

Über die spektrale photographische Sensibilisation*

Von HANS ZWICKY

Typon AG, Burgdorf

Die beiden wichtigsten Eigenschaften des Halogensilbers für die Anwendung in der Photographie sind die Entwickelbarkeit des latenten Bildes und seine spektrale Sensibilisierbarkeit. Entsprechend ihrer Eigenabsorption ist eine Bromsilberemulsion nur für den kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums, für das Ultraviolett und für energiereichere Strahlung empfindlich. 1873 zeigte VOGEL erstmals, daß man mit Hilfe von Farbstoffen den spektralen Empfindlichkeitsbereich des Halogensilbers erweitern kann; und heute ist man in der Lage, Sensibilisierungen bis etwa 1300 m μ auszuführen.

Die verschiedenen Anwendungsgebiete der Photographie stellen im allgemeinen die verschiedensten spektralen Empfindlichkeitsansprüche an das photographische Material. Beispielsweise sollte ein normaler Schwarzweiß-Amateurfilm in seiner spektralen Empfindlichkeit ungefähr derjenigen des menschlichen Auges entsprechen, damit farbige Gegenstände tonwertrichtig wiedergegeben werden. Ein Farbfilm dagegen erfordert für die drei das farbige Bild aufbauenden Schichten möglichst selektive Empfindlichkeiten, während für viele technische Materialien eine hohe Gelb-Grün-Sensibilisierung mit scharfem Abfall bei etwa 560 μ verlangt wird. Die Spektrogramme einiger Sensibilisierungsfarbstoffe zeigt Abb. 1.

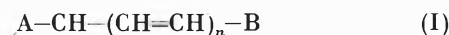
* Nach einem Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1961 in Bern.

Aus praktischen Gründen unterteilt man die sensibilisierten Schichten in orthochromatische und panchromatische. Orthochromatisch nennt man ein Material, wenn seine Farbenempfindlichkeit eine Verarbeitung bei rotem Dunkelkammerlicht erlaubt; panchromatisch, wenn über den ganzen sichtbaren Bereich sensibilisiert wurde.

In der ersten Zeit nach der VOGELschen Entdeckung sensibilisierte der Verbraucher seine Platten durch Baden in einer Farbstofflösung selbst. Heute werden die Sensibilisatoren meist vor dem Vergießen der Emulsion direkt zugesetzt. Dies war von dem Moment an möglich, wo Farbstoffe zur Verfügung standen, die die Lagerfähigkeit des photographischen Materials nicht mehr beeinträchtigten.

Sensibilisierungsfarbstoffe

An sich besitzen die verschiedensten Farbstoffe sensibilisierende Eigenschaften, praktisch brauchbar erwiesen sich aber mit ganz wenigen Ausnahmen nur die Polymethinfarbstoffe der allgemeinen Formel I.



A bedeutet darin eine Elektronenakzeptor- und B eine Elektronendonatorgruppe. Als Sensibilisatoren haben die Cyanine, die Oxonole und die Merocyanine, deren Akzeptor- und Donatorgruppen in der Tabelle 1 auf-

