

Probleme der optischen Sensibilisierung photographischer Emulsionen*

Von Dr. H. ZWICKY

Typon AG., Burgdorf

Einleitung

Photographische Emulsionen, hergestellt durch «Fällen» von Silberhalogenid in Gegenwart von Gelatine, besitzen bekanntlich nur eine Lichtempfindlichkeit für Wellenlängen kleiner als etwa 500 m μ . Die Empfindlichkeitskurve entspricht der Absorptionskurve des vorhandenen Silberhalogenids und ist daher auch etwas verschieden, je nach dem, ob es sich um Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid oder um ein Gemisch dieser Halogenide handelt (Abb. 1).

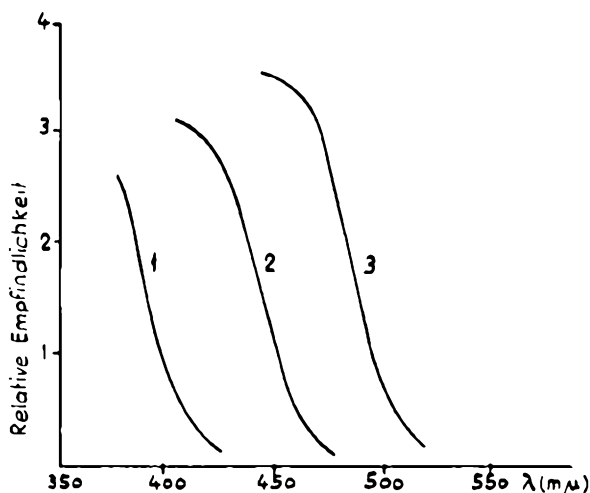


Abb. 1. Relative Lichtempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Silberchlorid- (1) Silberbromid- (2) und Silberbromid-jodid-Emulsion mit 5½ Molprozent Silberjodid (3)

Durch Zusatz geeigneter Farbstoffe zur Emulsion gelingt es, die Empfindlichkeitskurve des Halogensilbers wesentlich zu verändern. Man erteilt so bei der optischen Sensibilisierung dem Silberhalogenidkorn eine Empfindlichkeit für Wellenlängen, die es selbst nicht absorbiert. Die Sensibilisierung richtet sich nach dem Verwendungszweck der betreffenden Schicht. Sie wird jedoch ebenfalls zur Verbesserung der Eigenschaften photographischer Emulsionen, die an und für sich keine zusätzliche Farbenempfindlichkeit erfordern, herangezogen.

Vom Standpunkt der Sensibilisierung aus gesehen, lassen sich drei Gruppen von Halogensilberschichten unterscheiden, nämlich:

1. *Unsensibilisierte Schichten*, z. B. Röntgenfilme, Kinopositivfilme und Chlorsilberkontaktpapiere.
2. *Sensibilisierte Schichten*, deren Verwendungszweck eine bestimmte spektrale Empfindlichkeit erfordert, z. B. Amateur-Rollfilme, Filme für Farbauszüge im graphischen Gewerbe, Dokumentationsmaterialien und vor allem Farbfilme.

3. *Sensibilisierte Schichten*, bei denen, vom Standpunkt des Verbrauchers aus gesehen, keine zusätzliche spektrale Empfindlichkeit notwendig ist, z. B. Positivfilme für das graphische Gewerbe und Vergrößerungspapiere.

Für die praktische Durchführung der Sensibilisierung ist es belanglos, ob ein Filmmaterial der zweiten oder dritten Gruppe angehört. In beiden Fällen wird eine bestimmte spektrale Empfindlichkeit gesucht, die zu finden die Aufgabe des Chemikers ist.

Erreicht wird dieses Ziel dadurch, daß der photographischen Emulsion, meist am Schluß ihrer Herstellung, Farbstofflösungen zugesetzt werden. Das Halogensilberkorn adsorbiert den Farbstoff, der bei der Belichtung als Energieüberträger wirkt. Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Absorptionsspektrum des adsorbierten Farbstoffs und seinem Sensibilisierungsspektrum^{1, 2}.

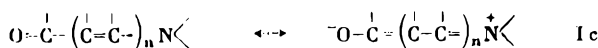
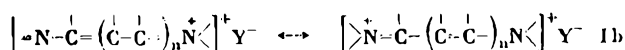
Da es nicht möglich ist, im Rahmen dieses Aufsatzes die optische Sensibilisierung gesamthaft zu betrachten, sollen vor allem diejenigen Probleme behandelt werden, die sich bei der Fabrikation photographischer Materialien stellen.

Konstitution der Sensibilisatoren

Mit einigen unwesentlichen Ausnahmen lassen sich alle Sensibilisatoren in die Klasse der Polymethinfarbstoffe (I) einreihen.



In dieser Formel bedeutet n eine ganze Zahl einschließlich Null. X und Y sind Heteroatome, in den meisten Fällen Sauerstoff oder Stickstoff. Aus diesen Angaben leiten sich die drei folgenden spezialisierteren Formeln Ia, Ib, Ic ab.



