

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen

Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

Jahrgang 1953

München 1954

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Über den Wirkungsmechanismus photographischer Desensibilisatoren

Von G. Joos und F. Kraus in München

Vorgelegt am 9. Januar 1953

Mit 2 Figuren

Unter Desensibilisatoren versteht man Stoffe, deren Zusatz die Empfindlichkeit einer photographischen Emulsion außerordentlich herabsetzt, ohne ein vorher erzeugtes latentes Bild zu zerstören. Durch Baden in einer Lösung von Phenosafranin oder Pinakryptolgelb nach der Belichtung kann man eine Platte soweit unempfindlich machen, daß ihre Entwicklung bei verhältnismäßig hellem Licht erfolgen kann, ohne daß Schleier auftritt. Die folgenden Versuche über die Temperaturabhängigkeit ihrer Wirkung sollen einen Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Desensibilisierung geben.

Bekanntlich geht die Bildung des latenten Bildes in der photographischen Schicht in mehreren Stufen vor sich: 1. Durch Licht werden an Störstellen (z. B. S^{--} -Ionen an Stelle von Br^- -Ionen) des $AgBr$ -Gitters Elektronen ausgelöst, die im Gitter umherirren, bis sie 2. in einer Elektronenfalle, z. B. einer Br^- -Lücke neben einem S^{--} -Ion eingefangen werden. 3. Bildet sich wie in obigem Fall in einer Elektronenfalle eine negative Ladung aus, so tritt eine Wanderung von Ionen (entweder Ag^+ -Ionen oder Br^- -Vacanzen) zu ihr ein, die zu einem kleinen Aggregat von Ag^+ -Ionen und Elektronen führt, das den Keim der Entwicklung darstellt.

Die Frage ist, in welchem Teilprozeß und wie greift der Desensibilisator ein? Einigen Aufschluß darüber kann man von der Temperaturabhängigkeit des Prozesses erwarten. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Platten mit den Desensibilisatoren Pinakryptolgelb, Pinakryptolgrün bzw. Phenosafranin desensibilisiert und nach der Trocknung bei Zimmertemperatur und der Temperatur des flüssigen Sauerstoffes bzw. flüssigen Stickstoffs mit Glühlicht (150 W Glühlampe) und mit Röntgenlicht (Brems-

strahlung etwa $0,5$ bis $0,8 \text{ \AA}$) bestrahlt und entwickelt. Der chemische Einfluß der Desensibilisatoren auf die verwendeten Entwickler konnte zufriedenstellend eliminiert werden durch vor der Entwicklung eingeschaltetes gemeinsames Baden der desensibilisierten Platten mit den vor der Belichtung nicht desensibilisierten Vergleichsplatten in einer Desensibilisatorlösung.

Für das Ergebnis sei ein für Phenosafranin typisches Kurvenbild wiedergegeben (Fig. 1):