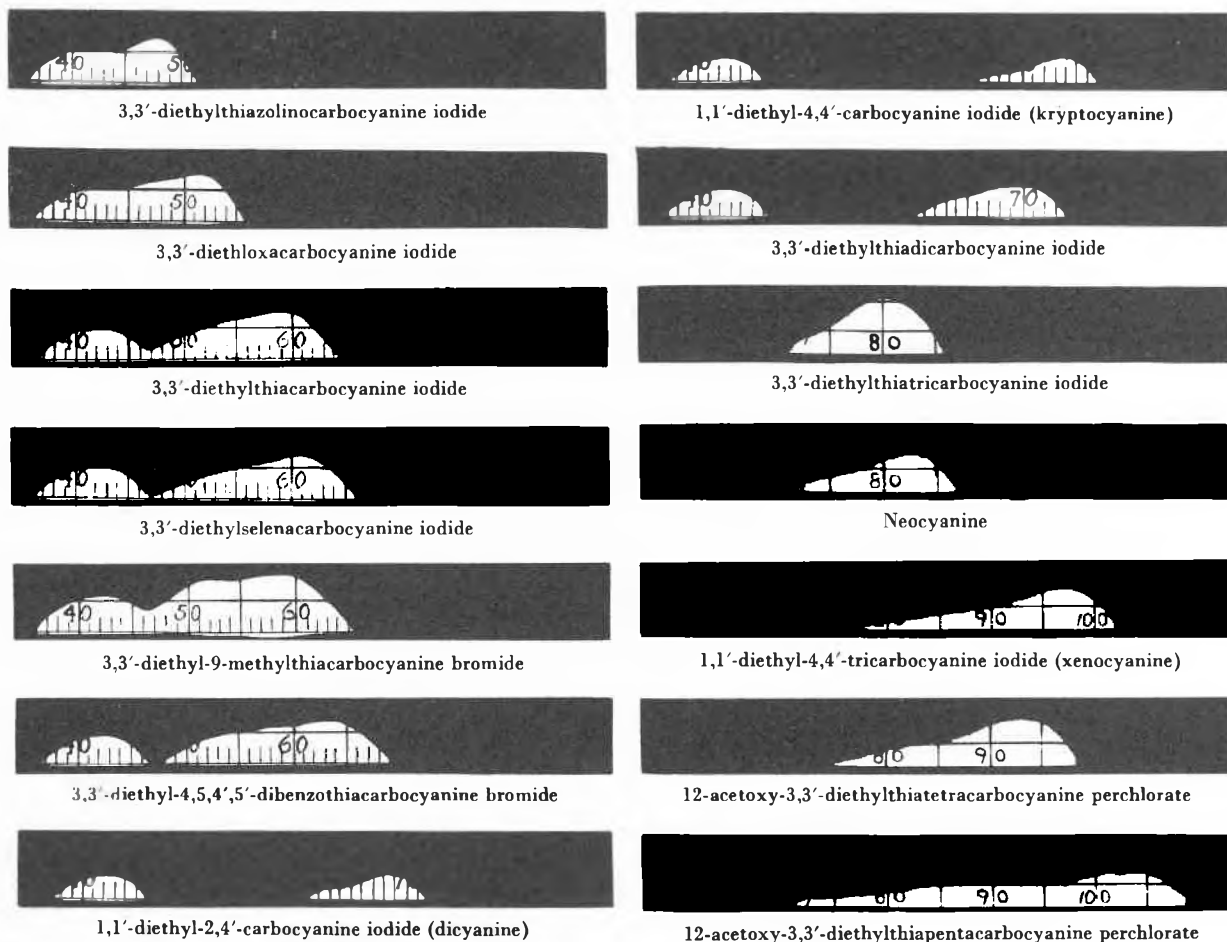


Abb. 1. Sensibilisierungsspektren einiger Farbstoffe in einer Chlor-Bromsilberemulsion (nach MEES, *The Theory of the Photographic Process*)

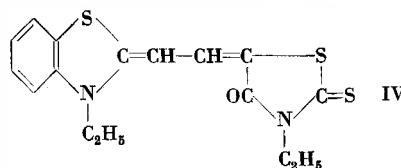
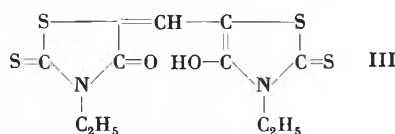
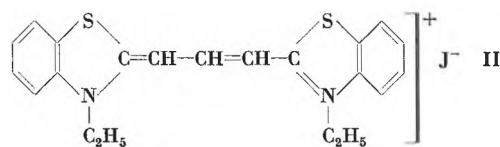
geführt sind, besondere Bedeutung. Eine Neuentwicklung sind die von VAN DORMAEL, NYS und DEPOORTER¹ hergestellten Phosphinine.

Tabelle 1: Elektronenakzeptor- und Donatorgruppen für photographisch wirksame Polymethinfarbstoffe

A	B	Bezeichnung
$\begin{array}{c} + \\ =N \end{array}$	$-N \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	Cyanine
$O=C$	$C-O^-$	Oxonole
$O=C$	$-N \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	Merocyanine
$\begin{array}{c} + \\ >P \end{array}$	$=P \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	Phosphinine

Die Akzeptor- und Donatorgruppen sind bei den Sensibilisatoren meistens ein Bestandteil irgendwelcher heterozyklischer Ringsysteme wie Thiazole, Oxazole, Selenazole, Imidazole, Thiohydantoine, Rhodanine,

Pyrazolone, Isoxazole usw.² Drei typische Vertreter geben die Formeln II (Cyanin), III (Oxonol) und IV (Merocyanin).



¹ A. VAN DORMAEL, J. NYS und A. DEPOORTER, *Sci. Ind. Photogr.* 31 (1960) 398.

² Siehe z. B. H. ZWICKY, *Chimia* 9 (1955) 37.

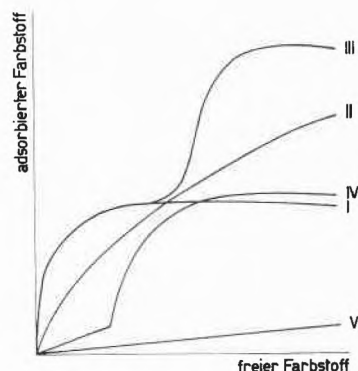
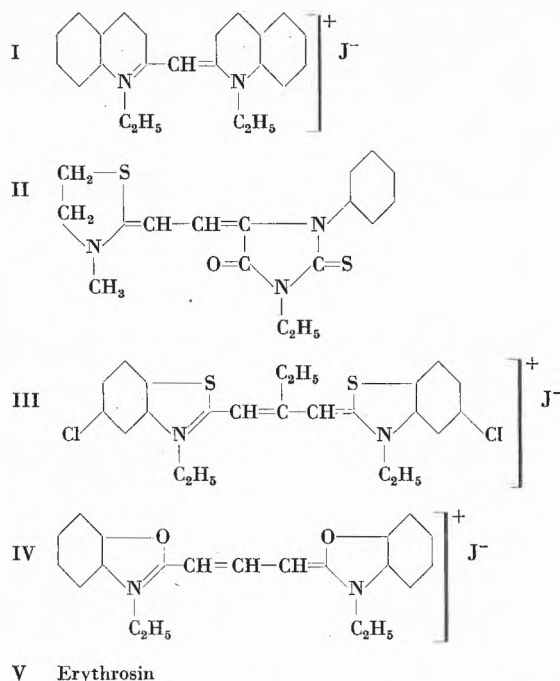


Abb. 2. Adsorptionsisothermen (schematisch) einiger Sensibilisatoren an Silberbromid

Durch die verschiedensten Substitutionen in den heterozyklischen Kernen, in der Polymethinkette, an den Stickstoffatomen, durch die Veränderung der Kettenlänge und durch den Aufbau asymmetrischer Farbstoffe gelangt man zu einer außerordentlich großen Mannigfaltigkeit von Produkten, die alle mehr oder weniger als Sensibilisatoren wirksam sind. Eine neuere ausführliche Zusammenstellung gibt z. B. KIMURA^{3, 4}.