Im ersten Fall (Ia) sind zwei Sauerstoffatome über eine konjugierte Kette miteinander verbunden, wobei die negative Ladung des Farbstoffanions im Extremfall an einen oder andern Ende der Kohlenstoffkette liegen kann. Die negative Ladung wird kompensiert durch ir-

* Nach einem Kolloquiumsvortrag am Photographischen Institut der ETH Zürich am 10. Juni 1954.

¹ J. A. LEBMAKERS, *J. Chem. Physics* 5 (1937) 889-92, 5 (1937) 878.

² Siehe z. B. H. SOCHER, *Fortschritte der Photographie*, Bd. III, Akademische Verlagsgesellschaft mbH., Leipzig.

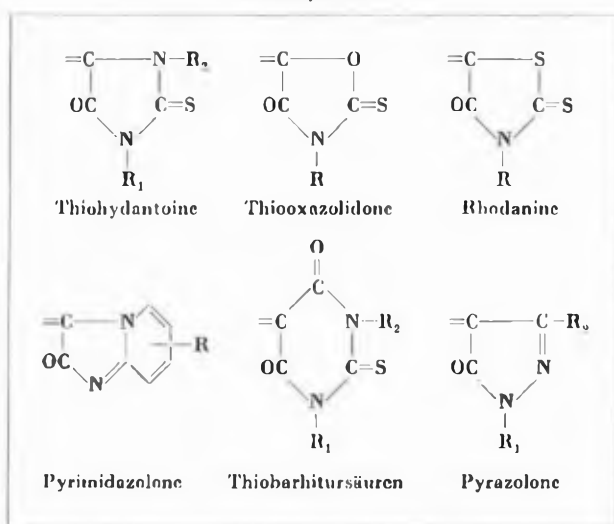
gendein Kation. Sensibilisierungsfarbstoffe dieser Gruppe sind z. B. die *Oxonole*.

In der zweiten Gruppe (Ib) treten an Stelle der Sauerstoffatome Stickstoffatome, wobei das Farbstoffmolekül eine positive Ladung erhält. Die beiden dargestellten Formeln stellen wiederum die Extremfälle dar. Die positive Ladung wird kompensiert durch irgendein Anion. Diese Gruppe schließt die unter dem Namen *Cyanine* zusammengefaßten Farbstoffe ein.

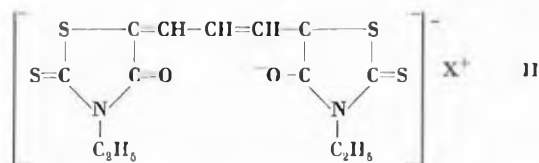
Der dritte Fall (Ic) stellt ein Zwischenglied von Ia und Ib dar. Nach außen ist dieses Molekül neutral. Der Stickstoff ist Träger der positiven und der Sauerstoff Träger der negativen Ladung. Die Formel Ic umfaßt die in neuerer Zeit wichtig gewordenen *Merocyanine*.

Die frei gehaltenen Valenzen der Polymethinkette sind meistens durch Wasserstoffatome abgesättigt, können aber auch mit irgendwelchen andern einwertigen Resten, wie Alkyl-, Aryl-, Oxyalkyl-, Thioalkyl- usw., verbunden sein. Die beiden Heteroatome sowie die diesen benachbarten Kohlenstoffatome sind normalerweise Glieder heterozyklischer Ringsysteme. So dienen zum Aufbau von Oxonolen Ringsysteme mit einer Ketomethylengruppierung, wie sie z. B. in der Tab. 1 zusammengestellt sind.

Tab. 1. Ringsysteme für den Aufbau von Oxonolen und Merocyaninen

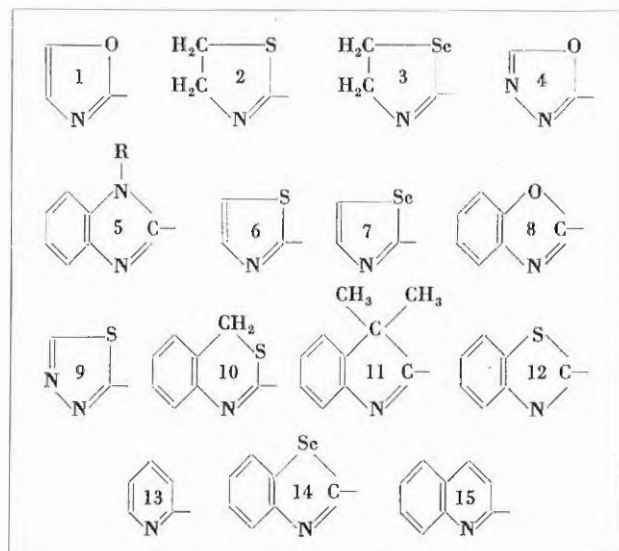


Ein Farbstoff der allgemeinen Formel Ia hat, z. B. bei Verwendung des N-Äthylrhodanins und einer Kettenlänge von 7 Kohlenstoffatomen, die Konstitution II:



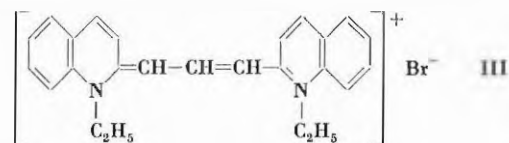
Für den Aufbau der Cyanine (Ib) dienen hauptsächlich heterozyklische Basen, wie die der Tab. 2. An ihrer Stelle werden oft deren Substitutionsprodukte verwendet.

