

# PHOTOGRAPHISCHE ENTWICKLER ZUR ERZIELUNG AUSSERGEWÖHNLICH HOHER KONTRASTE

von

**J. Rzymkowski**

Es werden verschiedene photographische Entwickler sensitometrisch daraufhin untersucht, wie weit sie fähig sind, aussergewöhnlich hohe Kontraste bei der Entwicklung zu liefern. Im Rahmen dieser Studien wird festgestellt, dass gerbende Entwickler auf der Basis des Brenzkatechins in der Lage sind,  $\gamma$ -Werte zu liefern, die über das normale  $\gamma_{\infty}$  bedeutend herausgehen, und geradlinige, durchhangfreie Gradationskurven ergeben.

## Einleitung

Die Schwärzungskurve oder charakteristische Kurve photographischer Schichten drückt bekanntlich den Zusammenhang der Gradation mit der Belichtungszeit, der Entwicklungsdauer und der photographischen Schwärzung aus und hat meistens eine S-förmige Gestalt. Die Verlängerung ihres geraden Stückes schliesst mit der Abszissenachse den Winkel  $\alpha$  ein. Das Neigungsverhältnis im gegebenen Punkte wird durch  $\tan \alpha$  ausgedrückt und nach Hurter und Driffield als  $\gamma$  (= Gamma) bezeichnet. Der Wert für »Gamma« ist u. a. von der Entwicklung abhängig, und kann mittels derselben durch Steigerung der Entwicklungszeit bis zu einem Grenzwert gebracht werden, von wo an »Gamma« nicht mehr wächst, dem  $\gamma_{\infty}$  (= »Gamma unendlich«). H. Socher ermittelte an den wichtigsten Aufnahmematerialien die Werte für Gamma und fand für Reproduktionsmaterial wie photomechanische Platten  $\gamma_{\infty} =$  etwa, 4,0.

Aufgabe vorliegender Studie ist, es zu ermitteln, ob man diesen Grenzwert von  $\gamma_{\infty}=4,0$  nicht überschreiten könne. Gleichzeitig war beabsichtigt, der charakteristischen Kurve eine Form zu erteilen, wie sie die Gerade EF in Figur 1 darstellt.

Im Gegensatz zu der charakteristischen Kurve ABCD entbehrt die Gerade EF des sog. »Fusstückes« AB sowie des Stückes der Solarisation CD. Ausserdem erhebt sich EF von der Abscisse aus ohne jeden Schleier, der in der S-förmigen Kurve bei A vorhanden ist.

Die Gerade EF würde für verschiedene Zwecke der praktischen Photographie vorgezogen werden, so z. B. bei der Herstellung brauchbarer Raster für photomechanische Zwecke, für die Steigerung der Kontraste von Röntgen-Aufnahmen und nicht zuletzt, um bei Tonaufzeichnungen den Störschall vom Nutzschaall trennen zu können. Für Schallaufzeichnungen ist die Gerade EF

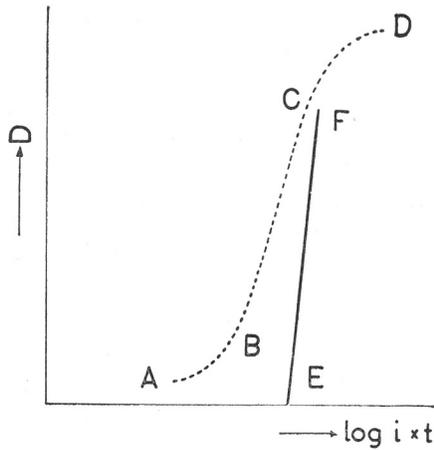


Fig. 1. Schematische Darstellung einer S-förmigen und einer geradlinigen Schwärzungskurve.

nützlicher als die Kurve AD, da der sonst auf dem Kurvenast AB liegende Störschall bei EF nicht mehr vorhanden wäre.

Da es schliesslich erwünscht ist, Gerade der Form EF nicht nur auf unempfindlichen Materialien wie Diapositiv-Emulsionen, sondern auch auf hochempfindlichen Negativmaterialien zu erhalten, wurde die Untersuchung auch auf derartige Schichten ausgedehnt, wie sie in der wissenschaftlichen Photographie, z. B. bei Spektralaufnahmen, gebraucht werden könnten.

Es wurden zunächst die in der Literatur bisher veröffentlichten Entwickler-Rezepte sensitometrisch untersucht, von denen bekannt war, dass sie eine sehr steile Gradation liefern.

Da sie ein  $\gamma > 4$  bei Zimmertemperatur nicht ergaben, wurde versucht, durch Erhöhung der Temperatur dem Ziele näher zu kommen. Dabei wurde im Jahre 1943 in Jena entdeckt, dass gewisse *Brenzkatechin*-Entwickler warm angewandt, in einem *Arbeitsgang* zu charakteristischen Kurven der geradlinigen Form EF führen.

### Experimentelle Hilfsmittel

Zur Ermittlung der Schwärzungskurven wurde das wegen seines raschen und bequemen Arbeitsganges schätzenswerte Verfahren von Goldberg gewählt, wo die lichtempfindliche Schicht unter einem Graukeil, dem Kopierkeil der Konstante 0,5, belichtet und nach der Entwicklung im Goldbergschen Densographen mit dem Messkeil der Konstante 0,5 ausgemessen

wird, Bei der Ausmessung der Plattenstreifen im Densographen kommen nur diejenigen Fehler in Betracht, die durch unsachgemässes Einlegen der Streifen in die Führungsschiene der Apparatur entstehen könnten. Sie wurden deshalb immer an ein und denselben Anschlag angeschoben. Bei dieser Vorsichtsmassregel fallen die Kurven bei einiger Übung sehr gleichmässig aus. Eine unkonstante Belichtung der Keilkopien würde sich in einer Veränderung des Schwellenwertes bemerkbar machen, was aber nie beobachtet wurde.