Sensibilisierungsmechanismus

Damit eine bestimmte spektrale Sensibilisierung zustande kommt, müssen drei grundsätzliche Bedingungen erfüllt werden:

1. Der Farbstoff muß an der Oberfläche des Halogensilberkornes adsorbiert werden.
2. Der Farbstoff muß in adsorbiertem Zustand im gewünschten Spektralbereich absorbieren.
3. Die durch die Lichtabsorption angeregten Farbstoffmoleküle müssen in der Lage sein, die aufgenommene Energie an das Halogensilbergitter weiterzugeben.

Alle drei Bedingungen sind eng verknüpft mit der Konstitution der Farbstoffe. Bei der Diskussion von Problemen der spektralen Sensibilisierung handelt es sich deshalb meist um Beziehungen zwischen Konstitution und Adsorption, Konstitution und Absorption und Konstitution und Energieübertragung, wobei die drei Fragestellungen zum Teil natürlich voneinander abhängig sind.

³ S. KIMURA, *Sci. Publ. Fuji Photo 1* (1953) 76, 2 (1954) 116.

⁴ P. GLAFKIDES, *Chimie photographique*, Paul Montel, Paris, 2^e édition, S. 583.

Adsorption der Sensibilisatoren am Halogensilberkristall

Bei Zusatz eines Sensibilisators zu einer photographischen Emulsion bildet sich ein Gleichgewicht zwischen dem Farbstoff am Halogensilberkorn und dem nicht adsorbierten Farbstoff in der Lösung. Die Bestimmung dieses Gleichgewichtes für verschiedene Konzentrationen bei konstanter Temperatur ergibt die Adsorptionsisotherme, welche für die verschiedenen Farbstoffe in ihrer Form sehr unterschiedlich verlaufen kann. Die bis heute beobachteten charakteristischen Adsorptionsisothermen sind in Abb. 2 schematisch zusammengestellt.

Der einfachste Fall wird dargestellt durch die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme (Kurve I). Charakteristisch ist hier das Erreichen eines Sättigungszustandes, der einer monomolekularen Bedeckung der Kristalloberfläche entspricht. Ebenfalls beobachtet wird die FREUNDLICHsche Adsorptionsisotherme, wo bei steigender Konzentration der adsorbierte Farbstoff weit über die zur Erreichung einer monomolekularen Bedeckung notwendigen Menge ansteigt (Kurve II). Eine doppelte LANGMUIR-Isotherme zeigt Kurve III. Hier wird nach dem Aufbau einer ersten Farbstoffschicht eine zweite darüber gelagert, und da viele Farbstoffe aufgerichtet mit der polaren Seite gegen die Kristalloberfläche adsorbiert werden, nimmt man an, daß die zweite Schicht im umgekehrten Sinne mit den polaren Gruppen nach außen aufgebaut wird. Dieser Fall des 3,3'-9-Triäthyl-5,5-dichlorbenzthiocarbocyanins dürfte aber zu den seltenen gehören. Ebenfalls vereinzelt steht das Erythrosin, einer der wenigen nicht zu den Polymethinen ge-

hörenden Sensibilisatoren, mit seiner geringen Adsorption (Kurve V). Sehr häufig dagegen werden Adsorptionisothermen mit Umwandlungspunkten beobachtet, wie sie Kurve IV darstellt. Man muß annehmen, daß bei niedrigen Konzentrationen die Farbstoffmoleküle flach auf der Kornoberfläche liegen und bei zunehmender Konzentration aufgerichtet werden, so daß wesentlich mehr Platz zur Verfügung steht; oder aber, daß zu Beginn wohl eine hochgestellte, aber unregelmäßige Adsorption erfolgt, eine höhere Konzentration hingegen eine Zusammenlagerung zu größeren Farbstoffaggregaten bewirkt.

Ein solcher Zustandswechsel wurde schon vor längerer Zeit von SCHEIBE und JELLY⁵ in Lösungen von Sensibilisierungsfarbstoffen nachgewiesen (Abb. 3), und er läßt sich ebensogut an den Sensibilisierungsspektren selbst nachweisen, wie dies Abb. 4 zeigt.

Abb. 3 zeigt das Verhalten des in dieser Hinsicht wohl am besten untersuchten 1,1'-Diäthyl-2,2'-cyaninchlorid (Pseudoisocyanin) in wässriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen. In sehr verdünnter Lösung hat der Farbstoff die für Cyanine typische Absorption mit einem bei längeren Wellen liegenden Hauptmaximum und sehr steilem Abfall und einem kleineren Maximum auf der kurzwelligen Seite. Wird die Farbstoffkonzentration erhöht, so steigt vorerst die Absorption im kurzwelligen Gebiet. Diese neue, als H-Bande bezeichnete Absorption hat bis heute noch keine befriedigende Erklärung gefunden. Bei weiterer Konzentrationserhöhung tritt dann im langwelligen Gebiet eine außerordentlich hohe schmale Absorptionsbande auf, die den durch Zusammenlagerung aus mehreren Einzelmolekülen entstandenen Farbstoffaggregaten oder reversiblen Polymeren zugeschrieben werden muß (J-Bande).

Ein analoges Verhalten zeigen viele Farbstoffe bei der Adsorption am Halogensilberkristall, nur tritt hier – bewirkt durch die Stabilisierung der Farbstoffmoleküle an der Kornoberfläche – die Ausbildung der J-Aggregate oft schon bei geringen Konzentrationen auf und kann auch bei Farbstoffen beobachtet werden, die in Lösung keine J-Bande erkennen lassen.

