

Der Wirkungsmechanismus von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren*

Von E. J. BIRR

Wissenschaftliche Untersuchungslaboratorien Ferrania, S.p.A., 3M Co. Subsidiary, Ferrania (Italien)

Summary

The effect of *fog inhibitors* as stabilizers of photographic emulsions is based on the prevention of the catalytic action of the active centres during digestion, storage and development by the adsorbed antifogging agents. The effect of the *emulsion stabilizers* in the emulsion depends on the accelerated formation of the ripening products in a photographically inactive state away from the surface of the silver halide grain, by contrast with normal digestion. This type of formation of the deposit is conditioned by increased concentration of the emulsion stabilizers in the gelatin adsorbed on the silver halide grain and by the high reaction velocity of their silver salts. The silver ions of the emulsion stabilizer salts are not bound to gelatin and therefore are not hindered in their ability to react with the digestion agents compared with the other silver salts present in the gelatin phase. The inefficiency of emulsion stabilizers in the developer is due to their desorption from the active centres of the grain by potassium bromide, developing agents and sulphite. The speed increasing effect of emulsion stabilizers added to the emulsion depends on the displacement of some of the gelatin adsorbed on the grain.

Zusammenfassung

Die Wirkung der *Antischleiermittel* (*fog inhibitors*) als Stabilisatoren photographischer Emulsionen beruht auf der Behinderung der katalytischen Wirkung der Keime bei der Nachreifung, bei der Lagerung und bei der Entwicklung durch die adsorbierten Antischleiermittel. Die stabilisierende Wirkung der *Emulsionsstabilisatoren* (*emulsion stabilizers*) ist auf die gegenüber dem normalen Nachreifprozeß beschleunigte Bildung der Reifprodukte in einer photographisch unwirksamen Form entfernt von der Halogensilberoberfläche zurückzuführen. Diese Form der Abscheidung ist bedingt durch die hohe Konzentration der Emulsionsstabilisatoren in der von dem Korn adsorbierten Gelatine und durch die große Reaktionsgeschwindigkeit ihrer Silbersalze, deren Silberionen keine Gelatine gebunden haben und daher im Vergleich zu den anderen in der Gelatinephase vorhandenen Silbersalzen in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber den Reifkörpern nicht gehemmt sind. Die Unwirksamkeit der Emulsionsstabilisatoren im Entwickler ist durch ihre Desorption von den Keimen vor allem durch Kaliumbromid, Entwicklersubstanzen und Sulfit bedingt. Ihre die Empfindlichkeit steigernde Wirkung als Emulsionszusatz beruht auf der teilweisen Verdrängung der am Korn adsorbierten Gelatine.

1. Die in photographischen Halogensilber-Gelatine-Emulsionsschichten während der Lagerung eintretenden Änderungen und die diesen Änderungen zugrunde liegenden Reaktionen

Die bei der Lagerung lichtempfindlicher Halogensilberschichten in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingun-

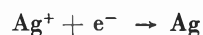
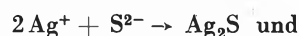
gen, wie Feuchtigkeit und Temperatur, auftretenden Änderungen beeinflussen die drei charakteristischen Größen einer photographischen Emulsion:

- der Schleier nimmt zu,
- die Empfindlichkeit sinkt, unter Umständen jedoch erst nach einer geringen Zunahme, so daß sie im Laufe der Lagerung durch ein Maximum geht, und
- die Gradation nimmt ab.

Bei der Lagerung der photographischen Schicht sind gegenüber der chemischen Reifung einer Emulsion die folgenden Bedingungen geändert:

- die Temperatur ist erniedrigt,
- die Konzentration der löslichen Salze ist durch die Trocknung um etwa eine Zehnerpotenz erhöht, und
- die Oberfläche der vergossenen Emulsion hat gegenüber der Emulsion während der Reifung sehr stark zugenommen.

Die bei der Lagerung auftretenden Veränderungen der photographischen Größen lassen sich als Fortsetzung der Reaktionen der chemischen Reifung



auffassen¹. Bisher erscheint es nicht möglich, die Menge der Reifkörper und ihren Verbrauch während der Reifung so einzustellen, daß bei dem Abbruch der Reifung in dem Augenblick, in dem die erwünschten optimalen photographischen Eigenschaften der Emulsion erreicht sind, die Konzentration der Reifkörper Null wird.

Als Reaktionspartner stehen diesen noch in der Emulsion vorhandenen Reifkörpern

1. die Ag^+ der Kornoberfläche und
2. die Ag^+ in der Gelatinephase der Emulsion

* Nach einem im Photographischen Kolloquium der ETH in Zürich am 22. Mai 1969 gehaltenen Vortrag.

¹ E. FUCHS, *Photogr. Ind.* 30 (1932) 843. B. H. CARROLL, D. HUBBARD und C. M. KRETCHMAN, *Nat. Bur. Stand. J. Res.* 12 (1934) 223. MICHAÏLOW, *Kinofotokhim. Prom.* 3 (1935) 18. K. W. TSCHIBISSOW, *Kinofotokhim. Prom.* 3 (1935) 108. A. B. PYANITZKAYA, L. P. MELNICHUK, Z. L. BROUN und K. W. TSCHIBISSOW, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.* 9 (1964) 321.

gegenüber. Dieses letztere System ist aus den Komponenten aufgebaut: Ag^+ , Br^- (zur Vereinfachung soll nur eine reine AgBr -Emulsion betrachtet werden), H_2O und Gelatine mit den folgenden Gleichgewichten:

- Löslichkeitsprodukt des Silberbromids und
- Bildungskonstanten der komplexen $\text{AgBr}_n^{(n-1)-}$ -Ionen, wobei besonders die AgBr_3^{2-} - und AgBr_5^{4-} -Ionen berücksichtigt werden sollen²,
- die Adsorption der Br^- -Ionen auf den Kornoberflächen der Silberbromidkristalle soll nicht in Betracht gezogen werden, und
- die Dissoziationskonstante des Wassers,
- die basische und die saure Dissoziationskonstante der Gelatine und, da die Gelatine im neutralen und basischen Bereich mit den Silberionen Silbergelatinatkomplexe bildet,
- die Komplexbildungskonstante der Gelatine mit den Silberionen³.