Das Schneiden der Platten und die sonstigen Manipulationen wurden immer in vollständiger Dunkelheit ausgeführt. Die Belichtung der Keilkopien erfolgte unter konstanten Bedingungen mit Hilfe einer der üblichen Glühlampen; bei den Infrarotplatten wurde eine kleine Glühlampe verwandt, wie sie in Taschenlampen benutzt wird. Sie wurde über einen Transformator aus dem Lichtnetz gespeist.

Abänderungen der Belichtungsanordnung, nämlich die Belichtung der Keilkopien von der Rückseite her, also durch den Schichtträger hindurch, werden bei den Versuchsergebnissen an den betr. Stellen angeführt.

Die Entwicklung der streifenförmigen Keilkopien erfolgte in der Schale, die während der Versuchsdauer möglichst unregelmässig von der Hand bewegt wurde. Die Temperatur des Entwicklers wurde jeweils gemessen und notiert. Die Unterbrechung der Entwicklung erfolgte entweder mit verdünnter Essigsäure oder mit einer 5 %-igen Lösung von Kaliummetabisulfit. Nach dem Wässern wurden die Streifen an der Luft getrocknet.

An den im Densographen erhaltenen Densogrammen wurden die Schleier- und Gamma-Werte ermittelt. Um den Einfluss der Entwickler auf die Empfindlichkeit der untersuchten Emulsionen festzustellen, wurde als Messgrundlage des Schwellenwertes entsprechend den Vorschriften der DIN-Norm die Schwärzung 0,1 über dem Schleier zu Grunde gelegt. Bei den mit den Brenzkatechin-Entwicklern erhaltenen steil ansteigenden geradlinigen und schleierfreien Kurven wurde entsprechend die Schwärzung 0,1 über der »glasklaren« Stelle als Schwelle angenommen.

Alle Versuche wurden auf einheitlichem Material ausgeführt, um die Vergleichbarkeit der Resultate zu garantieren, und zwar wurde als Positiv-Material die Agfa Diapositiv-Platte »Normal« und als Negativ-Emulsion die Agfa Infrarot-Platte 700 »Hart« verwendet. Es wurde angestrebt, von jeder Sorte möglichst nur eine Emulsionsnummer zu verarbeiten.

Die zur Untersuchung herangezogenen bekannten Entwickler waren solche physikalischer und chemischer Art. Von den physi-

kalischen Entwicklern wurde dem nach Mc Quown<sup>1)</sup> der Vorzug gegeben, weil er ohne Verlust an Schwellenempfindlichkeit arbeiten soll.

Aus der Reihe der chemischen Entwickler wurden solche untersucht, wie sie die namhaften Firmen Agfa und Kodak für die Verarbeitung ihrer lichtempfindlichen Produkte in altbewährten Formeln angeben: so die Metol-Hydrochinon-Entwickler Agfa 1 oder 108, Agfa 21, Agfa 100 sowie Kodak D 82, der auch als Maximum-Energie-Entwickler nach Crabtree bekannt ist. Ihm wird nachgesagt, dass er sich für schwache Belichtungen eignet, und dazu dient, um im unteren Teil der Schwärzungskurve möglichst viel herauszuholen<sup>2)</sup>.

Als Vertreter der Ätzalkalischen Hydrochinon-Entwickler wurde für ihn abändernde Reihenversuche die Agfa-Formel »Repro 1« zu Grunde gelegt.

Dass Brenzkatechin in Anwesenheit von Ätznatron und in der Wärme überdurchschnittliche Gamma-Werte ergibt, wurde zufällig festgestellt, als in einem ätzalkalischen Hydrochinon-Entwickler das Hydrochinon durch eine äquimolare Menge an Brenzkatechin ersetzt wurde.

Die Formeln für die genannten Entwickler sind in den Tabellen 1, 2 und 4 aufgeführt.

### Versuchsergebnisse

In den Tabellen 1, 2 und 4 ist der jeweils gewählte Ansatz zu erkennen. Am Kopf der Tabellen ist die Menge der Ent-

---

<sup>1)</sup> Mc Quown, »A method of Physical Development« Brit. J. Phot., 1939, No 4134, 4135, 4136. Seiten 468—470, 483—485, 499—501. Sci. & Ind. Photogr., (2) 10, 309 (1939). Sein Rezept lautet:

Die zu entwickelnde Schicht wird zunächst 20 bis 40 sec. in einer Lösung vorgebadet, die in 100 ccm Wasser 1,2 g KJ und 2,9 g Natriumsulfit, wasserfrei enthält. Die Silbervorratslösung nach Mc Quown wird wie folgt angesetzt: In 70 ccm dest. Wasser von 50°C werden 9,6 g Natriumsulfit wasserfrei pro analysi gelöst und langsam unter gutem Umrühren 13,7 ccm einer Silbernitratlösung 1:10 aus einer Pipette zufließen gelassen. Erst nach Lösung des zuerst entstandenen Niederschlages gibt man 1,4 g feinstgepulvertes Borax hinzu. Die Lösung wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt mit 12,0 g Fixiernatron versetzt, über Nacht stehen gelassen und filtriert.

Zum Entwickeln werden 14,5 ccm dieser Silberlösung mit dest. Wasser ad 60 ccm aufgefüllt und dann 0,2 g festes Amidol darin gelöst, aber erst unmittelbar vor der Entwicklung. Nach Zugabe des Amidols zeigt dieser Entwickler gegen das Universal-Indikator-Papier von Merck ein pH = ca. 7.

<sup>2)</sup> E. Stauder, Die Behandlung photographischer Schichten in Stenger-Stauder, Fortschritte der Photographie. Leipzig 1938, Seite 40.

wicklungssubstanz, ihr Konservierungsmittel, das Alkali, der Gehalt an Bromkalium und ev. weiterer Zusätze vermerkt. In den Spalten dieser Tabellen findet man die Grammzahlen, wie sie in einem Liter der gebrauchsfertigen Entwickler enthalten sind.