Wesentlich ist nun, ob und wie weit sich das verschiedene Verhalten der einzelnen Farbstoffe bei der Adsorption auf die Sensibilisierungsintensität auszuwirken vermag. Eindeutig ist sicher, daß die Adsorption eine unbedingt notwendige Voraussetzung für die spektrale Sensibilisierung ist; ebenso eindeutig ist aber auch, daß zwischen der adsorbierten Farbstoffmenge und der Sensibilisierungsintensität keine direkte Beziehung besteht. Beispielsweise ist das Erythrosin (Kurve V, Abb. 2) ein ganz guter Sensibilisator, während das 3,3-Dimethylbenzoxycarbocyanin trotz seiner viel besseren Adsorption nur schlecht sensibilisiert.

Für viele Fälle sehr wichtig hingegen ist die Ausbildung einer J-Bande (auch Sensibilisierung zweiter Art

genannt), weil damit oft sehr intensive, nach längeren Wellen steil abfallende Sensibilisierungen erhalten wer-

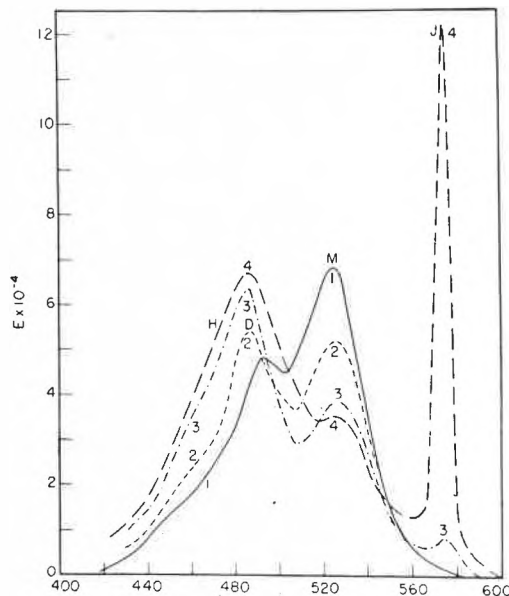


Abb. 3. Absorptionsspektrum von 1,1'-Diäthyl-2,2'-cyaninchlorid in wässriger Lösung bei 25°C. 1–1, $3 \cdot 10^{-5}$ m, 2–1, $3 \cdot 10^{-4}$ m, 3–7, $1 \cdot 10^{-3}$ m, 4–1, $4 \cdot 10^{-2}$ m

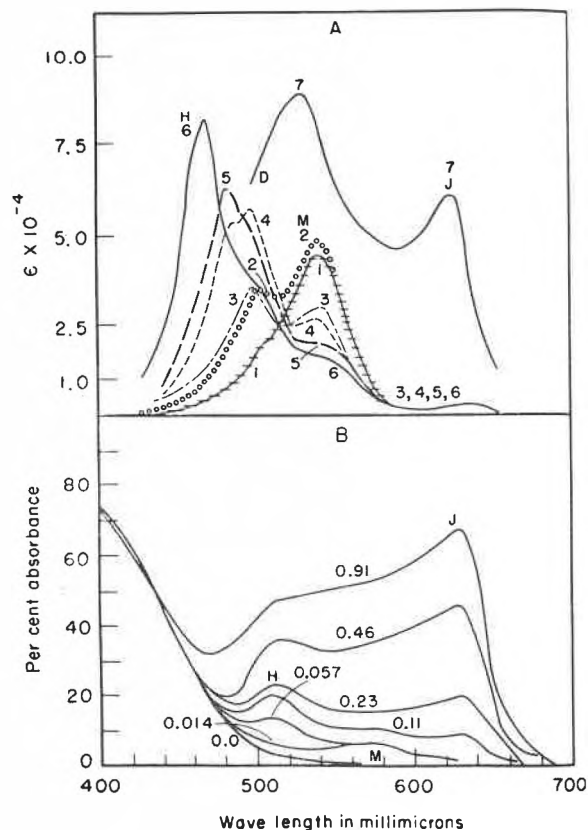
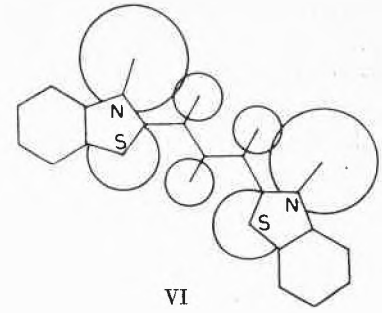
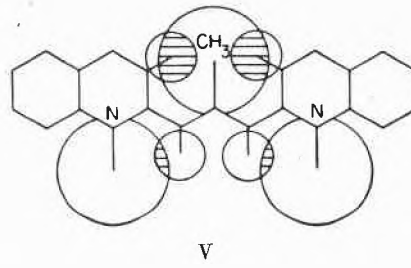
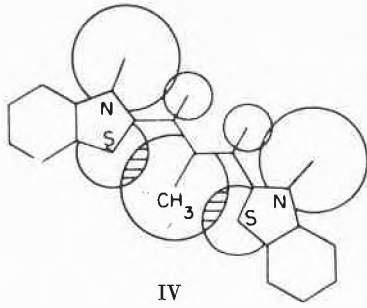


Abb. 4. Absorptionsspektrum von 9-Äthyl-3,3'-Dimethylbenzthiocarbocyanin-Bromid in Wasser und in einer Bromjodemulsion
A: Im Wasser 1 $2 \cdot 10^{-6}$ m, 2 $2 \cdot 10^{-5}$ m, 3 $1 \cdot 10^{-4}$ m, 4 $3 \cdot 10^{-4}$ m, 5 $1 \cdot 10^{-3}$ m, 6 $1 \cdot 10^{-2}$ m, 7 $2 \cdot 10^{-4}$ m mit kolloidem AgBr
B: Bromjodemulsion, 0,93 mg AgBr/cm². Die angegebenen Zahlen geben die μ g Farbstoff/cm² an

