderung von der Vorbelichtung führt bei Platten mit verschieden stark belichteten Partien unter Umständen zum Auftreten von Umkehrerscheinungen.

2. Eine bis zur Erzielung völliger Schleierfreiheit mit H_2O_2 behandelte Emulsion ist gegenüber einer weiteren Einwirkung von H_2O_2 unempfindlich geworden. Trotzdem bleibt eine gewisse, wenn auch merklich verringerte Lichtempfindlichkeit bestehen. Wird in einer derartigen Schicht mit Licht neuerlich ein latentes Bild erzeugt, so kann dieses jedoch wieder von H_2O_2 zerstört werden. Nur treten die in Punkt 1 erwähnten Umkehrerscheinungen jetzt nicht mehr auf, da die relative Ausbleichung von der Vorbelichtung praktisch unabhängig geworden ist.

Die Untersuchungen sind nur so weit durchgeführt worden, als es in Hinblick auf eine andere Arbeit der Autoren notwendig war. Eine befriedigende Deutung des an sich zweifellos sehr komplexen Phänomens kann daher auf Grund der vorliegenden Experimente nicht gegeben werden. Immerhin soll nicht unerwähnt bleiben, daß einen Ansatz zum Verständnis dieser Vorgänge *Lüppo-Cramers* Deutung der Schleierbildung durch Säuren bzw. Oxydationsmittel liefert. Nach *Lüppo-Cramer*¹⁰ ist die Schleierbildung von Säuren und Oxydationsmitteln als eine Vorstufe der Zerstörung der Reduktionsreifungskeime durch Oxydation aufzufassen, bei welcher Bildkeime in Form eines an der Kornoberfläche adsorbierten, leicht reduzierbaren Silbersalzes entstehen sollen. Es ist daher die Schleierbildung durch Oxydationsmittel nur bei ausgereiften

¹⁰ *Lüppo-Cramer*, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, in *Eders Handbuch*. Halle. 1927.

Emulsionen möglich, welche genügend empfindliche Keime besitzen. Durch die Zerstörung dieser Keime sinkt die Empfindlichkeit der Emulsion, während ihre Gradation annähernd erhalten bleibt, da bekanntlich die unempfindlichen Körner im wesentlichen die Gradation der Emulsion beeinflussen.

Die hier zusammengefaßten Ergebnisse werfen auch ein neues Licht auf die von *J. Lauda*¹¹ beschriebenen Fading-Effekte bei Lagerung unentwickelter, mittels α - bzw. Röntgen-Strahlen belichteter Platten. *J. Lauda* stellte fest, daß durch α -Partikeln erzeugte latente Bildspuren in den ersten Stunden nach ihrer Erzeugung an Dichte merklich zunehmen, um nach etwa 6 Stdn. bei einem Wert von 120% der Anfangsdichte ein Maximum zu erreichen, worauf ein Rückgang der Zahl der entwickelbaren Körner erfolgt, so daß nach 15 Stdn. die ursprüngliche Schwärzungsdichte wieder vorhanden ist. Nach rund 30 Tagen erreicht die Schwärzungsdichte einen Sättigungswert, der bei rund 50% des Ausgangswertes liegt.

Da es bekannt ist, daß ionisierende Strahlung in Wasser unter anderem auch H_2O_2 erzeugt¹, liegt eine Deutung dieser Fading-Erscheinung als Wirkung des durch die α -Partikeln in der Emulsion entstandenen H_2O_2 auf der Hand. Man könnte auf Grund vorliegender Arbeit vermuten, daß das in die Körner eindiffundierende H_2O_2 vorübergehend eine Verstärkung der Schwärzungsdichte zur Folge hat, die bei wachsender Anzahl der eindiffundierenden H_2O_2 -Molekel in eine Abnahme übergeht. Ein weiteres Argument für diese Deutung stellt auch die Feststellung *J. Laudas* dar, daß eine Desensibilisierung der Platten mit Pinakryptogelb den anfänglichen Schwärzungsanstieg völlig unterdrückt, da nach Angabe *Lüppo-Cramers*¹⁰ durch Desensibilisierung die verschleiernde Wirkung von H_2O_2 und anderen oxydierenden Substanzen verhindert wird.

¹¹ *J. Lauda*, S. B. Wien. Akad. Wiss., Abt. 2a 145, 707 (1936).