In den übrigen Tabellen sind die bei den sensitometrischen Untersuchungen erhaltenen Versuchsergebnisse verzeichnet. In den einzelnen Kolonnen dieser Tabellen ist die Temperatur des Entwicklers in Graden Celsius vermerkt, die Entwicklungszeit, das

a) Metol-Hydrochinon-Entwickler

Tabelle 1  
Metol-Hydrochinon-Entwickler

Lfd. No.	Name	g Metol	g Hydrochinon	Konservierungsmittel	Alkali	g KBr	Sonstiger Zusatz	Bemerkung
1	Agfa 100	1	3	13 g Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	26 g Soda	1	—	1)
2	Agfa 21, 1:1	0,45	3,3	13 g „ 2,4 g K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16 g „	0,45	—	2)
3	Universal, 1:1	2,5	3,5	25 g Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	50 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,25	—	3)
4	Agfa 1(=108)	5	6	40 g „	40 g „	2	—	4)
5	Kodak D 82	14	14	53 g „	8,8 g NaOH	8,8	50 cm <sup>3</sup> Alkohol	5)

Versuche auf Agfa Diapositiv Platten Normal						
Name	t <sub>0</sub>	Entw. Zeit	Gamma	Schwelle	Schleier	Bemerkungen:
Agfa 100	19	4'	2,6	2,0	0,00	
Agfa 21, 1:1	19	5'	2,6	2,1	0,07	
Universal, 1:1	18	5'	3,3	1,9	0,1	6)
„ „	18	5'	3,3	1,8	0,15	7)
Agfa 1	18	3'	2,6	2,0	0,06	
„	18	4'	3,0	1,9	0,1	= γ <sub>∞</sub>
„	18	5'	3,7	1,9	0,1	
„	18	10'	3,7	1,9	0,38	
Kodak D 82	20	5'	4,0	1,9	0,1	
„	20	15'	4,0	1,8	0,2	

1) Papier-Entwickler. 2) Kino-Positiv-Entwickler. 3) s. Meidinger. Theorie fotogr. Prozesse, Seite 197. 4) Kino-Negativ-Entwickler. 5) Maximum-Energie Entwickler, pH-10,3, Potential = -0,420. V. Bei allen Entwicklern wird wasserfreies Natriumsulfit zum Ansatz verwendet. 6) Platte von vorn belichtet. 7) Platte von hinten belichtet.

mit dem Entwickler erzielte optimale Gamma, die dabei erreichte Schwelle sowie der bei dieser Entwicklungszeit aufgetretene Schleier.

Man erkennt deutlich die Abhängigkeit von Gamma, des Schleiers und der Schwelle von der jeweiligen Zusammensetzung und der Temperatur der Entwickler.

### A. Untersuchungen an Diapositiv-Emulsionen

Es wurden Agfa-Diapositiv-Platten »Normal« hauptsächlich der Emulsionsnummer 73053 untersucht.

In der Tabelle 1 sind die Ansätze entsprechend ihrem Gehalt an Metol bzw. Hydrochinon geordnet. Man sieht, dass mit zunehmender Konzentration der Entwicklersubstanzen Gamma unendlich zunimmt. Während es bei Agfa 100 und Agfa 21, 1:1 verdünnt, den Wert 2,6 aufweist, steigt es bei Agfa 1 auf den Wert 3,7 an. Wie die Untersuchung mit dem Universal-Entwickler 1:1 zeigt, bleibt es übrigens gleichgültig, ob man die Agfa-Diapositiv-platte von vorn oder von der Rückseite her belichtet. Die Gammawerte sind dieselben, nur bei der Schwelle und im Schleier ergeben sich geringe Differenzen, die zudem innerhalb der Versuchsfehler liegen dürften (Platte von vorn belichtet: Schwelle 1,9 und Schleier 0,1; Platte von hinten belichtet: Schwelle 1,8 und Schleier 0,15). Der Ätznatron enthaltende Ansatz Kodak D 82 holt wohl das Optimum an Schwelle heraus, und erreicht mit 4,0 einen etwas höheren Gammawert als Agfa 1.

T a b e l l e 2

#### Ätzalkalische Hydrochinon-Entwickler

Entwickler Ansatz	g Hydrochinon	Konservierungsmittel	Alkali	g KBr	g Bel-laton	Bemerkungen
1	5	5 g $K_2S_2O_5$	10gKOH	1	—	Agfa Re p r o No. 1 Äquimolar Ansatz 2 Tab. 4
2	12	—	30gNaOH	12	—	
3	23	23 g $NaHSO_3$	25 g „	23	2	
4	23	23 g „	36 g „	—	1	
5	23	23 g „	36 g „	—	10	
6	23	23 g „	50 g „	—	1	

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Metol-Hydrochinon-Entwickler auf den untersuchten Dia-Platten keinen höheren Gammawert als 4 ergeben und eine Schwelle von 1,8 bis 1,9 bei der gewählten Versuchseinrichtung erreichen.

Die Densographen-Diagramme zeigten, dass alle untersuchten Metol-Hydrochinon-Entwickler charakteristische Kurven mit typischer S-Form ergeben.

#### b) Ätzalkalische Hydrochinon-Entwickler

Tabelle 3  
Versuche mit ätzalkalischen Hydrochinon-Entwicklern

Lfd. No.	Ansatz d. Entwicklers	$t^0$	Entw. Zeit	Gamma	Schwelle	Schleier	Bemerkungen
1	1	20	15'	4,0	2,0	0,3	
2	2	22—21	6'	2,8	2,1	0,45	Silber an der Schwelle olivfarben; vergl. dazu Ansatz 2 in Tabelle 5
3	3	21	8'	4,7		0,05	
4	4	22—21	6'	4,7	2,1	0,2	
5	4	21	6'	4,3	2,15	0,2	
6	4	21,5	6'	3,7	2,2	0,35	
7	5	21	6'	4,0	2,3	0,4	
8	6	21—19,5	8'	4,7	1,9	0,45	

Bei weiteren Versuchen zeigte es sich, dass Gamma durchschnittlich bei 4,3 bis 4,7 lag.