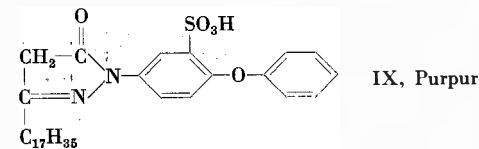
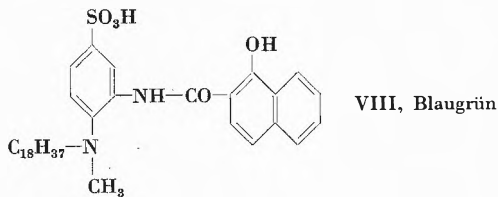
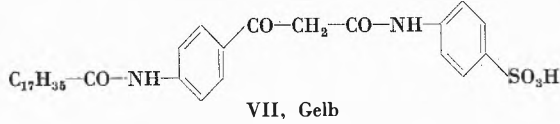
⁵ G. SCHEIBE, *Naturwiss.* 25 75 (1937). Siehe auch MEES, *The Theory of Photographic Process*, Revised Edition, S. 430.



den können, die bei vielen technischen Anwendungen von großer Bedeutung sind. Das Hauptverdienst, die Beziehungen zwischen Konstitution und der Bildungsfähigkeit von J-Aggregaten am Korn genauer untersucht zu haben, kommt L. G. S. BROOKER zu⁶. In diesen Arbeiten wird gezeigt, daß die wesentliche Voraussetzung eine räumlich dichte Packung des Sensibilisator-moleküls ist, aber doch so, daß die Ebenen der beiden heterozyklischen Kerne noch nicht gegeneinander verdreht sind. Formel IV zeigt einen typischen kompakten Farbstoff mit J-Bandenbildung, während der Farbstoff V aus räumlichen Gründen verdreht ist und kaum mehr sensibilisiert. Ist ein Farbstoff locker gebaut (VI), so kann er wohl sensibilisieren, doch braucht es, falls überhaupt noch J-Aggregate gebildet werden, höhere Konzentrationen.

Auch die Einschränkung der Zahl der möglichen Stereoisomeren, wie beispielsweise durch gleiche Substitutionen in den N-Atomen von Imidazolfarbstoffen, führt zu einer Begünstigung der J-Aggregatbildung.

Große Bedeutung bei der Betrachtung der Adsorptionsverhältnisse von Sensibilisatoren besitzt der Einfluß, den all die andern in einer photographischen Emulsion vorhandenen Substanzen auf die Kornoberfläche ausüben. Neben dem Bindemittel, wie Gelatine, können Stabilisatoren, Härtungsmittel, Netzmittel und bei Farbschichten vor allem Kupplungskomponenten mit dem Sensibilisator in Konkurrenz treten, und dieses Kräftespiel an der ohnehin nicht einheitlichen Kornoberfläche ist außerordentlich schwer überblickbar.



Zur Illustration seien zwei Beispiele aus einer Arbeit von KLEIN und MOLL⁷ angeführt. Das erste (Abb. 5) zeigt die Desorption eines bestimmten Farbstoffes durch die drei für den Aufbau eines Farbfilmes notwendigen Kupplungskomponenten. Auf der Abszisse ist die Konzentration der Komponente pro g AgBr aufgetragen, auf der Ordinate die pro g AgBr adsorbierte Sensibilisatormenge. Durch alle drei Komponenten wird der Farbstoff von der Kornoberfläche verdrängt, wenn auch in unterschiedlichem Maße. Der verwendete Farbstoff ist ein einfaches Thiocarbocyanin, die Konstitution der Komponenten geben die Formeln VII bis IX.

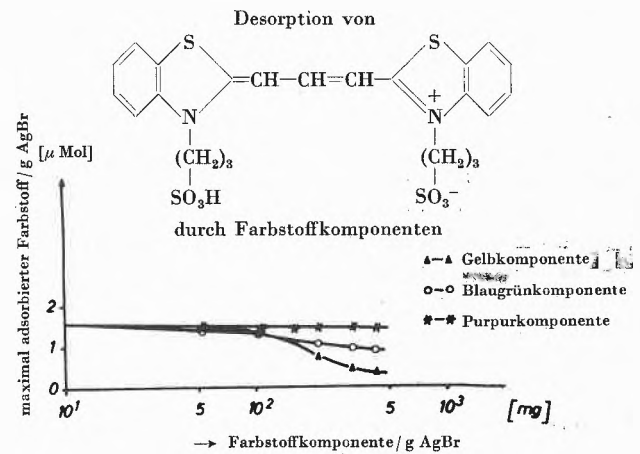
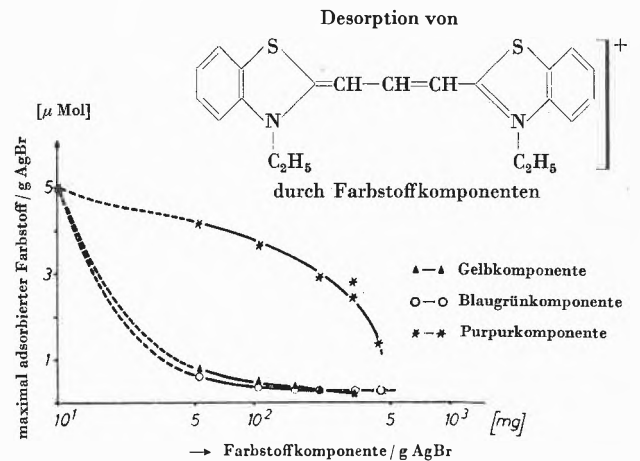


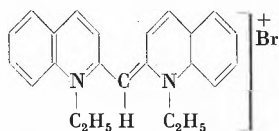
Abb. 5. Desorption des Sensibilisators durch die Kupplungskomponenten von Coloremulsionen

⁶ L. G. S. BROOKER, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 173.