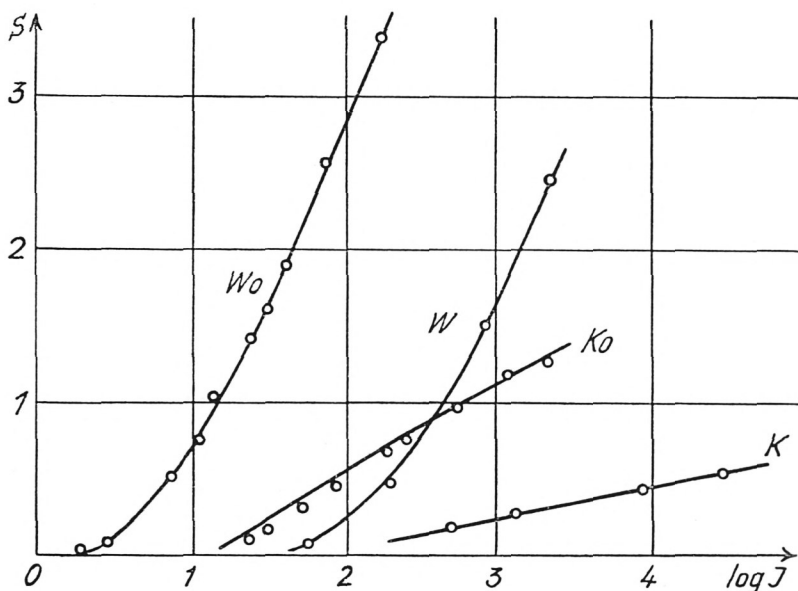


Fig. 1. Schwärzungskurven bei Phenosafranin

Aufgetragen sind in der üblichen Weise die Schwärzungskurven bei Zimmertemperatur ohne (W_0) und mit (W) Desensibilisatoren, dieselben Kurven bei -183° ohne Desensibilisator (K_0) und mit (K).

Sowohl Temperaturerniedrigung als Desensibilisator setzen die Empfindlichkeit herab, der erste Einfluß infolge der Herabsetzung der Ionenwanderung in dem bei tieferen Temperaturen festeren AgBr-Gitter. Die Kurven mit und ohne Desensibilisator laufen in beiden Fällen nahezu parallel, dagegen unterschieden sich Hoch- und Tieftemperaturkurven sehr stark durch die Nei-

gung (Gradation). In anderen Fällen wie Pinakryptolgrün rücken bei tiefer Temperatur die beiden Kurven etwas enger aneinander, d. h. der Desensibilisator verliert bei -183° etwas an Wirkung. Bei verschiedenen Plattensorten und Sensibilisatoren ist dieser Gang nicht immer so ausgeprägt, doch ist die allgemeine Tendenz immer dieselbe. Der Parallelismus der Tieftemperaturkurven fehlt nur bei Pinakryptolgelb (Fig. 2), bei diesem Desensibilisator schneiden sich die Tieftemperaturkurven, so daß bei tiefer Tem-

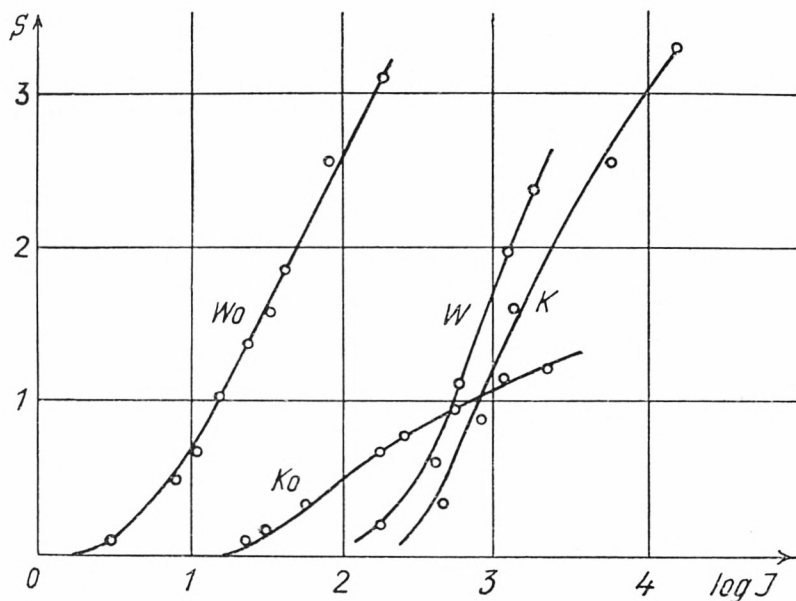


Fig. 2. Schwärzungskurven bei Pinakryptolgelb

peratur oberhalb einer gewissen Intensität der Stoff als Sensibilisator wirkt. Auf diesen Sonderfall wird später zurückgekommen. Bei Röntgenlicht ist der Charakter der Kurven derselbe. Lediglich der Temperatureinfluß ist bekanntermaßen geringer, da bei der Absorption des großen Röntgenlichtquants eine lokale Erwärmung entsteht, die die äußere Kühlung zum Teil aufhebt. Wenn man nun eine Deutung der Meßresultate versucht, so wird man die Frage stellen: Geben diese Kurven einen Hinweis, an welcher Stufe der Bildung des latenten Bildes der Desensibilisator eingreift? Wenn man schematisch alle temperaturabhängigen