Tab. 2. Ringsysteme für den Aufbau von Cyaninen und Merocyaninen

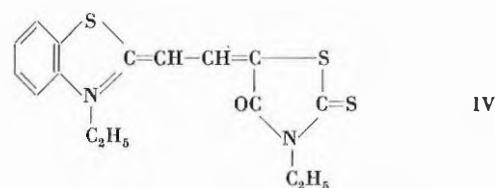


- | | | |
|------------------|--------------------|--------------------|
| 1. Oxazole | 6. Thiazole | 11. Indolenine |
| 2. Thiazoline | 7. Selenazole | 12. Benzothiazole |
| 3. Selenazoline | 8. Benzoaxazole | 13. Pyridine |
| 4. Oxadiazole | 9. Thiodiazole | 14. Benzselenazole |
| 5. Benzimidazole | 10. Phenpentiazole | 15. Chinoline |

Einer der ersten stark rot sensibilisierenden Farbstoffe, das *Pinacyanol* (III), gehört in diese Gruppe.



Bei den Merocyaninen ist ein Kern der Tab. 1 mit einem solchen der Tab. 2 über eine Polymethinkette verbunden, wie das Beispiel der Formel IV zeigt.



Entsprechend den allgemeinen Formeln Ia bis Ic existieren in dieser Gruppe nur asymmetrische Farbstoffe, während in den beiden ersten sowohl symmetrische wie asymmetrische möglich sind.

Nomenklatur

Farbstoffe der Formel Ib heißen für $n = 1$ Monomethincyanine, für $n = 2$ Trimethincyanine, für $n = 3$ Pentamethincyanine usw. Auf diese allgemeine Formel angewandt ist die Namengebung nicht richtig, da bei den Cyaninen die beiden den Stickstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatome in den heterozyklischen Kernen enthalten sind. Die Zahlenangabe im Namen bezieht sich also auf die Anzahl Methingruppen zwischen

den beiden heterozyklischen Kernen. In der älteren Nomenklatur, die heute noch oft anzutreffen ist, werden die Monomethinfarbstoffe als Cyanine, die Trimethinfarbstoffe als Carbocyanine, die Pentamethinfarbstoffe als Dicarbocyanine usw. bezeichnet. Bei den Merocyaninen erfolgt die Namengebung analog.

Aus dem Vorstehenden geht die große Mannigfaltigkeit von *Kombinationsmöglichkeiten* für den Aufbau von Sensibilisatoren hervor. Für die praktische Lösung eines bestimmten Problems ist es deshalb wichtig, einen *Überblick* über die Sensibilisierungsbereiche all dieser Farbstoffe zu gewinnen.

Sensibilisierungsbereiche

Symmetrische Cyanine und Merocyanine

In der Abb. 2 sind die ausgewählten Farbstoffe in der Vertikalrichtung nach der Kettenlänge geordnet. In der horizontalen Richtung geben die eingezeichneten Markierungen 1 bis 5 die ungefähre Sensibilisierungsgrenze der betreffenden symmetrischen Farbstoffe wieder. Bei den Merocyaninen wurde als zweiter Kern das N-Äthylrhodanin gewählt.

Von den aufgeführten Farbstoffen sensibilisieren diejenigen mit dem Thiazolinring am wenigsten, die Chinolinfarbstoffe am weitesten in das langwellige Gebiet. Bei Verlängerung der Polymethinkette um zwei Methin- gruppen tritt eine Verschiebung des Sensibilisierungsbereiches um etwa 100 m μ nach längeren Wellen ein³. Um auch die übrigen in der Tab. 2 aufgeführten Ring- systeme einordnen zu können, wurden die Kerne so nummeriert, daß von 1 bis 15 bei Farbstoffen gleicher Kettenlänge eine Verschiebung des Sensibilisierungsbereiches nach längeren Wellen eintritt. Für eine Ein- reihung der Ketomethylenkerne der Tab. 1 fehlten leider die notwendigen Unterlagen. Die Reihenfolge entspricht aber ungefähr der gleichen Anordnung wie bei den heterozyklischen Basen der Tab. 2.

Die Abb. 2 zeigt, *welche* Farbstoffe für ein bestimmtes Spektralgebiet in Frage kommen. So eignen sich für Sensibilisierungen zwischen 500 und 600 m μ , also für das orthochromatische Gebiet, von den symmetrischen Monomethinfarbstoffen nur Farbstoffe mit Chinolin- ringen. Bei den Trimethincyaninen ist es vor allem die Gruppe der Benzoxazolfarbstoffe, die in Frage kommt, während die Pentamethine alle über die 600-m μ -Grenze hinaus sensibilisieren. Von den Merocyaninen eignen sich für diesen Spektralbereich die Farbstoffe 3 a mit n = 0 und 1 a mit n = 1. Für Sensibilisierungen über 600 m μ hinaus reichen die Monomethinfarbstoffe nicht. Hier dienen hauptsächlich Trimethinfarbstoffe mit Benz- thiazol-, Benzselenzol- und Chinolinringen. Von den Merocyaninen sensibilisiert nur der Farbstoff 3 a mit n = 1 bis ins Rot.