Da die Silbergelatinat-Bildung bevorzugt im basischen und neutralen Bereich stattfindet und also pH -abhängig ist, sind im Gegensatz zum System $\text{AgBr}/\text{H}_2\text{O}$ im System $\text{AgBr}/\text{H}_2\text{O}/\text{Gelatine}$ pH und pAg nicht mehr unabhängig voneinander⁴. Weiterhin ist noch die Adsorption der Gelatine auf der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle zu berücksichtigen⁵.

In Abb. 1 ist das System durch die Aktivität der einzelnen Komponenten Ag^+ , AgBr_3^{2-} , AgBr_5^{4-} und Silbergelatinat in Abhängigkeit vom pAg -Wert dargestellt. Zur Wiedergabe der Aktivität der Silbergelatinat-Ionen wurden die Messungen von LANZA und MAZZEI³ unter der Annahme einer Emulsion mit 50 g Gelatine von einem Molekulargewicht von 100 000 pro 1 Emulsion verwendet, wobei für die höheren pAg -Werte eine Extrapolation versucht wurde.

Schon FORSGARD⁶ wies ohne Berücksichtigung des Silbergelatinats auf den Zusammenhang zwischen dem Minimum der Silberionenaktivität der verschiedenen Formen der Silberionen und dem Minimum des Schleiers bei höheren pAg -Werten hin. Er zog aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß das Minimum des Schleiers mit dem Schnittpunkt der Aktivität des Silberions und

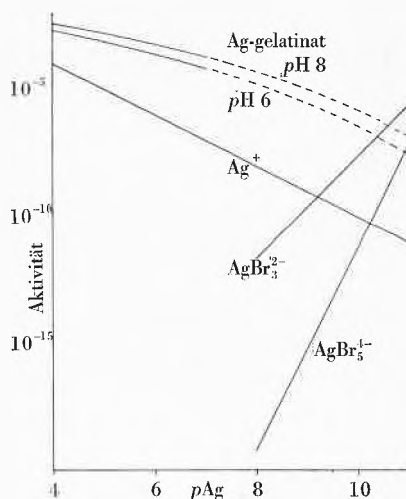


Abb. 1. Aktivität der silberenthaltenden Ionen im Gleichgewicht mit AgBr bei 25°C in Abhängigkeit vom pAg -Wert

des AgBr_5^{4-} -Ions identisch ist. Die auch von unseren Untersuchungen bestätigte starke pH -Abhängigkeit des Schleiers unterhalb von pAg 9,5 und seine Unabhängigkeit oberhalb von pAg 9,5 drängt zu dem Schluß, daß es sich um den Schnittpunkt der pH -abhängigen Aktivität des Silbergelatinats mit der Summe der $\text{AgBr}_n^{(n-1)-}$ -Ionen-Aktivitäten handelt⁷. Auf die Bedeutung des Silbergelatinats als Keimbildner war schon von SCHLEUSSNER⁸ hingewiesen worden. Der außerordentlich steile Anstieg des Schleiers bei steigendem pAg ist nicht auf einen steileren Anstieg der Konzentration der AgBr -Komplexe gegenüber dem Silberion oder den Silbergelatinat-Ionen zurückzuführen, sondern hängt mit der größeren, später zu besprechenden Reaktionsfähigkeit dieser Komplexe zusammen.

Diese Grundreaktionen der Reifung können in einem photographischen Material durch zahlreiche andere Reaktionsmöglichkeiten überlagert werden, wie z. B. durch die Wirkung von Zusätzen zur Emulsion, wie optische Sensibilisatoren, Härtungsmittel, Weichmacher, Netzmittel, Filterfarbstoffe u. a. m., und ferner durch Einflüsse der Unterlage, des Verpackungsmaterials und der Atmosphäre auf die stark vergrößerte Oberfläche. So ergeben sich zahlreiche Variationen des geschilderten normalen Ablaufs der Alterung photographischer Emulsionen⁹. Von SCHEBERSTOW¹⁰ wurde auf einige derartige Möglichkeiten hingewiesen, die unter der Bezeichnung «anormale Alterung» zusammengefaßt wurden. Es handelt sich hierbei nicht um einen grundsätzlich verschiedenen Alterungsmechanismus, sondern um eine Überlagerung des normalen Ablaufs durch andere Vorgänge,

² W. ERBEB, *Z. anorg. allg. Chem.* 248 (1941) 36. H. CHATEAU und J. POURADIER, *Sci. Ind. Photogr.* 23 (1952) 225. J. POURADIER, A. M. VENET und H. CHATEAU, *J. Chim. Physique* 51 (1954) 375.

³ B. H. CARROLL und D. HUBBARD, *Nat. Bur. Stand. J. Res.* 7 (1931) 811. P. WULFF und W. EHRENBERGER, *Photogr. Korr.* 70 (1935) 155. P. WULFF, *Z. wiss. Photogr.* 34 (1935) 59. J. POURADIER und J. ROMAN, *Sci. Ind. Photogr.* 23 (1952) 2, 4. H. PIETSCH und D. TREUE, *Z. Chem.* 4 (1964) 125 (Komplexbildungskonstante des Ag -Gelatins nach D. WALTHER). P. LANZA und I. MAZZEI, *J. Electroanal. Chem.* 12 (1966) 320. A. NARATH und D. GUNDLACH, *Photogr. Korr.* 105 (1969) 69.

⁴ S. E. SHEPPARD und C. L. GRAHAM, *J. Franklin Inst.* 230 (1940) 619.

⁵ J. M. EDER, *Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien* 90 (1884) 11, 1907. S. E. SHEPPARD, R. H. LAMBERT und R. L. KEENAN, *J. Physic. Chem.* 36 (1936) 174. S. E. SHEPPARD, R. H. LAMBERT und D. SWINEHART, *J. Chim. Physique* 13 (1945) 372. H. G. CURME und C. C. NATALE, *J. Physic. Chem.* 68 (1964) 3009. A. M. KRAGH, R. PEACOCK, *J. Photogr. Sci.* 15 (1967) 270.

⁶ F. C. FORSGARD, *Photogr. Sci. Eng.* 3 (1959) 23.