⁷ E. KLEIN und F. MOLL, *Colloque international de photographie scientifique*, Liège 1959.

Substituiert man in den Äthylgruppen am Stickstoffatom des Benzthiazolkerns ein Wasserstoffatom durch eine Sulfogruppe, so erhält man ein Sulfobetain, welches an sich weniger gut adsorbiert, hingegen nur noch durch hohe Komponentenkonzentrationen desorbiert wird.

Das zweite Beispiel zeigt den Einfluß zweier gebräuchlicher Stabilisierungsmittel auf die Adsorption von Pseudoisocyaninbromid an Silberbromid.



Stabilisatorzusatz: 5-Mercaptotetrazol, 5-Methyl-7-oxy-2,3,4-triazaindolin
 Zugabe: 1. Sensibilisator, 2. Stabilisator

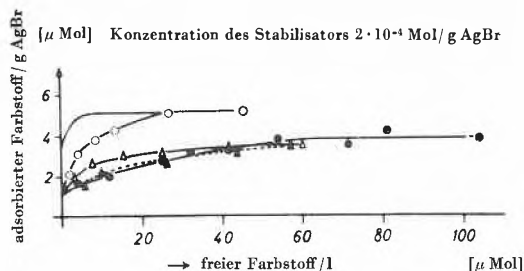


Abb. 6. Desorption des Sensibilisators durch Stabilisatoren

Die Adsorptionsisotherme des Farbstoffes allein wird durch die ausgezogene nicht markierte Kurve wiedergegeben. Durch Zusatz der Stabilisatoren sinkt die adsorbierte Farbstoffmenge. Die resultierende Adsorptionsisotherme ist aber in einem Fall zudem noch abhängig von der Art des Zusatzes der beiden in Konkurrenz stehenden Molekülsorten. Wird das Mercaptotetrazol vor dem Stabilisator zugegeben, so ist die adsorbierte Farbstoffmenge ganz wesentlich niedriger. Beim Indolizin ist die Reihenfolge der Zugabe praktisch ohne Einfluß.

Absorption der Sensibilisatoren

Die Polymethinfarbstoffe haben nicht nur dank ihren sensibilisierenden Eigenschaften in den letzten Jahren eine eingehende Bearbeitung erfahren, sondern sind auch von theoretischer Seite her zu umfangreichen Arbeiten über die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorption herangezogen worden (H. KUHN, G. L. S. BROOKER, PESTEMER u. a.⁸). Da im Zusammenhang mit

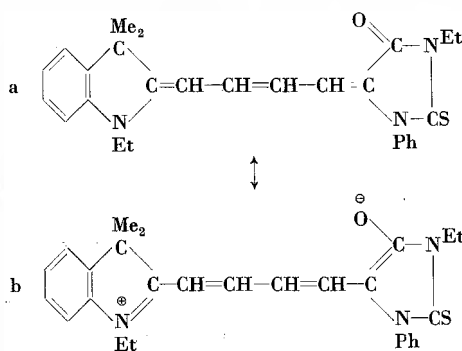


Abb. 8. Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Veränderung des Polarisationszustandes durch das Lösungsmittel

der spektralen Sensibilisierung besonders das Absorptionsspektrum des adsorbierten Farbstoffes interessiert, soll an dieser Stelle lediglich kurz die Veränderung der Absorption durch die Adsorption, die sogenannte Rotverschiebung, besprochen werden.

Eine Gegenüberstellung von Absorptions- und Sensibilisierungsspektrum (was gleichbedeutend ist wie die Absorption in adsorbiertem Zustand) für drei symmetrische Carbocyanine gibt Abb. 7.

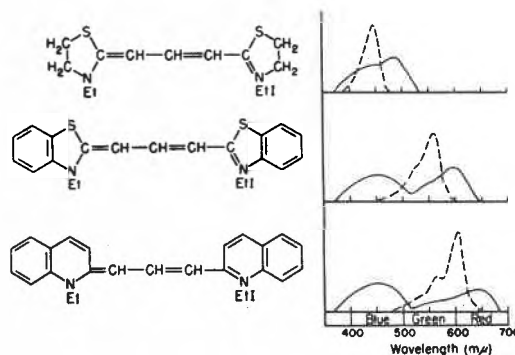
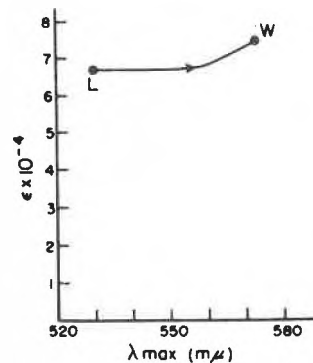


Abb. 7. Veränderung der Absorption durch die Adsorption. Punktierter Kurve: Absorption in methanolischer Lösung. Ausgezogene Kurve: Sensibilisierungsspektrum (die Ordinaten sind nicht miteinander vergleichbar, die eine gibt die Extinktion, die andere die photographische Empfindlichkeit an)

Das Ausmaß der Rotverschiebung ist vom Farbstoff und von der angewandten Konzentration abhängig und kann bis zu 100 mμ betragen. Wie oben bereits gezeigt wurde, treten aber auch im kurzwelligen Gebiet Veränderungen auf (H-Bande, Abb. 4).

Neben der bereits besprochenen Bildung von reversiblen Polymeren, die vor allem im langwelligen Gebiet zu Veränderungen führen kann, muß zur Deutung der Erscheinung besonders die Änderung der Ladungsverteilung durch die stark polare Kornoberfläche herangezogen werden.

Wie bei der Bildung der J-Aggregate, kann die Erscheinung auch hier übersichtlich in Lösungen mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln studiert werden.