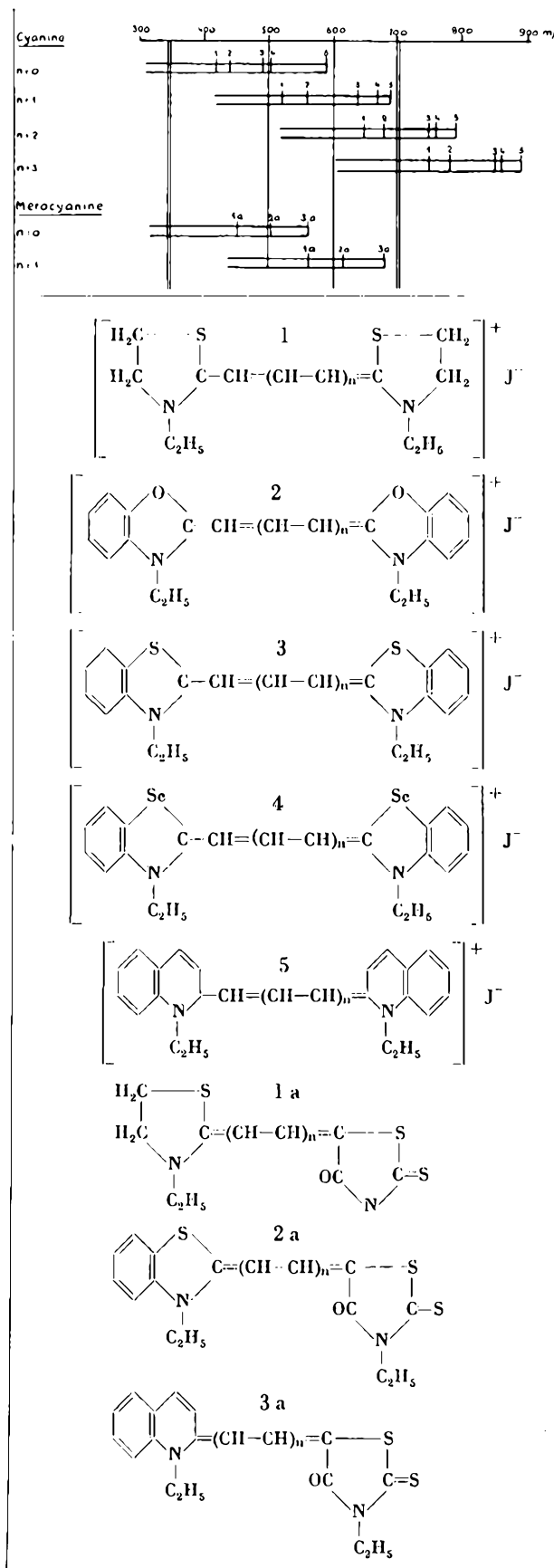


Abb. 2. Sensibilisierungsbereiche einiger Polymethinfarbstoffe

³ H. KUHN, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 1441.

Asymmetrische Cyanine

Eine weitere Frage, die bei der Synthese von Sensibilisatoren interessiert, betrifft die Lage der Absorptionsmaxima und damit auch diejenige der Sensibilisierungsmaxima asymmetrischer Farbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden symmetrischen Farbstoffen. Es gelten zwei einfache Regeln, die eine für die Praxis genügend genaue Voraussage ermöglichen.

1. Bei Kernen *ähnlicher Basizität* liegt das Absorptionsmaximum des asymmetrischen Farbstoffs in der Mitte zwischen den beiden Maxima der entsprechenden symmetrischen.
2. Bei stark *verschiedener Basizität* der beiden Kerne liegt das Absorptionsmaximum des asymmetrischen Farbstoffs näher bei dem Maximum des kurzwelliger absorbierenden, und zwar um so mehr, je länger die Polymethinkette ist.

Zur Erläuterung der beiden Regeln sollen die Beispiele der Abb. 3 und 4 dienen⁴.

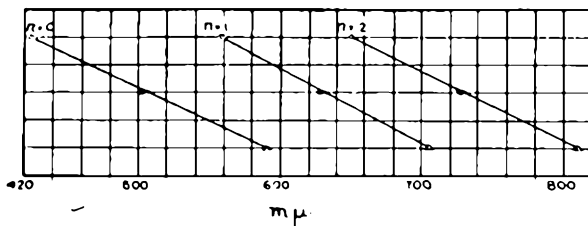


Abb. 3. Absorptionsmaxima asymmetrischer Farbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden symmetrischen bei Kernen *ähnlicher Basizität*