⁷ E. J. BIRR, *Schweiz. Photogr. Rdsch.* 26 (1961) 411, 437, 465.

⁸ W. SCHLEUSSNER, *Z. wiss. Photogr.* 34 (1935) 63.

⁹ T. D. SMITH, *J. Photogr. Sci.* 1 (1953) 138.

¹⁰ V. I. SCHEBERSTOW, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 73 (1950) 1231. *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.* 4 (1959) 100, 5 (1960) 10, 5 (1960) 62, 7 (1962) 241. A. S. KEINMAN und V. I. SCHEBERSTOW, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.* 13 (1968) 145.

für die jedoch kein allgemeiner, sondern nur von Fall zu Fall ein spezieller Mechanismus angebbbar ist.

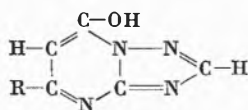
2. Die verschiedenen Möglichkeiten der Aufrechterhaltung des Gleichgewichts in photographischen Halogensilber-Gelatine-Emulsionsschichten während der Lagerung

Um das bei Abbruch der Reifung entstandene Gleichgewicht in der photographischen Emulsion während ihrer Lagerung aufrechtzuerhalten, bestehen die Möglichkeiten der pH-Einstellung, der pAg-Einstellung und des von DIETERLE, MATTHIES, REITSTÖTTER, WENDT und WULFF¹¹ zuerst vorgeschlagenen Zusatzes von organischen Verbindungen – den sogenannten Stabilisatoren – zur Emulsion, wenn man von den äußeren physikalischen Eingriffsmöglichkeiten in die Schicht, wie Änderung der Feuchtigkeit und Änderung der Temperatur, absieht.

Unter der Einschränkung, daß Verbindungen, die Redoxsysteme darstellen, und andere, die die Eigenschaft der Keimblößlegung zeigen, hier nicht erörtert werden sollen¹², kann man bei den bisher vorgeschlagenen Stabilisatoren ihrem photographischen Verhalten nach zwei verschiedene Klassen von Stoffen unterscheiden, nämlich

1. *Antischleiermittel* (*antifogging agents, fog inhibitors*), die sowohl als *Entwicklungsklarhalter* (*development fog inhibitors*) wie auch als *Emulsionsklarhalter* (*emulsion fog inhibitors*) wirksam sind, in beiden Fällen jedoch *unter Beeinträchtigung* charakteristischer Eigenschaften der photographischen Emulsion, wie besonders der Empfindlichkeit, und
2. *Emulsionsstabilisatoren* (*emulsion stabilizers*), die die charakteristischen Eigenschaften einer Emulsion *ohne Beeinträchtigung* während der Lagerung aufrecht erhalten, die jedoch im Entwickler wirkungslos sind.

Die Glieder der homologen Reihe einer Verbindungsklasse, des 5-Alkyl-7-oxy-1,3,4-triaza-indolizins¹³



können je nach Größe des substituierten Alkyls R beiden Klassen von Stabilisatoren angehören. Ist das Alkyl C₄ und größer, so sind die Verbindungen *Antischleiermittel*, ist das Alkyl dagegen Methyl oder Propyl, so sind die entsprechenden Triaza-indolizine *Emulsionsstabilisatoren*¹⁹.

Weitere *Antischleiermittel* sind organische Verbindungen mit silberspezifischer NH- oder SH-Gruppe, wie z. B. Imidazole, Triazole und deren Derivate und als Vertreter der Mercapto-Verbindungen z. B. Aryl-mercapto-tetrazole.

3. Der Mechanismus der Stabilisierung durch Antischleiermittel

Zum Mechanismus der Stabilisierung durch die *Antischleiermittel* wurde von WENDT und WULFF die Theorie aufgestellt, daß diese Verbindungen ein durch ein Silberatom ersetzbares Wasserstoffatom enthalten müssen und daß sie auf der Oberfläche des Halogensilberkorns adsorptiv gebunden sind. Den wirklichen Verhältnissen besser entsprechend ist die Vorstellung von THOMPSON¹⁴, daß die Antischleiermittel nicht nur auf der Kornoberfläche, sondern auch auf den aktiven Zentren und auf den daraus gebildeten Empfindlichkeitszentren adsorbiert sind und so deren Wachstum und ihren Übergang in Schleierkeime verhindern.

Diese Anschauung wurde durch die Untersuchung von RADÓ bestätigt¹⁵, der zeigte, daß der Empfindlichkeitsverlust, der bei Zusatz von Phenyl-mercapto-tetrazol zu einer photographischen Emulsion eintritt, bei vorhergehender Entfernung der Reifkeime entscheidend vermindert wird. Die Adsorption selbst wurde durch die Messung der Adsorptionswärmen von Stabilisatoren auf Silber und Silbersulfid von WOOD¹⁶ wie auch durch die Messung der Adsorption selbst auf Silber und Silbersulfid ohne und bei Gegenwart von Gelatine untersucht¹⁷, wobei besonders die starke Adsorption der Antischleiermittel auf Silber bei Gegenwart von Gelatine im Gegensatz zu den Emulsionsstabilisatoren bemerkenswert ist.

Mit dieser Adsorption auf den Kornoberflächen bzw. auf den Keimen hängt die klarhaltende Wirkung der *Antischleiermittel* im Entwickler engstens zusammen. So ergab die Untersuchung von Nitrobenzimidazol und Mercaptobenzimidazol¹⁸ für Nitrobenzimidazol eine starke Adsorption auf dem Halogensilber, eine klarhaltende Wirkung in der Emulsion und die starke desensibilisierende und klarhaltende Wirkung im alkalischen Gebiet im Gegensatz zu Mercaptobenzimidazol, bei dem eine augenblicklich eintretende Adsorption mit der klarhaltenden Wirkung im Entwickler im sauren Bereich verbunden ist.

Einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Klarhaltung im Entwickler zeigt die Untersuchung der mit Alkylgruppen größer als C₄ substituierten Triaza-indolizine¹⁹ im Gegensatz zu dem

¹¹ AGFA, J. REITSTÖTTER, DRP 431 634 (1.2.25); W. DIETERLE, O. MATTHIES und J. REITSTÖTTER, DRP 437 000 (8.10.25); P. WULFF und B. WENDT, DRP 445 753 (21.5.26).