⁸ H. PESTEMER und D. BRÜCK, *Houben-Weyl* 1955, Band 3/2, S. 610.

Die in Abb. 8 gezeigte Kurve stellt die Verschiebung des Absorptionsmaximums eines Merocyanins bei sukzessiver Änderung des Lösungsmittels von Lutidin zu Wasser dar⁹. Da je nach der Konstitution des Farbstoffes ebenfalls das umgekehrte Verhalten beobachtet wird, können auch die im kurzweiligen Gebiet auftretenden Veränderungen u. U. durch die Veränderung des Polarisationszustandes bei der Adsorption gedeutet werden. Ein Versuch zur Deutung der H-Bande auf dieser Basis wurde jedoch bis heute noch nicht gemacht.

Energieübertragung

Wie oben ausgeführt wurde, genügen Adsorption und Absorption allein noch nicht zur Erzeugung der spektralen Sensibilisierung. Die dritte notwendige Bedingung zur Bildung eines latenten Bildes ist die Energieübertragung an das Halogensilberkorn. Über den Mechanismus dieser Energieübertragung wurde in älterer und neuerer Zeit sehr viel geschrieben und diskutiert. Heute stehen zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten im Vordergrund der Betrachtung, nämlich der Übergang eines Elektrons vom Farbstoff in das Leitfähigkeitsband des Halogensilbers und die Energieübertragung als solche z. B. durch einen Resonanzvorgang. Zwischen den beiden Theorien ist bis heute keine eindeutige Entscheidung gefallen. Es soll hier auch nicht auf deren Einzelheiten eingegangen werden, sondern es sollen nur die wichtigsten experimentellen Tatsachen aufgeführt werden, die jede Theorie zu berücksichtigen hat¹⁰.

a) Übertragungszahl

Aus den Arbeiten von EGGERT, ARENS und MEIDINGER¹¹ geht hervor, daß ein einzelnes Sensibilisator-molekül in der Lage ist, mehrere Elektronen im Leitfähigkeitsband des Halogensilbers zu erzeugen und damit auch die Bildung mehrerer Silberatome zu verursachen. Definiert man als Übertragungszahl die Anzahl Silberatome, die pro Sensibilisator-molekül gebildet werden können, so findet man, daß diese Übertragungszahl weit über 100 erreichen kann. Sie ist auch abhängig von der Konstitution des Sensibilisators. Es muß allerdings bemerkt werden, daß eine so hohe Übertragungszahl zur Erzeugung eines normalen latenten Bildes gar nicht notwendig ist, weil die Anzahl der Sensibilisator-moleküle pro Korn viel größer ist als die zur Erzeugung der Entwickelbarkeit notwendige Zahl der Silberatome. Die Möglichkeit der Regenerierung des Farbstoffmoleküls muß aber vorhanden sein.

b) Keimverteilung

Die bei der Belichtung erzeugten Entwicklungskeime können sich an der Kornoberfläche oder im Korninnern

befinden. Die Topographie dieser Keime ist abhängig von der Emulsion und von den Belichtungsbedingungen. Die Emulsionsrezeptur bedingt eine bestimmte gegebene Verteilung der Störstellen im Kristall und hat damit einen wesentlichen Einfluß auf die Verteilung des latenten Bildes. Durch die verschiedenen möglichen Belichtungsbedingungen (kurzzeitig mit hoher Intensität oder umgekehrt) werden die vorhandenen Störstellen verschieden beliefert, was zu der unterschiedlichen Verteilung der Entwicklungskeime führt. Im Zusammenhang mit der spektralen Sensibilisierung ist wichtig, daß bis heute keine Unterschiede im Verhalten des latenten Bildes, erzeugt durch Belichtung im Blau oder erzeugt durch Belichtung im Sensibilisierungsbereich, gefunden werden konnten. Obschon im Sensibilisierungsbereich die Leitfähigkeitselektronen alle an der Kornoberfläche gebildet werden müssen, zum Unterschied bei der Belichtung im Blau, konnte bis heute kein Unterschied in der Topographie der Keime gefunden werden.

c) Übersensibilisierung und Antisensibilisierung

Schon vor längerer Zeit wurde festgestellt, daß man bei Verwendung zweier verschiedener Sensibilisatoren unter Umständen eine wesentlich intensivere Sensibilisierung erhält, als dies die Intensitäten der Einzelfarbstoffe erwarten ließen. Eine genauere Untersuchung ergab dann, daß es nicht notwendig ist, eine Sensibilisator-kombination zu verwenden, sondern daß oft andere Stoffe ebenso in der Lage sind, die Wirksamkeit eines Sensibilisators zu erhöhen. Man nennt solche Stoffe Übersensibilisatoren, und sie wirken meist schon in außerordentlich kleiner Konzentration, verglichen mit der Sensibilisatorkonzentration, ohne daß sie auf die Adsorption und Absorption des Sensibilisators einen wesentlichen Einfluß auszuüben vermögen¹².

Nahe verwandt mit der Übersensibilisierung ist die von CARROLL und WEST¹³ entdeckte Antisensibilisierung. Bei der Antisensibilisierung tritt bei Zusatz eines bestimmten Stoffes, des Antisensibilisators, genau das Umgekehrte wie bei der Übersensibilisierung ein; die Sensibilisierungsintensität sinkt stark ab, ohne daß eine Desensibilisierung im Eigenempfindlichkeitsbereich auftreten würde. Schematisch sind die Verhältnisse in der Abb. 9 wiedergegeben.