Prozesse mit der Ionenwanderung in Verbindung bringt, so könnte man, da die Wirkung des Desensibilisators mit sinkender Temperatur in manchen Fällen etwas nachläßt, daran denken, daß er die Ionenbeweglichkeit behindert. Abgesehen von der inneren Unwahrscheinlichkeit dieser Erklärung spricht dagegen, daß 1. die Abnahme verhältnismäßig gering ist und 2. die Form der Schwärzungskurve bei Zimmertemperatur der der Schwärzungskurve ohne Desensibilisator bei Zimmertemperatur entspricht. Aus diesem Parallelismus ist zu schließen, daß von allen Arten von Körnern ein bestimmter Anteil durch den Desensibilisator unempfindlich gemacht wird. Daß der Desensibilisator die Auslösung von Elektronen verhindert, ist noch unwahrscheinlicher, denn das Licht trifft das einzelne Korn praktisch ungestört durch den wohl monomolekular adsorbierten Desensibilisator. Ferner läßt sich die Desensibilisatorwirkung durch nachträgliches Auswaschen der Platte wieder größtenteils rückgängig machen, was zeigt, daß er nicht etwa die Hauptelektronenspenders, die S^{++} -Ionen, ein für allemal unwirksam macht.

Es bleibt als wahrscheinlichste Erklärung diejenige, daß der Desensibilisator eine Elektronenfalle besonderer Art darstellt. Gerät ein Elektron an das adsorbierte Molekül, so wird es vom Desensibilisator aufgenommen. Dafür spricht auch seine chemische Konstitution: Alle diese Farbstoffe werden leicht zur Leukobase reduziert, d. h. durch Aufnahme eines Elektrons werden sie in eine farblose Verbindung übergeführt, diese wird durch den Luftsauerstoff wieder leicht zurückoxydiert, wobei der Sauerstoff das Elektron mitnimmt. Auf diese Weise kann ein Desensibilisatormolekül mehrmals wirken. So erklärt sich die bei kleinster Konzentration noch bestehende Wirksamkeit, die selbst durch Auswaschen nicht restlos beseitigt werden kann. In der Tat wurde von Blau und Wambacher¹ ein begünstigender Einfluß des Partialdrucks des Luftsauerstoffs auf die Wirkung der Desensibilisatoren festgestellt. Nun versteht man auch die Verminderung der Wirkung mit sinkender Temperatur: Wie alle Reaktionen verläuft diese Wiederherstellung des Desensibilisators bei tiefen Temperaturen viel langsamer, es sind also bei tiefer

¹ M. Blau und H. Wambacher, Z. wiss. Phot. 38, 253 (1935).

Temperatur im Gleichgewicht weniger Elektronenfallen vorhanden. Ganz analoge Vorgänge sind bei der Fluoreszenzlöschung von Farbstoffen durch leicht oxydierbare Phenole beobachtet¹. Ein sehr direkter Nachweis der Richtigkeit dieser Vorstellungen des Desensibilisators als Elektronenfalle besonderer Art gelang W. West und B. K. Carroll², die an photographischen Schichten den entstehenden Photostrom messen konnten, wobei dieser sich als durch Desensibilisatoren praktisch unbeeinflußbar erwies.

Bei Pinakryptolgelb, das bei tiefer Temperatur in gewissen Bereichen als Sensibilisator wirkt, muß angenommen werden, daß hier die Bindung des eingefangenen Elektrons bei tiefer Temperatur so locker ist, daß es bei der Erwärmung der Platte wieder abgegeben wird, so daß das Molekül als ein Vorratsgefäß für Photoelektronen wirkt.

¹ Th. Förster, Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen 1951, S. 221.

² W. West und B. H. Carroll, J. Chem. Phys. 15, 529 (1947).