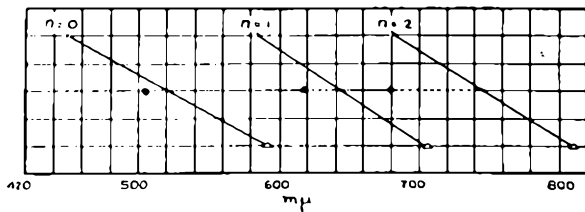
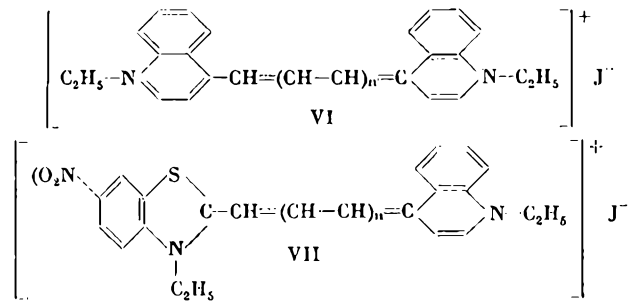
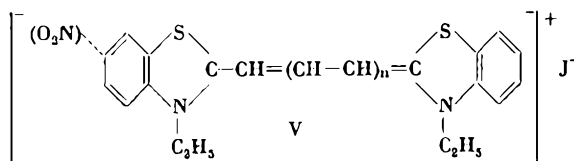


Abb. 4. Absorptionsmaxima asymmetrischer Farbstoffe im Vergleich mit den entsprechenden symmetrischen bei Kernen *verschiedener Basizität*

Die als Beispiel angeführten Kerne sind Benzothiazol und Chinolin. Das letztere ist in 4-Stellung mit der Polymethinkette verbunden. Die Kreise geben die Absorptionsmaxima des Farbstoffs V für $n = 0, 1$ und 2 , die Dreiecke für den Farbstoff VI ebenfalls für $n = 0, 1$ und 2 und die ausgefüllten Punkte für die entsprechenden asymmetrischen Farbstoffe (VII) wieder. Die Absorptionsmaxima der asymmetrischen Farbstoffe liegen also genau in der Mitte zwischen den beiden entsprechenden symmetrischen.



Die Abb. 4 zeigt die Werte der Absorptionsmaxima der gleichen Farbstoffe in derselben Darstellungsart wie oben, aber mit einer Nitrogruppe in 6-Stellung des Benzthiazolkernes. Durch diese Nitrogruppe wird die Basizität des paraständigen Stickstoffs wesentlich heruntersetzt, so daß bei den asymmetrischen Farbstoffen starke Abweichungen vom Mittelwert auftreten. Die Abbildung zeigt auch deutlich die Zunahme der Abweichung bei länger werdender Kette.

Substitutionsprodukte

Neben den nichtsubstituierten Farbstoffen dienen zum Sensibilisieren häufig deren Substitutionsprodukte. Es können sowohl die Kerne als auch die Polymethinkette substituiert sein.

Als Kernsubstituenten kommen hauptsächlich in Frage: Methyl-, Phenyl-, Halogen-, Methoxy-, Methylthiogruppen, Benzringe und Dialkylaminogruppen. Es hat sich erwiesen, daß die Stellungen 5 und 6 am Benzolring die günstigsten sind. Die Reihenfolge der Substituenten ergibt, bezogen auf den nichtsubstituierten Farbstoff, einen zunehmenden bathochromen Effekt.

Bei Substitutionen in der Methinkette liegen die Verhältnisse unübersichtlicher. Über Monomethinfarbstoffe mit Kettensubstituenten ist wenig bekannt. Auch scheinen diese für die praktische Verwendung ungeeignet. Anders liegen die Verhältnisse bei den Trimethincyaninen. Hier können Substituenten am mittelständigen Kohlenstoffatom der Methinkette die Eigenschaften des Sensibilisators ganz wesentlich beeinflussen, sowohl im günstigen als auch im ungünstigen Sinne. Über die Verschiebung der Absorptionsmaxima bei verschiedenen Substituenten am Meso-Kohlenstoffatom des Benzthiotrimethincyanins gibt Abb. 5 Auskunft⁵.

Auf der Horizontalen wurden die Wellenlängen der Absorptionsmaxima aufgetragen, auf der Vertikalen sind die verschiedenen Substituenten angeordnet. Bei diesem Farbstoff bewirkt der Ersatz des mittelständigen Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe einen merklichen Sprung von λ_{max} nach kürzeren Wellenlängen. Größere aliphatische Reste verhalten sich alle ähnlich, wirken aber weniger hypsochrom als die Methylgruppe, während eine Substitution durch die Phenylgruppe, im Vergleich mit dem nichtsubstituierten Farbstoff, einen bathochromen Effekt zur Folge hat.

⁴ C. E. K. MEES, *The Theorie of the Photographic Process*, S. 1000/1, McMillan Comp., New York 1944.

⁵ C. E. K. MEES, *l. c.* S. 1025.