Da die Formel »Agfa Repro 1«, ein Ätzalkali-haltiger Hydrochinon-Entwickler (Ansatz 1 der Tabelle 2), kein höheres Gamma ergibt als die Kodak Formel D 82, nämlich 4,0 wurde dem Hydrochinon-Entwickler eine höhere Konzentration seiner Bestandteile erteilt (Ansätze 3—6). Ein sulfitfreier Ansatz, wie ihn No. 2 darstellt, führt zu niedrigen Gammawerten, das Silber an der Schwelle der Prüflinge ist von olivgrünem Aussehen.

Bei den Ansätzen 3—6 wurde fernerhin versucht, den hohen Schleier, den ätzalkalische Hydrochinon-Lösungen immer geben, durch Zusatz eines anderen schleierwidrigen Mittels zu vermin-

dern. Es ist dies das sog. »Bellaton«, ein wasserlösliches Pulver, das die Firma S a g e r & G o s s l e r, Heidelberg in den Handel bringt und das im wesentlichen aus Nitrobenzimidazol besteht. Dieses allein angewandt, vermindert aber den Schleier nicht wesentlich, setzt aber die Schwellenempfindlichkeit herab. Nur in Verbindung mit reichlichen Mengen Bromkalium (Ansatz 3) ist Bellaton im Stande, den Schleier bis auf den geringen Wert von 0,05 herabzudrücken.

Die mit Bellaton versetzten Entwickler ergeben aber immerhin Gamma-Werte von durchschnittlich 4,3. Weitere Versuche mit noch anders zusammengesetzten ätzalkalischen Entwicklern führten zu Werten, die höchstens bei 4,3 bis 4,7 liegen. Sie übertreffen die Gamma-werte, wie sie die Tabelle 1 bei den Lösungen von Metol-Hydrochinon aufführt.

Auch die mit ätzalkalischen Hydrochinon-Entwicklern erhaltenen Schwärzungskurven weisen eine ausgeprägte S-förmige Gestalt auf.

#### c) Ätzalkalische Brenzkatechin-Entwickler

Wie schon erwähnt, hatte der Ersatz des Hydrochinons im sulfittfreien Hydrochinon-Entwickler des Ansatzes 2 der Tabelle 2 durch die gleiche Menge Brenzkatechin, bei einer Temperatur über 22° Celsius zu einem Entwickler geführt, der ausssergewöhnlich hohe Kontraste lieferte.

Auffällig war dabei, dass die Probestreifen an den unbelichteten Stellen völlig schleierfrei waren. Bei näherem Zusehen stellte es sich heraus, dass sie an diesen Stellen von Gelatine frei waren. In dem warmen Brenzkatechin-Entwickler hatte sich also während des Hervorrufens die Gelatine an den nichtbelichteten Stellen vom Glase gelöst, wogegen die belichteten Stellen durch den Oxydationsprozess während der Entwicklung gehärtet bzw. gegerbt waren. An den unbelichteten Stellen verblieb das reine Glas.

K o p p m a n n<sup>3)</sup> hatte im Jahre 1916 festgestellt, dass sulfittfreie Brenzkatechin Pottasche-Entwickler eine sofortige Gerbung der Gelatine an den Stellen bewirken, an welchen das Halogensilber reduziert wird, ohne die Löslichkeit der Gelatine an den unbelichteten Stellen im geringsten zu beeinflussen. Diese können dann leicht durch Behandeln mit warmen Wasser entfernt werden. Beim J o s - P e - Drei-Farbenverfahren werden die auf diese Weise erhaltenen Quellreliefs mit Teerfarbstoffen eingefärbt und

---

<sup>3)</sup> K o p p m a n n, DRP. 309 358 und Zusatzpatente.

diese dann durch Aufquetschen auf gelatinisiertes Papierübertragen.

Auch M u d r o v č i ć<sup>4)</sup> in Sušak hatte im Jahre 1927 gezeigt, dass man die mit Brenzkatechin erhaltenen Quellreliefs zur Ausbildung eines farbenphotographischen Verfahrens heranziehen kann.

Es war aber bisher noch nicht bekannt, dass ein gerbender Brenzkatechin-Entwickler extrem hohe Gamma-Werte gibt. Da er bei einer Temperatur  $> 22^{\circ}$  angewandt wird und einen solchen Gehalt an Ätznatron aufweist, dass er Gelatine leicht löst, kann er in einem Arbeitsgang wirken, sodass sich eine nachträgliche Behandlung mit heissem Wasser meist erübrigt. Doch ist es zweckmässig, die lichtempfindliche Schicht, wenn sie nicht dünn gegossen ist, durch den Schichtträger zu belichten, um sicher zu gehen, dass das Gerbungsbild auf dem Glase haftet. Diese Art der Belichtung ist in der 2. Kolumne der Tabelle 5 vermerkt.

Tabelle 4  
Sulfittfreie ätzalkalische Brenzkatechin-Entwickler

Entwickler Ansatz	g Brenzkatechin	g NaOH	g KBr	Bemerkungen
1	12	10	12	Äquimolar Ansatz 2 Tabelle 2
2	12	30	12	
3	12	60	12	
4	12	60	25	
5	25	30	12	
6	25	60	12	

Tabelle 4 enthält die zu den Untersuchungen benutzten Ansätze. Sie zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Brenzkatechin und Ätznatron aus. Ist letzterer wie bei Ansatz 1 gering, so ist selbst bei  $22,5^{\circ}$  Gamma niedrig. Wird beim Ansatz 2 die Temperatur von  $22^{\circ}$  beim Entwickeln nicht überschritten, so bleibt der Gamma-wert niedrig (Lfde. No. 2 und 3 der Tabelle 5). Auch wenn die Entwicklungszeit zu kurz gewählt wird, bekommt man keine genügende Steigerung der Kontraste (Lfde. No. 5a), erst bei Ausdehnung der Entwicklungszeit auf 6 Minuten (Lfde No. 5b) schnellst Gamma auf 7,1.