¹² F. W. H. MUELLER, *International Congress on Photographical Sciences, Tokyo (Japan) 1967*.

¹³ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photograph.* 47 (1952) 2.

¹⁴ TH. R. THOMPSON, *Photogr. Sci. Eng.* 3 (1959) 272.

¹⁵ A. RADÓ, *Z. wiss. Photograph.* 56 (1962) 141.

¹⁶ H. W. WOOD, *J. Photograph. Sci.* 14 (1966) 72.

¹⁷ E. J. BIRR, C. BERTOLOTTI, G. CIBRAIO und M. GANDINO, *J. Photograph. Sci.* 17 (1969) 91.

¹⁸ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photograph.* 48 (1953) 103.

¹⁹ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photograph.* 50 (1955) I 124.

Methyl- und Propyl-Derivat, die keine Klarhaltung und keine Adsorption auf dem Korn aufweisen. Der gleiche Zusammenhang zwischen Klarhaltung und Adsorption gilt auch für die physikalische Entwicklung²⁰.

Der Einfluß von verschiedenen Antischleiermitteln als Reifungszusatz²¹ auf die Bildung von Silber und Silbersulfid wurde ebenfalls untersucht. Bei Gegenwart von Gelatine²² zeigen Benzotriazol und Nitrobenzimidazol stets eine Hemmung der Silberbildung mit steigender Konzentration ebenso wie ein mit einer Heptylgruppe substituiertes Triaza-indolizin, das zu den Antischleiermitteln zu rechnen ist. Die Silbersulfidbildung in Gelatine wird nur von Benzotriazol gehemmt, nicht jedoch von Nitrobenzimidazol, eine Erscheinung, die später zu besprechen sein wird.

Der Einfluß von Phenylmercaptotetrazol auf die Bildung von Silbersulfid bei Gegenwart von Gelatine wurde von BERENDSEN, FAELENS und DUPAIN-KLERKX²³ untersucht. Sie fanden nach einer Beschleunigung mit steigender Konzentration die zu erwartende Hemmung der Silbersulfidbildung durch dieses Antischleiermittel. Der bei geringen Konzentrationen beobachtete Anstieg der Bildungsgeschwindigkeit von Silbersulfid wird von den Autoren darauf zurückgeführt, daß bei kleinen Phenylmercaptotetrazol-Konzentrationen, die zu klein sind, um das Thiosulfat von der Oberfläche des Korns zu verdrängen, diese jedoch die Silbersulfidbildung durch die Stabilisierung kleiner Silbersulfidkeime katalysieren.

Die Wirkung der Antischleiermittel als Reifzusatz ist schematisch in Abb. 2 für ein beliebiges Antischleiermittel und für Nitrobenzimidazol wiedergegeben. Während die Empfindlichkeit bei Zusatz des Antischleiermittels vermindert wird und die Bildung von Reifkörperprodukten – eventuell nach einer Beschleunigung wie für Phenylmercaptotetrazol gezeigt – gestoppt wird, ergibt Nitrobenzimidazol ebenfalls das Abstoppen der photographischen Empfindlichkeit unter Empfindlichkeitsverlust und ebenfalls das Abstoppen der Silberbildung, aber eine unbeeinflusste oder sogar beschleunigte Weiterbildung von Silbersulfid.

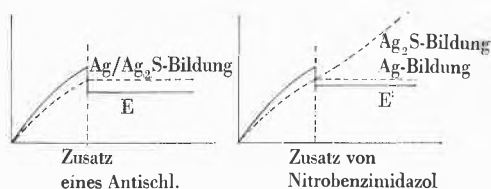


Abb. 2. Schematische Darstellung der Wirkung des Zusatzes von Antischleiermitteln zur Reifung

²⁰ R. B. PONTIUS, R. J. NEWMILLER und R. M. COLE, *Photographic Science, Symposium Zürich*, Focal Press 1963, S. 178.

²¹ E. J. BIRR, *Veröff. wiss. Photo-Labor AGFA IX* (1961) 7.

²² Die Messungen von T. HABU (*J. Soc. Sci. Photogr. Japan* 22 [1959] 6) wurden ohne Gelatine durchgeführt, so daß ihr Ausagewert für Emulsionen nur gering ist.

²³ R. BERENDSEN, P. FAELENS und L. DUPAIN-KLERKX, *J. Photogr. Sci.* 16 (1968) 31.

Der Empfindlichkeitsabfall der Emulsion bei Zusatz von Antischleiermitteln ist durch die Behinderung der Entwicklung infolge der Adsorption der Antischleiermittel auf den Keimen bedingt. Andererseits haben HAMILTON und BRADY²⁴ gezeigt, daß die Adsorption von Phenylmercaptotetrazol auf dem Halogensilberkorn die Konzentration der Zwischengitter-Silberionen herabdrückt und die mittlere freie Lebensdauer der Photoelektronen im Kristall erhöht, also direkt in den Elementarprozeß eingreift. Ob ein Teil des bei Zusatz von Phenylmercaptotetrazol zu beobachtenden Empfindlichkeitsverlustes auf diesen Eingriff in den Elementarprozeß zurückzuführen ist²⁵, erscheint fraglich²⁶, da das Methyl-substituierte Triaza-indolizin als Emulsionsstabilisator etwa gleich große Effekte auf die Zwischengitter-Silberionen und auf die Lebensdauer der Photoelektronen ohne Empfindlichkeitsverlust ergibt²⁴. Sicher ist wohl nur, daß bei Zusatz von Antischleiermitteln wie von Emulsionsstabilisatoren zu Emulsionen die Empfindlichkeit nicht mehr als unabhängig von der Belichtungsintensität anzusehen ist²⁷.

4. Unterschiedliches Verhalten von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren

Da die Antischleiermittel und Emulsionsstabilisatoren Silbersalze bilden und als Säuren und teilweise ebenfalls als Basen reagieren können, ist die Löslichkeit ihrer Silbersalze nicht mehr pH-unabhängig (Benzimidazole¹⁸, Triazole, Tetrazole²⁸, Aza-indolizine^{29, 30}).