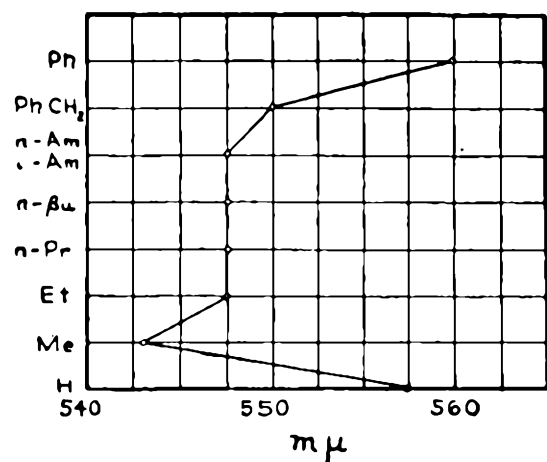


Abb. 5. Absorptionsmaxima verschieden substituierter Benzthio(trimeth)cyanine

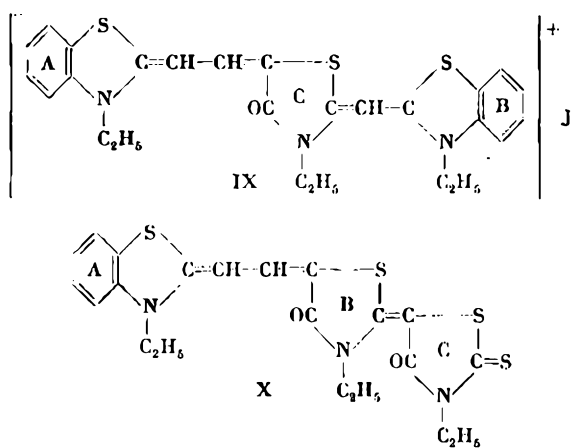
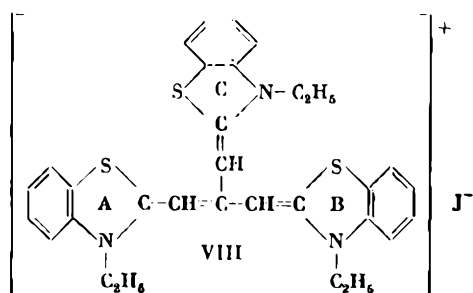
Jedoch zeigen nicht alle Farbstoffe das gleiche Verhalten. Vor allem ergeben sich Differenzen bei der Sensibilisierung. So ist das Mesomethylbenzthio(trimeth)cyanin ein deutlich wirksamerer Sensibilisator als der nichtsubstituierte Farbstoff, wogegen z. B. beim Pinaeyanol (III) die Einführung einer Methylgruppe am mittelständigen Kohlenstoffatom zu einem starken Rückgang der sensibilisierenden Eigenschaften führt.

Mehrkernige Cyanine

In neuerer Zeit ist man bei der Synthese von Sensibilisatoren dazu übergegangen, nicht nur zweikernige, sondern auch drei- und mehrkernige Farbstoffe aufzubauen.

Eine erste Gruppe ist eng verwandt mit den meso-substituierten Trimethincyaninen, wobei der mittelständige Substituent selbst einen der heterozyklischen Kerne der Tab. 1 und 2 darstellt (VIII). Da auch hier, wie bei den asymmetrischen Farbstoffen, die Kerne A, B und C verschieden sein können, ergeben sich zahlreiche Variationsmöglichkeiten.

Die zweite Gruppe dreikerniger Sensibilisatoren leitet sich ab von den Merocyaninen. Der Farbstoff IV besitzt in der Thioketogruppe eine reaktionsfähige Stelle und kann entweder mit einem Cyclanmoniumsalz oder einem Molekül einer Ketomethylenverbindung kondensiert werden. Bei dieser Kondensation entstehen z. B. die Farbstoffe IX und X.



Der Farbstoff X bietet wieder die gleichen Reaktionsmöglichkeiten wie der Ausgangsfarbstoff, so daß sich damit vier- und mehrkernige Sensibilisatoren mit verschiedenen Ringsystemen aufbauen lassen.

Beschränkt man sich bei der Sensibilisierung vorerst auf den sichtbaren Spektralbereich – und dieser ist für die Praxis nach wie vor der wichtigste –, so ergibt sich ein zusätzlich zu sensibilisierendes Gebiet von ungefähr 200 mμ. Bei der großen Anzahl verfügbarer Farbstoffe wird es immer möglich sein, für eine bestimmte spektrale Empfindlichkeit verschiedene Sensibilisatoren zu finden, die den Anforderungen genügen.

Farbstoffauswahl

Für die Auswahl der Farbstoffe bei der Fabrikation photographischer Materialien spielen zahlreiche Faktoren eine wichtige Rolle, die mit der Sensibilisierung direkt nichts zu tun haben.

Als erstes ist die Beeinflussung der *Haltbarkeit* zu erwähnen. Der größte Teil der Farbstoffe bereitet diesbezüglich keine Schwierigkeiten. Einzig Farbstoffe mit zwei Chinolinkernen, wie Pinaeyanol, sowie Farbstoffe mit Dialkylaminogruppen geben Anlaß zu Schleierbildung, weshalb solche Sensibilisatoren heute kaum noch verwendet werden. Für Sensibilisierungen im Ultrarot dagegen sind solche Produkte seltener zu finden, die die Haltbarkeit des Films nicht beeinträchtigen.