Das Optimum liegt für den Ansatz 2 bei einer Temperatur von  $23^{\circ}$  Grad und einer Entwicklungszeit von 5—6 Minuten, aber

<sup>4)</sup> Dr. Mate Mudrovčić, O dobivanju relijeva želatine i o prikladnim bojama za tisak, Arhiv za kemiju i farmaciju, 1, 213 (1927).

nur dann, wenn man unmittelbar nach der Entwicklung die Platte durch ein Bad von 5 %-iger Kaliummetabisulfatlösung klärt (Lfde. No 7 der Tabelle 5). Dadurch erhält man die ausser gewöhnlich hohen Gamma-Werte  $> 10$ .

**Tabelle 5**  
Versuche mit gerbenden Brenzkatechin-Entwicklern

Lfde. No.	Art d. Belichtung	Ansatz des Entwicklers	t°	Entwick-Zeit	Gamma	Schwelle	Schleier	Bemerkungen
1		1	22,5	8'	2,8		0,00	
2	von hinten	2	18,5	8'	5,1	2,2	0,025	
3		"	19	8'	4,7	1,8	0,7	
4a		"	23	6'	8,1	2,2	0,25	
4b		"	22,5	12'	8,1	2,15	0,05	
5a	von hinten	"	22,5	2'	3,1	2,0	0,2	
5b	" "	"	22	8'	7,1	2,05	0,1	
6	" "	"	23	12'	7,1	1,9	0,1	
7	" "	"	23	6'	11,4	2,25	0,1	*)
8	" "	3	20	6'	4,3	2,0	0,00	
9	" "	"	23	4'	8,1	2,3	0,00	
10	" "	4	23	8'	5,7	2,3	0,00	
11	von hinten	5	23	8'	5,1		0,05	
12	" "	6	22,5	8'	7,1	2,0	0,00	

Bei Ansatz 3 erhält man bei 20° nur ein Gamma von 4,3; erhöht man die Temperatur auf 23°, so resultiert 8,1; allerdings bewirkt der gegenüber Ansatz 2 erhöhte Gehalt an NaOH einen Rückgang der Schwelle. Die Erhöhung des Gehaltes an Bromkalium in Ansatz 4 (von 12g/l auf 25 g/l) gibt keine Steigerung der Kontraste, im Gegenteil eher eine Verschlechterung. Dasselbe gilt für die Erhöhung des Gehaltes an Brenzkatechins in den Ansätzen 5 und 6. Man kann mithin feststellen, dass der Ansatz 2 etwa das Optimum an den drei Bestandteilen des Entwicklers enthält.

Dieser Entwickler, im folgenden kurz Brenzkatechin — NaOH-23° genannt, führt zu geradlinigen charakteristischen Kurven ohne jeden gekrümmten Fussteil. Sie entbehren des Durchhanges, steigen also ohne jeden Übergang von der Abscisse aus sehr steil an. Der Verlust an Schwelle ist nicht gross, wie ein Vergleich der Tabellen 1 und 5 ergibt (Schwelle bei den

\*) Probestreifen wurden nach dem Entwickeln mit Kaliummetabisulfat geklärt.

Metol-Hydrochinon-Entwicklern: ca. 1,9, bei Brenzkatechin-NaOH-23° : ca. 2,1).

Da Brenzkatechin-NaOH-23° durch Sulfit nicht konserviert werden kann, ergibt sich bei seinem Gebrauch eine vom üblichen abweichende Arbeitsweise, die hier kurz skizziert werden soll. Auch ist die Benutzung eines Thermostaten unerlässlich.

#### Gebrauchsvorschrift für Brenzkatechin-NaOH-23°

Vorerst sei bemerkt, dass er sich nicht für jede photographische Schicht eignet. Er lässt sich zum Beispiel nicht bei solchen Platten anwenden, die eine Lichthofschutzschicht aufweisen, oder eine gehärtete Gelatineschicht besitzen, die sich manchmal zwischen dem Glas und der eigentlichen lichtempfindlichen Emulsion befindet. Man muss sich also erst durch einige Vorversuche davon überzeugen, ob sich die in Aussicht genommene Emulsion für diesen neuen Brenzkatechin-Entwickler eignet. Hat man ein brauchbares Fabrikat gefunden, so kann noch der Fall eintreten, dass die eine Emulsions-Nummer desselben tauglich ist, eine zweite aber nicht. Bei den orientierenden Versuchen darf nicht vergessen werden, von der Rückseite her zu belichten. Nur bei sehr dünn gegossenen Emulsionen kann ev. eine kräftige Belichtung von vorn zum Ziele führen.

In einem geräumigen Thermostaten bringt man folgende Lösungen auf eine Temperatur von 23° Celsius:

- A) In einem mehr als 1000 ccm fassenden Gefäß:
  - 500 ccm Wasser
  - 12 g Brenzkatechin
- B) 120 ccm Wasser
  - 12 g Bromkalium
- C) 300 ccm Wasser
  - 30 g Ätznatron
- D) 1000 ccm Wasser
  - 50 g Kaliummetabisulfit.

Nachdem diese Lösungen die Temperatur von 23° angenommen haben, giesst man B in A und hierauf C zu dem Gemisch von (A plus B), wobei man gut mit einem Thermometer umrührt. Man ergänzt das bis zu einem Liter fehlende Volumen mit dest. Wasser von 23°. Hierauf kontrolliert man mit dem Thermometer, ob der Entwickler, welcher kurz nach der Mischung erst grün und dann braun geworden ist, die Temperatur von 23° angenommen hat und beginnt *unverzüglich* (kritisch!) mit der Entwicklung.

Die Entwicklung dauert 5 Minuten. Dann werden die Platten in Lösung D übergeführt, worin sie 1 Minute ebenfalls unter Bewegungen derselben verbleiben, worauf sie anschliessend 10 Minuten in einem gewöhnlichen sauren Fixierbad belassen werden, das wenigstens 18 bis 20° warm sein soll.