Die Stabilisatoren nehmen an den beiden folgenden Gleichgewichten teil:

$$(1) \quad [Ag^+][Sta^-] = L,$$

$$(2) \quad \frac{[H^+][Sta^-]}{[HSta]} = K_s.$$

Bei der Dissoziation des Silbersalzes ist daher die Konzentration der gebildeten Silber-Ionen $[Ag^+]$ gleich der Summe der Konzentrationen der Stabilisator-Ionen $[Sta^-]$ und der nach (2) gebildeten undissoziierten Moleküle $[HSta]$:

$$(3) \quad [Ag^+] = [Sta^-] + [HSta].$$

Setzt man (1) und (2) in (3) ein, so erhält man:

$$(4) \quad [Ag^+] = \sqrt{L \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s} \right)}$$

²⁴ J. F. HAMILTON und L. E. BRADY, *J. Physic. Chem.* 66 (1968) 2384.

²⁵ H. FRIESER, G. HAASE und E. KLEIN, *Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden*, Frankfurt am Main 1968, Band 2, S. 727.

²⁶ A. RADÓ, *Kép-és Hangtechn.* 6 (1961) 166.

²⁷ R. W. SWENSON, F. C. FORSGARD und R. V. DYBA, *Photogr. Sci. Techn.* 11 3 (1956) 162.

²⁸ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr.* 49 (1954) 1.

²⁹ E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr.* 49 (1954) 261.

³⁰ E. KLEIN, *Z. wiss. Photogr.* 52 (1958) 157. V. A. PAVLOVA, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.* 3 (1958) 101. G. F. FAERMAN, *J. Photogr. Sci.* 15 (1967) 23. E. J. BIRR¹⁷.

oder nach PAVLOVA³⁰ bei Berücksichtigung auch der basischen Dissoziationskonstante K_b des Stabilisators:

$$(5) \quad [Ag^+] = \sqrt{L \left(1 + \frac{[H^+]}{K_s} + \frac{[H^+]^2 K_b}{K_s K_w} \right)},$$

wobei K_w die Dissoziationskonstante des Wassers ist. Die Erweiterung (5) ist jedoch für die emulsionstechnisch wichtigen pH-Bereiche praktisch ohne Bedeutung.

In Abb. 3 ist die Konzentration der Silber-Ionen der Silbersalze einiger Antischleiermittel und Emulsionsstabilisatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert eingetragen^{17, 30}.

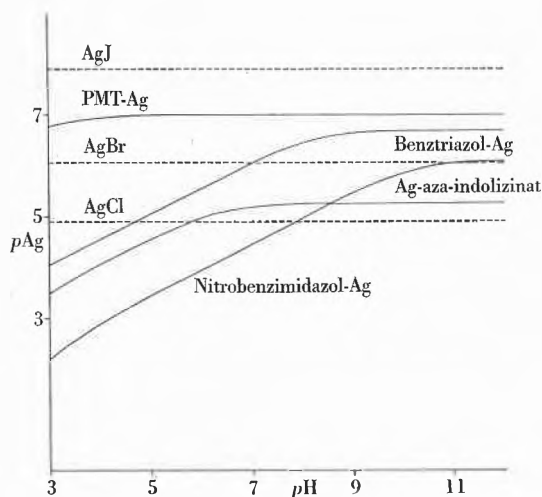


Abb. 3. Silberionenkonzentration der Silbersalze einiger Stabilisatoren in Abhängigkeit vom pH-Wert

Nach SCHEBERSTOW³¹ ist die Adsorption eines Stabilisators auf einem Silberhalogenid weitgehend von dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte des Silbersalzes des Stabilisators und dem des Halogensilbersalzes bestimmt, auf dem die Adsorption stattfindet. Nach Abb. 3 wäre daher für das Methyl-oxy-triaza-indolizin ab pH 7 in erster Annäherung eine konstante Adsorption zu erwarten. Das ist jedoch nicht der Fall, wie die Bestimmung der Adsorption dieses Emulsionsstabilisators auf den Körnern einer Emulsion bei verschiedenen pH-Werten zeigt¹⁷.

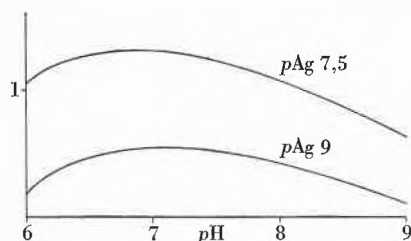


Abb. 4. Adsorption von Methyl-triaza-indolizin auf den Silberbromidkörnern einer Emulsion in Abhängigkeit von pH

Der Verlauf der Adsorption in Abb. 4 beweist, daß die saure Dissoziationskonstante und damit die Konstitution des Emulsionsstabilisators einen größeren Einfluß auf die Adsorption hat, als aus der Formel (4) hervorgeht, und daß man aus dieser Formel kaum Aussagen über den Verlauf der Adsorption machen kann.

Neben dem Löslichkeitsprodukt und der Konstitution beeinflusst die Gelatine stark die Adsorption von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren auf Silber und Silbersulfid¹⁷, wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Adsorptionen besonders auf Silber zeigen. Gleichzeitig weisen die Adsorptionsdaten der Tabelle mit und ohne Gelatine auf die Unmöglichkeit hin, ohne Gelatine gemessene Adsorptionen auf photographische Emulsionen zu übertragen.