Ein weiterer Punkt, der bei der Sensibilisatorauswahl berücksichtigt werden muß, ist die *Auswaschbarkeit* des Farbstoffs nach der Verarbeitung der Schicht. Er fällt besonders ins Gewicht bei sensibilisierten Papieren; aber auch bei Filmmaterialien kann eine zurückbleibende Färbung unter Umständen stören. Neben der Wasserlöslichkeit ist vor allem die geometrische Gestalt des Farbstoffmoleküls ausschlaggebend für dessen Auswaschbarkeit. Langgestreckte Moleküle diffundieren schlechter als kugelige. Andererseits ist bisweilen, z. B. bei der Sensibilisierung von Farbmaterialien, eine gewisse Diffusionsfestigkeit erwünscht, damit eine Wanderung von nicht adsorbiertem Farbstoff in die benachbarten Schichten unterbleibt.

Solange Nitrocellulose als Schichtträger verwendet wurde, spielte neben der schlechten Auswaschbarkeit ein anderer Effekt eine Rolle, der ebenfalls zu angefärbten Schichten führte. Wird nämlich eine sensibilisierte Emulsion auf Nitroschichtträger aufgegossen, so erleidet in gewissen Fällen die Sensibilisierungsintensität, verglichen mit der gleichen Emulsion auf Acetat- oder Glasunterlage, einen Rückgang. Die Schicht bleibt nach der Verarbeitung auch bei stundenlangem Waschen gefärbt. Ein Teil des Sensibilisators wandert vom Halogensilberkorn weg und setzt sich im Haftsubstrat des Films fest. Bei der systematischen Untersuchung dieser Erscheinung mit einer großen Anzahl verschiedener Farbstoffe zeigte sich, daß fast alle Trimethincyanine mit nicht-substituierter Methinkette diesen Effekt hervorbringen, daß aber eine Substitution am Mesokohlenstoffatom, schon nur mit einer Methylgruppe, genügt, um ein Wegwandern zu verhindern⁶. Monomethinfarbstoffe und auch Merocyanine zeigen diesen Effekt nicht.

Eine photographische Emulsion erhält neben dem Sensibilisator im allgemeinen noch eine Reihe weiterer Gießzusätze, wie Stabilisatoren, Härtungsmittel für die Gelatine, Netzmittel usw. Auch in diesen Fällen tritt ein Rückgang der Sensibilisierungsintensität oft in Erscheinung, da der Farbstoff teilweise von der Kornoberfläche verdrängt wird. Erklärungen für dieses Verhalten lassen sich meistens nicht geben, da das ganze Kräftefeld bei der Adsorption an der Kornoberfläche nur wenig erforscht ist.

Im weiteren sind bei der Farbstoffauswahl Gradationsveränderungen in Betracht zu ziehen. Normalerweise besitzt die sensibilisierte Emulsion eine steilere Gradation als die nicht sensibilisierte. Die Unterschiede sind stark abhängig vom verwendeten Sensibilisator. Ein Beispiel dafür gibt die Abb. 6.

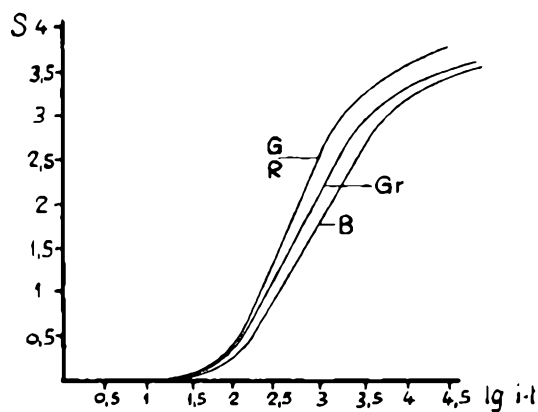


Abb. 6. Schwärzungskurven einer panchromatischen Emulsion hinter den Filtern blau (B), grün (Gr), gelb (G) und rot (R)

Auf der Abszisse ist die Lichtmenge in logarithmischem Maßstab aufgetragen, auf der Ordinate die dazugehörige Schwärzung. Die γ -Werte, d. h. die Tangenten der geradlinigen Kurventeile mit der Abszisse, betragen

⁶ E. ZÜND, *Z. wiss. Photogr.* 49 (1954) 68.

für Blau 1,75, für Grün 2,05 und für Gelb und Rot 2,30. Je nach dem zu sensibilisierenden Material kann ein derartiger Gradationsanstieg erwünscht oder auch unerwünscht sein; letzteres trifft vor allem bei panchromatischen Schichten für die Herstellung von Farbausügen zu.

Übersensibilisierung

Eine für die Praxis wichtige Erscheinung – auch theoretisch von großem Interesse – ist die Übersensibilisierung⁷. Verwendet man zum Sensibilisieren einer Emulsion zwei verschiedene Farbstoffe, so ergibt sich zuweilen eine höhere Sensibilisierungsintensität, als die Summe der Komponenten erwarten läßt. Es handelt sich um einen ähnlichen Effekt, wie er schon längere Zeit bei der heterogenen Katalyse bekannt ist. Weiter zeigte sich, daß ein Übersensibilisierungseffekt nicht nur durch Zugabe von Farbstoffgemischen, sondern auch von Substanzen ohne Farbstoffcharakter zu einem Sensibilisator erreicht werden kann.

Die Zusatzkomponente bewirkt eine Erleichterung des Energieübergangs zwischen der adsorbierten Farbstoffschicht und dem Halogensilberkorn, wobei allerdings heute noch nicht bekannt ist, wie dieser Übergang erfolgt.