Nach dem Fixieren sehen die Platten bei gut löslicher Gelatine meist klar aus, bei weniger gut löslicher Gelatine aber verschleiert. In diesem Falle soll man eine anschliessende Warmwasserbehandlung nicht unterlassen, da der Schleier an der Oberfläche der Gelatine sitzt und sich in warmen Wasser weglöst. Es wird jede Platte einzeln mit warmen Wasser von 40° bis 45° behandelt. Dies kann bei Kunst- oder Tageslicht erfolgen, doch ist dies nur bei wenig geeigneten Gelatinen nötig.

Schliesslich spült man jede Platte auf beiden Seiten mit Leitungswasser und dann mit dest. Wasser ab und stellt sie zum Trocknen.

## B. Untersuchungen an Negativ-Emulsionen

Tabelle 6

Versuche mit Agfa Infrarot Platten 700 hart

Lfd. No.	Emuls. No.	Name des Entwicklers	Sein Ansatz		Art der Belichtung	t°	Entw. Zeit	Gamma	Schwelle	Schleier	Bemerkungen		
			Tab.	No.									
1		Mc Quown	—	—	v <sup>4)</sup>	20	4h	6,3	2,2	0,65	1)		
2		Agfa 1	}	}	v	19	5'	3,3	1,9	0,18			
3	3397	"			1	2	v	19	15'	3,1		2,05	0,25
4	3425	"					h	19	15'	3,3		1,8	0,45
5	3362	Kodak D 82			}	}	v	18,5	8'	3,3		1,8	0,22
6	"	"	v	20			5'	3,5	1,8	0,2			
7	"	Hydrochinon	2	1			v	18,5	10'	3,1		2,1	0,25
8	"	"	2	1	v	17	15'	3,5	2,2	0,18			
9	3397	Brenzkatechin	}	}	h	25—23	8'	7,1	2,1	0,0	2)		
10	3425	"			h	8'	8,1	2,2	0,0				
11	3397	"			h	26	5'	9,5	2,1	0,0			
12	3425	"			h	"	5'	9,5	2,1	0,0			
13	3397	"			h	23	5'	14,3	1,95	0,0			
14	3397	"			3	h	23,5—22	8'	14,3	2,5	0,0	3)	
15	3397	"			6	h	24—22,5	8'	11,4	2,5	0,0	3)	

1) Entwickler wurde jede Stunde erneuert

2) Standentwicklung im Thermostaten

3) Verlust an Schwelle

4) In dieser Spalte bedeutet: v von vorn belichtet, h von der Glasseite her belichtet.

Um festzustellen, ob der gerbende Brenzkatechin-Entwickler auch für hochempfindliche Aufnahmematerialien anwendbar ist, wurden die Untersuchungen noch mit Agfa-Infrarotplatten 700 hart, meistens mit der Emulsions-Nummer 3425 durchgeführt. Dieses Fabrikat hat keinen Lichthofschutz, so dass einer Belichtung durch die Glasseite nichts im Wege stand.

In Tabelle 6 sind die Versuche mit den verschiedenen Entwicklern für diese Negativ-Emulsion zusammengestellt. Die Ergebnisse unterscheiden sich nicht wesentlich von den bei den Diapositiv-Emulsionen erhaltenen.

Der physikalische Mc Quown-Entwickler (Laufende No. 1 und Fussnote 1 auf Seite 3) führt ebenso wie bei Diaplatten, wo er nicht besonders aufgeführt wurde, in der sehr langen Zeit von 4 Stunden, wobei jede Stunde der Entwickler völlig erneuert werden musste, zu einem  $\Gamma = 6,3$ . Die erreichte Schwelle von 2,2 wäre tragbar gewesen, der Schleier von 0,65 aber nicht.

Agfa 1 gibt eine Schwelle von ca. 1,9 und ein  $\Gamma$  von 3,3. Auch hier zeigt die lfd. No. 3 und 4, dass eine Belichtung, einmal von vorn, das andre Mal durch das Glas hindurch die interessierenden Werte nicht wesentlich beeinflusst. D 82 liefert eine Schwelle von 1,8 bei einem  $\Gamma$  von 3,3—3,5. Der ätzalkalische Hydrochinon-Entwickler (lfd. No. 7 und 8) dagegen die Schwelle 2,1—2,2 bei einem  $\Gamma$  von ca. 3,3.

Alle drei Entwickler übertrifft Brenzkatechin-NaOH-23°. Er arbeitet völlig schleierfrei. Seine Schwelle liegt durchschnittlich bei 2,1 und sein  $\Gamma$  ist  $> 7$ , ja erreicht in lfd. No. 13 den extremen Wert 14,3.

Die Versuche der lfd. No. 11 und 12 wurden im Thermostaten als eine Art Standentwicklung, aber bei einer noch höheren Temperatur, nämlich bei 26° ausgeführt.

Die Ansätze 3 und 6 für lfd. No. 14 bzw. 15 weisen einen erhöhten Gehalt an Ätznatron auf (60g NaOH)/l statt 30 g NaOH/l), ergeben aus diesem Grunde ein  $\Gamma$  von 11,4 bzw. 14,3, der hohe Gehalt an Ätznatron verringert infolge seiner lösenden Wirkung auf die Gelatine die Schwellenempfindlichkeit, die Schwelle geht von 2,1 auf 2,5 zurück.

Beim Brenzkatechin-NaOH-23° liegt die Schwelle mit 2,1 um 0,3 Einheiten niedriger als bei D 82, aber gleich mit dem physikalischen Entwickler nach Mc Quown und dem chemischen Entwickler »Agfa Repro 1«. Er übertrifft, wie gesagt alle an Schleierfreiheit und Steilheit der Gradation.

Figur 2 zeigt ein Densogramm, in welchem eine Schwärzungskurve von Brenzkatechin-NaOH-23° (6 Minuten) neben eine

solche von Agfa 1 bei 18° (5 Min.) gestellt ist. Platte: Agfa Infrarot 700 hart.