Tabelle 1. Adsorbierte Menge Stabilisator in Mol · 10⁶/g Ag bzw. Ag₂S

	Ag ohne Gelatine	mit Gelatine	Ag ₂ S ohne Gelatine	mit Gelatine
Methyl-triaza-indolizin	2,5	0,17	2,4	2,4
Nitrobenzimidazol	2,2	0,18	2,8	2,0
Benztriazol	3,2	2,0	3,2	3,0

Die über die Adsorption von Emulsionsstabilisatoren vorliegenden Messungen³² zeigen, daß in einem System AgBr/H₂O/Gelatine die beiden günstigsten Verbindungen, nämlich die in 5-Stellung mit einer Methyl- oder Propyl-Gruppe substituierten 7-Hydroxy-triaza-indolizine, nur sehr wenig von der festen Phase adsorbiert werden, im Gegensatz zu den Homologen mit den höheren Alkyl-Substituenten. Diese Messungen wurden mit einem durch ein radioaktives C-Atom gekennzeichneten Aza-indolizin³³ erweitert und ergaben für die Adsorption dieses Emulsionsstabilisators auf der Kornoberfläche und in der vom Halogensilberkorn adsorbierten Gelatinehülle zusammen je nach der Konzentration des Aza-indolizins zwischen 0,7 und 7% der der Emulsion zugesetzten Gesamtmenge des Emulsionsstabilisators. Weitere Untersuchungen¹⁷ führten zu der folgenden Verteilung der der Emulsion zugesetzten Aza-indolizin-Menge bei einer Konzentration des Stabilisators von 10⁻¹ bis 10⁻³ Mol pro Liter einer Emulsion mit 92 g Gelatine und 100 g Silberbromid (1 g AgBr mit einer Kornoberfläche von 0,53 m²) pro Liter

auf der Kornoberfläche des Halogensilbers 0,1 bis 1%
in der auf dem Korn adsorbierten Gelatine 0,7 bis 6,5%
und
in der Gelatinephase zwischen den Körnern 99 bis 93%

³² E. J. BIRR, *Z. wiss. Photograph.* 50 (1960) I, 25.

³³ E. J. BIRR, M. GANDINO, P. M. TACCONI und F. POCCHIARI, *Photogr. Korr.* 99 (1963) 163.

³¹ V. I. SCHEBERSTOW, *Usp. Nauchn. Fotograf.* 7 (1967) 25.

Diese Versuche unterstützen die schon früher gemachte Annahme³², daß bei den *Emulsionsstabilisatoren* die Stabilisierung nicht mit dem auf dem Korn adsorbierten Anteil des der Emulsion zugesetzten Stabilisators zusammenhängt, sondern mit dem in der Gelatinephase befindlichen nicht adsorbierten Anteil. Hierzu im Gegensatz steht das Verhalten der mit höheren Alkylgruppen (ab C₄) substituierten Triaza-indolizine, bei denen die Stabilisierung eindeutig wie bei den Antischleiermitteln an die auf dem Korn adsorbierte Menge des Stabilisators gebunden ist.

Über die Adsorption der beiden Stabilisatorklassen an Silber und Silbersulfid liegen ebenfalls Untersuchungen vor. WOOD¹⁶ untersuchte mikrokolorimetrisch ihre Adsorption. Die Ergebnisse seiner Arbeit bestätigen die geringe Adsorption des Methyl-triaza-indolizins auf Silberbromid und Silber und die im Vergleich zu den Antischleiermitteln ebenfalls geringe Adsorption auf Silbersulfid. Die Untersuchung der Adsorption einer Reihe von Stabilisatoren auf Silber und Silbersulfid ohne und bei Gegenwart von Gelatine bestätigten diese Ergebnisse¹⁷.

Die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von optischen Sensibilisatoren und Emulsionsstabilisatoren¹⁹ zeigte, daß durch die Adsorption des Sensibilisators am Halogensilberkorn die Adsorption des Triaza-indolizins vermindert wird, ohne daß photographisch eine Verminderung der Haltbarkeit der sensibilisierten Emulsion zu beobachten ist. Auch dies deutet darauf hin, daß von dem Methyltriaza-indolizin der nicht am Korn adsorbierte Anteil den Stabilisierungsvorgang in der Emulsion steuert.

Die *Emulsionsstabilisatoren* haben als Entwicklerzusatz¹⁹, auch in großen Mengen angewandt, keinen Einfluß auf die entwickelte Klarheit. Zu dem gleichen Ergebnis kamen FAERMAN³⁴ und FAERMAN und PLETNEW³⁵, die mit ihren Versuchen zeigten, daß die Konzentration des im Entwickler enthaltenen Triaza-indolizins die entwickelte Dichte im Gegensatz zu den Antischleiermitteln nicht beeinflusst.

Die Wirkung der Emulsionsstabilisatoren als Zusatz während des Reifprozesses ist von verschiedenen Seiten untersucht worden. Wir wollen uns hier nur mit den Arbeiten beschäftigen, die im System AgBr/H₂O/Gelatine, also unter Bedingungen, die mit den Emulsionsverhältnissen vergleichbar sind, durchgeführt wurden^{21, 23}. Die im System AgBr/H₂O erhaltenen Ergebnisse sollen außerhalb unserer Betrachtung bleiben³⁶. Diese Untersuchungen ergeben, daß bei geeigneter Konzentration der Emulsionsstabilisatoren die photographische Reifung vollständig aufgehoben wird, daß dabei aber die Bildung der Reifprodukte Silber und Silbersulfid nicht gehemmt wird, sondern beschleunigt weiter-

läuft²¹. BERENDSEN, FAELENS und DUPAIN-KLERKX²³ haben darüber hinaus gezeigt, daß die Konzentration des Triaza-indolizins eine Rolle spielt. Bei geringen Konzentrationen durchläuft die Bildungsgeschwindigkeit des Silbersulfids ein Minimum, um dann mit steigender Aza-indolizin-Konzentration einem Maximum zuzustreben.

Ein weiterer Unterschied ist der Empfindlichkeitszuwachs, den man bei Anwendung des Triaza-indolizins³⁷ im Gegensatz zu den Antischleiermitteln erhält, die praktisch alle die Empfindlichkeit erniedrigen. Schematisch ist die photographische Wirkung des Methyl-oxy-triaza-indolizins als Reifzusatz in Abb. 5 dargestellt.

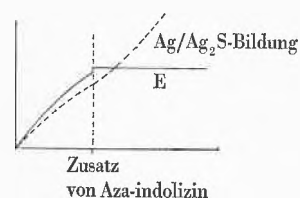


Abb. 5. Schematische Darstellung der Wirkung des Zusatzes von 5-Methyl-7-oxy-triaza-indolizin während der Reifung

Die folgende Gegenüberstellung faßt die photographischen Unterschiede zwischen *Antischleiermitteln* und *Emulsionsstabilisatoren* als Zusätze zur Emulsion und zur Entwicklung in vereinfachter Form, also ohne Berücksichtigung von Konzentration, pH usw., zusammen.