Schlußbetrachtung

In der letzten Zeit sind einige Arbeiten erschienen, in denen versucht wird, das umfangreiche Tatsachenmaterial der optischen Sensibilisierung zu ordnen. Die Fragestellung lautet etwa so: *Welchen Aufbau muß ein Farbstoffmolekül nicht nur chemisch, sondern auch geometrisch besitzen, damit es als Sensibilisator wirken kann?*

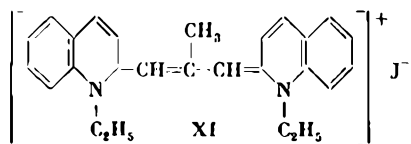
Auf die chemische Konstitution wurde bereits am Anfang dieser Arbeit hingewiesen; die geometrische Hauptbedingung, die ein Sensibilisator erfüllen muß, ist die *Planarität*, d. h. die Polymethinkette muß mit den beiden heterozyklischen Kernen in einer Ebene liegen⁸. Diese Bedingung erklärt z. B. die Tatsache, daß der Farbstoff XI praktisch nicht sensibilisiert, während das Pinacyanol (III), das keine Methylgruppe in der Methinkette besitzt, ein sehr intensiver Sensibilisator ist. Räumlich gesehen, verhindert die Methylgruppe eine planare Einstellung der beiden Chinolinkerne.

BROOKER⁹ geht noch einen Schritt weiter und teilt die Sensibilisatoren in drei Gruppen ein: in *lose oder lockere (loosely packed)*, in *kompakte (compact)* und in *überlappte oder überladene (overcrowded)* Moleküle. Die Abb. 7 bis 9 zeigen je einen typischen Vertreter dieser drei Gruppen.

⁷ M. MUDROVČIČ, *Sci. Ind. Photogr.* (2) 24 (1953) 47.

⁸ L. G. S. BROOKER und Mitarbeiter, *Chem. Rev.* 41 (1947) 325–51.

⁹ L. G. S. BROOKER und Mitarbeiter, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 173. – Zusammenfassende Literatur über die Synthese von Sensibilisatoren siehe z. B. P. GLAVKIDES, *Chimie Photographique*, Paul Montel, Paris 1949. W. DIETERLE, *Agfa-Veröffentlichungen*, Bd. VI, S. 1–22, S. Hirzel, Leipzig 1939. F. M. HAMER, *The Cyanine Dyes*, in *Quart. Rev. Chem. Soc.* IV (1950) 4.



Zu den losen Farbstoffen gehört z. B. das Benzoxazol-trimethincyanin (Abb. 7), zu den kompakten das Mesomethyl-benzthiotrimethincyanin (Abb. 8) und zu den überladenen das mesomethylsubstituierte Pinacyanol (Abb. 9). Die guten Sensibilisatoren (die Bezeichnung «gut» bezieht sich natürlich rein auf die Sensibilisierungsintensität) sollen vor allem bei den kompakten Farbstoffen zu suchen sein. Die Gründe für dieses Verhalten sind allerdings nicht restlos abgeklärt.

Diese Betrachtung reicht jedoch nicht aus, um die Abhängigkeit der Sensibilisierungsintensität vom Emulsionstypus zu deuten. Schon bei reinem Bromsilber treten Differenzen zwischen ammoniakalisch und neutral gefällten Emulsionen auf. Noch größer werden die Unterschiede zwischen jodidhaltigen Bromsilber- und Chlorsilberemulsionen.

Wenn auch auf dem Gebiet der optischen Sensibilisierung noch eine Reihe von Problemen ungelöst blieb, läßt sich doch mit Genugtuung feststellen, daß während der letzten Jahre in den Forschungslaboratorien der Industrie und Hochschulen bedeutende Fortschritte erzielt worden sind. Ein tieferes Eindringen in die verwickelten Vorgänge der optischen Sensibilisierung bleibt jedoch der Zukunft vorbehalten.

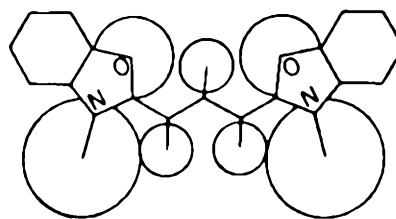


Abb. 7

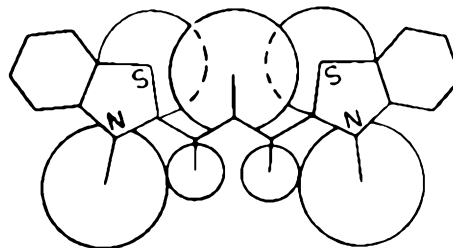


Abb. 8

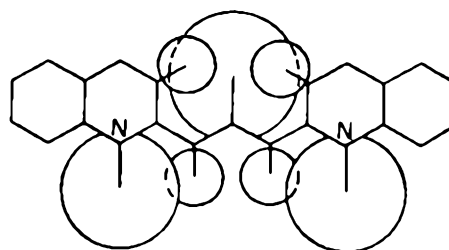


Abb. 9

Abb. 7-9. Beispiel eines losen (7), eines kompakten (8) und eines überladenen (9) Farbstoffmoleküls