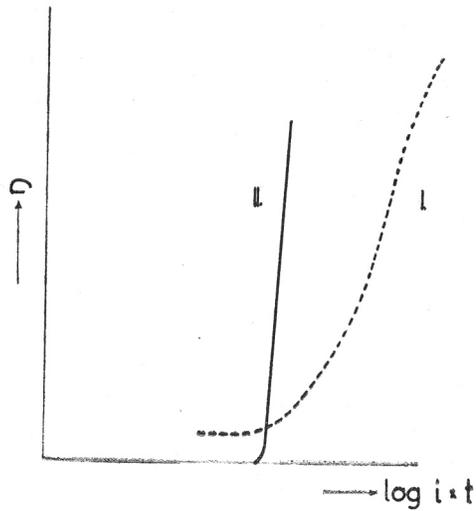


Fig. 2. Densitograph-Diagramm: Abscisse:  $\log i \times t$ , Ordinate: Dichte. Kurve I: Gradationskurve eines Metol-Hydrochinon-Entwicklers (Agfa I) bei  $\gamma_{\infty}$  (5 Min. Entwicklungszeit bei 18°) — Kurve II: Gradationskurve eines Brenzkatechin-Ätznatron-Entwicklers nach R z y m k o w s k i bei  $\gamma_{\infty}$  (6 Min. bei 23°) — Platte: Agfa Infrarotplatte 700 hart Em. No. 3397.

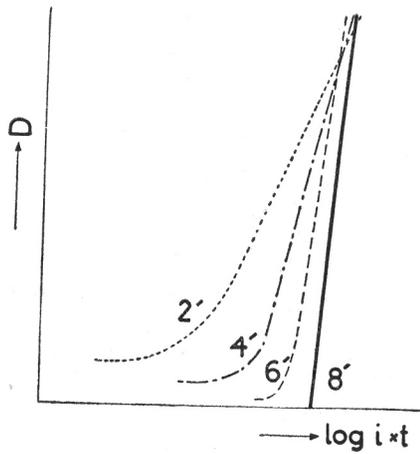


Fig. 3. Schematische Darstellung des rückwärtigen Laufes der Gradationskurven bei der Entwicklung von Agfa-Diapositiv-Platten mit einem gerbenden Brenzkatechin-Entwickler mit 60 g NaOH/l bei 23° bei 2, 4, 6 und 8 Minuten Entwicklungszeit.

Figur 3 zeigt schematisch den Verlauf der Schwärzungskurven von Agfa-Diapositiv-Platten, welche mit dem Ansatz 6 der Tabelle 4 bei verschiedenen Entwicklungszeiten erhalten wurden. Dieser Ansatz hat 60 g NaOH/l statt 30 g NaOH/l. Entgegen dem gewöhnlichen Habitus charakteristischer Kurven (vergl. dazu den Entwickler Agfa I in Tabelle 1), bei denen sich die Kurven in Abhängigkeit von der Entwicklungszeit immer mehr nach links verschieben und die Schwellenempfindlichkeit immer mehr zunimmt, wandern beim Entwickeln mit Brenzkatechin und überhöhten NaOH-Gehalt die Kurven von links nach rechts, der Schleier und die Schwelle nimmt mit steigender Entwicklungszeit ab.

### C. Theoretische Überlegungen

Auf Grund der Versuche könnte man die Wirkungsweise des Entwicklers: Brenzkatechin-Na-OH-23° nach J. R z y m k o w s k i etwa wie folgt erklären:

Wie bei jeder Entwicklung bildet sich zu Beginn eine geneigte charakteristische Kurve in S-förmiger Gestalt, also auch mit gekrümmten Fussteil. Gleichzeitig tritt eine Gerbung der entwickelten Silberpartikelchen umgebenden Gelatine durch die Oxydationsprodukte des Brenzkatechins proportional dem Lichteindruck ein. Die Gerbung im Fusstück ist also geringer als an höher gedeckten Stellen. Die 23° warme, an NaOH 3%-ige Entwicklerlösung löst aber im weiteren Verlauf der Entwicklung nicht nur die unbelichteten Stellen auf, sondern auch die kaum oder nur schwach gegerbten des Durchhanges. Auf diese Weise verliert die Kurve ihren Fuss. Die durch Gerbung hervorgerufene Kurve ist aller Wahrscheinlichkeit nach geradlinig, wie es auch bei anderen Kolloid-Gerbungs-Verfahren beobachtet wurde. Bei diesen hat die charakteristische Kurve einen ausgeprägt geradlinigen Verlauf.

Gegen Ende der Entwicklung wird die warme Brenzkatechinlösung von extrem hohen pH-Wert ein so hohes negatives Reduktionspotential aufweisen, dass sie selbst unbelichtetes Bromsilber reduziert, sodass nunmehr unter immer weiter fortschreitender Gerbung der Schicht die charakteristische Kurve zu voller Steilheit aufgerichtet wird. Eine totale Verschleierung unbelichteter oder kaum belichteter Stellen in der Nähe der Schwelle kann nicht eintreten, da sie zu Beginn der Entwicklung bereits weggelöst wurden.

Beim Brenzkatechin-NaOH-23° ist also das hohe negative Potential des Entwicklers mit seiner gerbenden und lösenden Wirkung auf die Gelatine gerade abgeglichen. Erhöht man seine

lösende Wirkung durch Erhöhung des Gehaltes an NaOH von 30 g/l auf 60 g/l, so wird die Gelatine stärker gelöst, was sich in einem Verlust an Schwellenempfindlichkeit ausdrückt, wie ein Vergleich des Versuches. No. 13 mit No. 14 in Tabelle 6 zeigt.

Durch das gelatinelösende Mittel wurde also das Flächenstück ABCFE der Figur 1 weggelöst, die Kurve BC in die EF umgewandelt, es werden also extreme Gammawerte erhalten wie sie bisher kein photographisches Material oder Entwicklungsverfahren erreichen konnte. Die Gerade EF liegt übrigens nicht so weit von der charakteristischen Kurve weg wie es aus Gründen der Übersichtlichkeit dargestellt ist, im Gegenteil oft rückt der Fusspunkt E fast an die Stelle von A heran.