		Antischleiermittel	Emulsionsstabilisator
Emulsion	Photographische Reifung Ag/Ag ₂ S-Bildung	gestoppt gestoppt	gestoppt beschleunigt
	Empfindlichkeit Klarhaltung Wirkung beruht auf	vermindert gut adsorbiertem Anteil	gesteigert gut nicht adsorbiertem Anteil
Entwicklung	Klarhaltung	gut	ohne Einfluß ohne Einfluß
	Empfindlichkeit	vermindert	ohne Einfluß

5. Der Wirkungsmechanismus der Emulsionsstabilisatoren

Zur Klärung des Wirkungsmechanismus der *Emulsionsstabilisatoren* müssen die folgenden drei Fragen beantwortet werden:

1. Weshalb zeigt ein Emulsionsstabilisator, trotzdem er auf den Keimen der Emulsion adsorbiert ist, im Entwickler keine Wirkung?

³⁴ G. P. FAERMAN, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.* 4 (1959) 235.
³⁵ G. P. FAERMAN und A. P. PLETNEW, *Usp. Nauchn. Fotogr.* 5 (1957) 114.
³⁶ R. BERENDSEN, P. FAELENS, B. TAVERNIER und L. KLERKX, *J. Photogr. Sci.* 13 (1965) 171. T. HABU²¹.
³⁷ H. MUDROVICIC, *Sci. Ind. Photogr.* 24 (1953) 2, 53. G. P. FAERMAN und A. P. PLETNEW³⁵ (dortselbst Abb. 6, Oxymethyl-triaza-indolizin als Zusatz zur Entwicklung einer flüssigen Emulsion). G. F. DUFFIN, *Photographic Emulsion Chemistry*, London 1966, S. 133. M. V. MISHAKOVA, A. V. BORIN und L. P. SHAIMARDANOVA, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr.* 12 (1967) 245. Pat. USSR 184 612 (23.3.64).

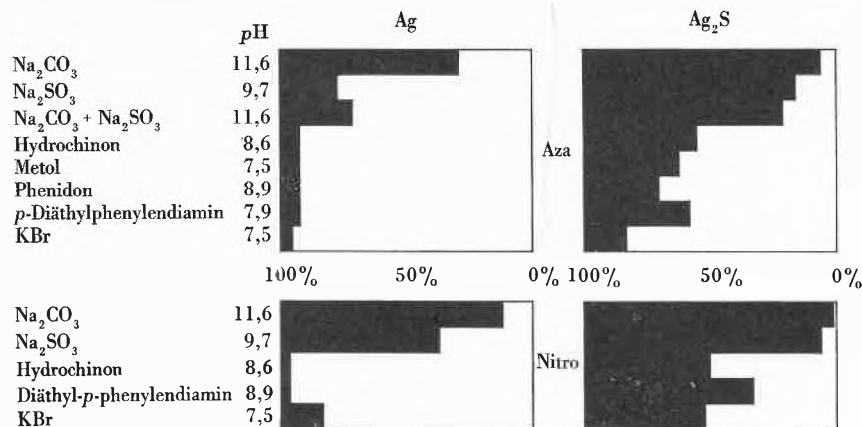


Abb. 6. Desorption von Triaza-indolizin und Nitrobenzimidazol von Silber und Silbersulfid

2. Wie kann ein Emulsionsstabilisator als Emulsionszusatz die Empfindlichkeit steigern ?
3. Wie kann ein Emulsionsstabilisator als Reifzusatz die Empfindlichkeit bei beschleunigter Weiterbildung von Silber und Silbersulfid abstoppen ?

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Emulsionsstabilisator Methyl-triaza-indolizin auch in Gegenwart von Gelatine auf Silber und Silbersulfid adsorbiert wird. Dementsprechend ist eine Behinderung der Entwicklung ähnlich wie durch die Antischleiermittel zu erwarten. Wie aus Abb. 6 hervorgeht¹⁷, in der die durch die Bestandteile eines Entwicklers nicht desorbierten Mengen der auf Silber und Silbersulfid adsorbierten Stabilisatoren in Prozenten als schwarze Blöcke eingetragen sind, tritt die hemmende Wirkung des Emulsionsstabilisators im Entwickler jedoch nicht ein, da er von den Keimen durch bestimmte Bestandteile des Entwicklers desorbiert wird. Die einzelnen Komponenten des Entwicklers haben dabei eine verschieden starke desorbierende Wirkung. Den stärksten desorbierenden Einfluß haben die Bromionen und die Entwicklersubstanzen, dann Sulfid, den geringsten Einfluß zeigt das Alkali³⁸. Die graphische Darstellung zeigt weiterhin, daß die Desorption von Silbersulfid in Übereinstimmung mit der von WOOD gefundenen höheren Adsorptionswärme geringer ist. Wesentlich schwieriger als Triaza-indolizin ist Nitrobenzimidazol von den Keimen zu desorbieren. Auf diese erschwerte Desorption ist seine hemmende Wirkung als Antischleiermittel im Entwickler im Gegensatz zu den Emulsionsstabilisatoren zurückzuführen, die im Entwickler keinen Einfluß zeigen.

Verwendet man einen Entwickler, der kein Kaliumbromid und keine organischen Entwicklersubstanzen enthält, dem also die beiden am stärksten desorbierenden Bestandteile fehlen, wie z.B. einen physikalischen Silbernitrat-Natriumsulfid-Entwickler, so gelingt es nicht mehr, das an den Keimen adsorbierte Triaza-indolizin vollständig zu desorbieren, und die hemmende Wirkung der Substanz tritt in diesem Entwickler in Erscheinung (THOMPSON¹⁴, dortselbst Abb. 1 und Tabelle 3).

Tabelle 2. Menge der am Korn adsorbierten Gelatine bei Gegenwart von Stabilisatoren

Konzentration des Stabilisators	0	(2) · 10 ⁻³	10 ⁻²	5 · 10 ⁻²
	Mol/Liter	Mol/Liter	Mol/Liter	Mol/Liter
5-Methyl-7-oxy-1,3,4-triaza-indolizin	100%	86%	51%	16%
Nitrobenzimidazol	100%	100%	100%	100%

Zur Beantwortung der zweiten Frage ist in Tabelle 2 der Einfluß der Adsorption des Antischleiermittels Nitrobenzimidazol und des Emulsionsstabilisators 5-Methyl-7-oxy-1,3,4-triaza-indolizin auf die am Korn adsorbierte Gelatinemenge zusammengestellt¹⁷.