Beide Erscheinungen sind miteinander verwandt und stehen in engem Zusammenhang mit der Bildung von J-Aggregaten. Wie die Arbeiten von CARROLL und WEST zeigten, wird durch einen Übersensibilisator der Übergang der durch den Farbstoff aufgenommenen Energie an das Halogensilber erleichtert, durch den Antisensibilisator aber erschwert. Notwendig ist also, daß Über- und Antisensibilisator in die polymeren Aggregate eingebaut werden und daß sie in der Lage sind, die durch

⁹ L. G. S. BROOKER, *Experientia Supplementum II*, Birkhäuser, Basel 1956, S. 229. Siehe auch K. DIMROTH, *Chimia* 15 (1961) 80.

¹⁰ Siehe z. B. W. WEST, *J. Chim. Physique* 1958, 672.

J. ZÖRNER, W. MEIDINGER und H. ARENS, *Helv. Chim. Acta* 31 (1958) 1163.

¹² R. BRUNNER, A. E. OBERTH, G. PICK und G. SCHEIBE, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 132 und 146.

¹³ B. H. CARROLL und W. WEST, *Photographic Sensitivity*, Butterworths, Scientific Publications, London 1951, S. 162.

dieses Aggregat transportierte Energie aufzunehmen. Sie unterscheiden sich einzig darin, was sie mit der aufgenommenen Energie machen. Während sie der Übersensibilisator für die Sensibilisierung nutzbar verwertet durch Übertragung auf das Korn, wird sie durch den Antisensibilisator zerstört.

Konstitutionsmäßige Zusammenhänge zwischen Sensibilisator und Übersensibilisator kennt man bis heute kaum; dagegen gehören die Antisensibilisatoren zu den überladenen Sensibilisatoren, d. h. zu Polymethinfarbstoffen, bei welchen die heterozyklischen Kerne aus räumlichen Gründen nicht mehr in einer Ebene liegen können und die die aufgenommene Energie durch thermische Schwingungsvorgänge oder Fluoreszenz verlieren.

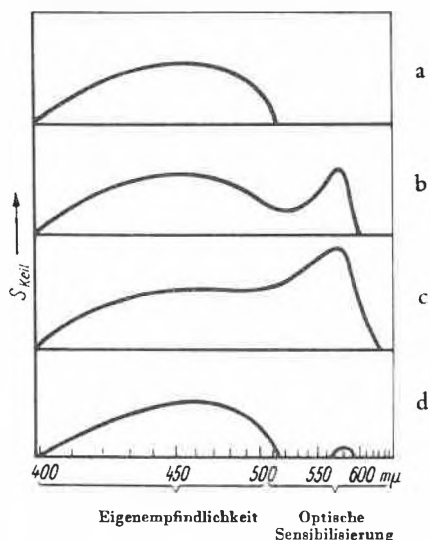


Abb. 9. Schematische Darstellung von Über- und Antisensibilisierung. a) unsensibilisierte Emulsion, b) spektralsensibilisierte Emulsion, c) übersensibilisierte Emulsion, d) antisensibilisierte Emulsion

d) Desensibilisierung

Die Desensibilisierung photographischer Schichten ist eine an sich schon lange bekannte Erscheinung. Es gibt Desensibilisatoren, die in sehr kleiner Konzentration fähig sind, bei der Belichtung die Erzeugung eines entwickelbaren latenten Bildes zu verhindern, die aber ein bereits vorhandenes latentes Bild nicht beeinflussen.

Ohne näher auf die heutige Auffassung über die Desensibilisierung einzugehen, muß eine Theorie über die

spektrale Sensibilisierung auch der Tatsache gerecht werden, daß eine große Zahl von Sensibilisierungsfarbstoffen gleichzeitig mit ihrer sensibilisierenden Wirkung desensibilisierende Eigenschaften erkennen lassen. Es gibt Farbstoffe, bei denen diese Wirksamkeit schon bei niedriger Konzentration auftritt, bei andern kann sie erst bei höheren Mengen festgestellt werden. Damit steht auch im Zusammenhang, daß die optimale Sensibilisierungsintensität normalerweise weit unterhalb der monomolekularen Bedeckung der Kornoberfläche durch den Sensibilisator erreicht wird. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 10.

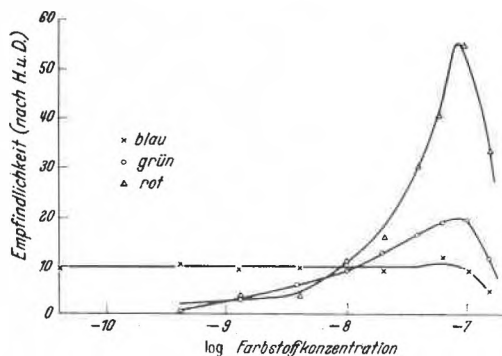


Abb. 10. Abhängigkeit der spektralen Empfindlichkeit von der Farbstoffmenge

Das Abfallen der Empfindlichkeit erfolgt für alle drei in Betracht gezogenen Spektralbereiche an der gleichen Stelle. Erst von dieser Konzentration an ist der Farbstoff in der Lage, die Entstehung eines latenten Bildes zu verhindern, d. h. er wirkt als Desensibilisator.

Schlußbemerkungen

Viele Erscheinungen der spektralen Sensibilisierung photographischer Emulsionen können heute verstanden werden und fanden in den letzten Jahren eine befriedigende Deutung. Man kann aber das Gesamtproblem nicht als gelöst betrachten. Besonders die Frage der Energieübertragung steht weiterhin zur Diskussion, und auch bei der Übersensibilisierung liegen noch ungelöste Probleme vor. Viele Unsicherheiten kommen vor allem durch die Inhomogenität der Kornoberfläche, und es darf gerade durch Untersuchungen von dieser Seite viel erwartet werden für die tiefere Durchdringung des Gesamtproblems.