Das Ablösen der Gelatine vom Schichtträger hat sicher gewisse praktische Vorteile. Es werden nämlich dabei optisch inhomogene Stellen entfernt. Diese bestehen z. B. aus mikroskopisch feinem Runzelkorn, sowie aus Vakuolen wie sie photographische Gelatine-Schichten zeigen, aus denen unbelichtetes Bromsilber durch das Fixierbad herausgelöst wurde. Die Vakuolen geben beim Trocknen der Gelatine Anlass zu Schlieren. Derartige Stellen zwischen Tonaufzeichnungen bewirken aber beim Ablaufen des Tonfilmes, vor der Photozelle des Projektors plötzliche, sprunghafte Änderungen der Wiedergabe, die als Rauschen zu hören sind.

Bei Anwendung von Entwicklern, welche die unbelichteten Stellen schichtfrei ergeben, könnte man diesen Störschall unterdrücken und damit den Nutzscharf verbessern.

#### D. Zusammenfassung

Es wurden verschiedene, bisher veröffentlichte chemische und physikalische Entwickler (ätzalkalisches Hydrochinon, Metol-Hydrochinon und der physikalische Entwickler nach Mc Q u o w n) sensitometrisch untersucht, wie weit sie in der Lage sind, aussergewöhnlich hohe Kontraste zu liefern.

Die üblichen Metol-Hydrochinon-Entwickler wurden hierin von den Ätznatron-haltigen Hydrochinon-Entwicklern übertroffen. Gamma Unendlich liegt bei dem physikalischen Entwickler nach Mc Q u o w n bei gleicher Schwelle höher als bei den vorgenannten Typen, doch ist seine hohe Entwicklungszeit sowie der bei ihm auftretende Schleier nachteilig.

Es wurde ein neues Entwicklungsverfahren<sup>5)</sup> aufgefunden. Es zeigte sich, dass bisher unerreichte hohe Gamma-Werte durch einen *Brenzkatechin*-Entwickler von hohem pH-Wert zu erzielen sind, der im Liter Wasser 12 g Brenzkatechin, 30 g Ätznatron

<sup>5)</sup> R z y m k o w s k i J. D. R. P.-Anmeldung: R 118 493 vom 31. 3. 1944.

und 12 g Bromkalium enthält und bei erhöhter Temperatur (23°) in einem Thermostaten angewandt wird.

Auf Emulsionen, deren Gelatine für diesen Entwickler brauchbar ist, wird bei 5 Minuten Entwicklungszeit ohne nennenswerten Verlust an Empfindlichkeit ein Gamma weit über 4 erreicht (> 10). Die mit diesem Brenzkatechin-Entwickler erhaltene Schwärzungskurve hat keinen gekrümmten Fussteil und weist bei völliger Schleierfreiheit eine bisher nicht erreichte Steilheit auf, die sofort und zwar *in einem Arbeitsgange* erreicht wird.

Bei der Entwicklung entstehen zunächst zwei charakteristische Kurven, nämlich eine S-förmige, deren Gelatineanteile leicht löslich sind und sich im Verlauf der Entwicklung in der warmen Ätznatronlösung lösen, sowie eine zweite, aber geradlinige Kurve, welche aus gehärteter, also unlöslicher Gelatine mit eingebettetem Silber besteht.

Der Fuss und der Schleier verschwinden in dem warmen Entwickler, sodass die vom Licht nicht beeinflussten Stellen schichtfrei werden. Ein störender Belag der unbelichteten Stellen ist also völlig vermieden, sodass der Kontrast zwischen diesen und den belichteten Stellen somit ausserordentlich hoch ist.

Nach dem Entwickeln klärt man in einer 5%igen Lösung von Kaliummetabisulfit und fixiert wie üblich.

Der Entwickler ist nicht nur bei niedrig empfindlichen Diapositiv-Emulsionen sondern auch bei hoch empfindlichen Negativ-Emulsionen anwendbar, vorausgesetzt, dass deren Gelatine für das beim Entwickeln gleichzeitig erfolgende Gerben und Abbauen brauchbar ist, was man durch Vorversuche ermitteln muss.

Eingegangen am 18. November 1949.

## IZVOD

Fotografski razvijać za postizavanje izvanredno velikih kontrasta

J. Rzymkowski

Niz poznatih kemijskih i fizikalnih razvijaća (alkalični hidrohion, metol-hidrohion, te fizikalni razvijać po Mc Q u o w n-u) istraženi su senzimetrijski, da se utvrdi, u koliko oni mogu da posluže, da se postignu izvanredno veliki kontrasti. Kod toga se našlo, da alkalični hidrohion daje bolje rezultate od metolhidrohiona. Još jače kontraste daje fizikalni razvijać po Mc Q u o w n-u, ali razvijanje traje satima, a ploča pokazuje mreću.

Potražen je stoga novi razvijać. Pokazalo se, da razvijać sa *pirokateholom* u jako alkaličnoj otopini, koji u litri sadrži 12 g pirokatehola, 30 g natrijeve lužine i 12 g kalijeve bromida i koji se upotrebljava kod temperature od 23°C za razvijanje daje dosad još nepostignute vrijednosti za gama. Kod ploča, kod kojih je emulzija prikladna za ovaj razvijać postizava se u roku od 5 minuta vrijednost za gama, koja daleko prema-

šuje vrijednosti za dosadanje tvrde razvijače (oko 4) i koja prelazi 10. Krivulja zacrnjenja diže se odmah strmo, a slika ne pokazuje mreže. Sve se to postizava za čas i u jednoj jedinoj operaciji. Pri tom se neosvijetljena želatina otopi u toploj vodi, dok osvijetljena sa uložnim reduciranim srebrom ostaje neotopljena. Poslije razvijanja kupa se ploča u 5%-noj otopini kalijeva metabisulfita i fiksira u običnoj kupelji za fiksiranje.

Razvijač može se upotrebiti ne samo kod diapozitiv-ploča male osjetljivosti, već i kod jako osjetljivih negativ-ploča uz pretpostavku, da im je sloj želatine prikladan za ovaj način razvijanja, što valja prije upotrebe utvrditi pokusom.

Primljeno 18. studenog 1949.