Die Annahme erscheint berechtigt, besonders unter Berücksichtigung des später zu besprechenden Einflusses der adsorbierten Gelatine auf die Entwicklungszeit, daß auf dieser starken Verminderung der am Halogensilber adsorbierten Gelatinemenge und dem dadurch ermöglichten leichteren Zutritt der Entwicklersubstanzen zum Korn der Anstieg der Empfindlichkeit bei Anwendung von Emulsionsstabilisatoren beruht. Gleichzeitig mit der Verminderung der adsorbierten Gelatine tritt eine starke Steigerung der Konzentration des Triaza-indolizins in der adsorbierten Gelatinehülle ein^{17, 33}.

FAERMAN und PLETNEW³⁵ haben die Entwicklungsgeschwindigkeit einer Reihe von Silbersalzsolen nach Zugabe von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen untersucht. In Abb. 7 sind die Ergebnisse für eine entwickelte Dichte 0,15 graphisch dargestellt. Für Phenylmercaptotetrazol wurden die Werte für die maximal entwickelte Dichte 0,04 eingetragen.

Die Unterschiede zwischen den beiden eingetragenen Meßreihen für Silberbromid weisen auf die schwierige Reproduzierbarkeit der photographischen Eigenschaften der Sole bei ihrer Herstellung mit geringen Mengen Gelatine hin.

Die untersuchten Silbersalze zeigen eindeutig einen Anstieg der Entwicklungszeit mit der Gelatinekonzentration, die einen stärkeren als Silberbromid oder Phenyl-

³⁸ Vgl. E. GÜNTHER, *Photogr. Korr.* 102 (1966) 108.

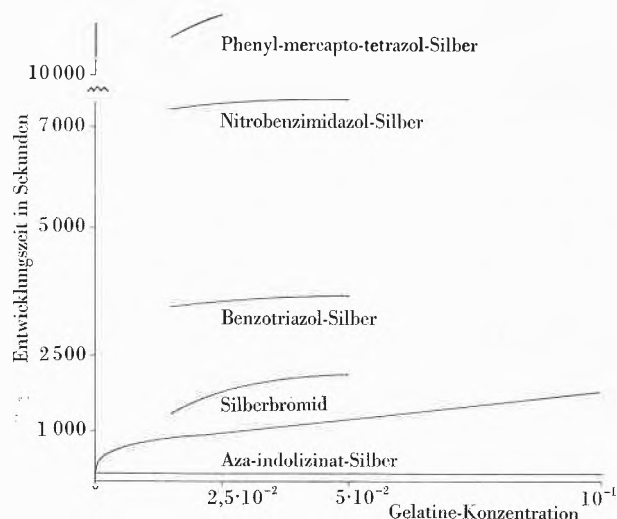


Abb. 7. Abhängigkeit der Entwicklungszeit von Silbersaltsolen von der Gelatinekonzentration

mercaptotetrazol-Silber, andere dagegen einen geringeren Anstieg wie Nitrobenzimidazol-Silber. Mit steigender Gelatinekonzentration streben alle Salze einer für die einzelnen Silberverbindungen charakteristischen Entwicklungszeit zu, die, wie aus der Reihenfolge der Entwicklungszeiten der einzelnen Salze hervorgeht, nicht allein durch das Löslichkeitsprodukt der Silbersalze bestimmt ist.

Die Abhängigkeit der Entwicklungszeit von der Gelatinekonzentration entspricht einer wachsenden Bindung von Gelatine an die Salze, bis mit steigender Konzentration der Gelatine eine maximale Bindung erreicht ist. Die Hemmung der Entwicklung durch die gebundene Gelatine ist sehr ausgeprägt. So wird z. B. Silberbromid in einer $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ -Gelatinelösung in 50 Sekunden zu einer Dichte 0,15 reduziert, in einer 0,1prozentigen Gelatinelösung dagegen erst in 1777 Sekunden. Umhüllt ist bei den Silbersalzen stets das Silberion, dessen Komplexbildung mit Gelatine bekannt ist³. Komplexe zwischen Halogenionen und Gelatine oder Stabilisatoren und Gelatine sind dagegen unbekannt⁴¹. In den Salzen wird das Silberion durch das Anion nicht vollständig abgesättigt, sondern kann noch Nebenvalenzen zur Bindung der Gelatine betätigen. Selbst im Phenylmercaptotetrazol-Silber mit einem Löslichkeitsprodukt von 10^{-15} oder weniger³⁹ treten noch Nebenvalenzen zur Bindung von Gelatine auf, ebenso wie in den Silberionen im Silbersulfid, wie die Beeinflussung der Adsorption der Stabilisatoren auf Silbersulfid durch Gelatine beweist¹⁷.

Die Bindung von Gelatine durch das Silberion entspricht der Solvatisierung von Ionen in Lösungsmitteln, nur daß in wäßriger Gelatinelösung das Silberion nicht allein durch Wassermoleküle hydratisiert, sondern teilweise durch die viel stärker an das Silberion gebundenen Gelatinemoleküle solvatisiert wird.

³⁹ E. GÜNTHER, *International Congress on Photographic Sciences, Tokyo (Japan) 1967.*

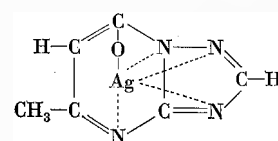
Eine Entwicklungszeit, die vollständig unabhängig von der Gelatinekonzentration ist, hat dagegen das Silber-Triaza-indolizinat. Für Silberbromid und Silber-Triaza-indolizinat sind in Tabelle 3 für einige entwickelte Dichten die Entwicklungszeiten in Sekunden bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen nach FAERMAN und PLETNEW³⁵ zusammengestellt.

Tabelle 3. Entwicklungszeiten in Sekunden von Silberbromid und Silber-Triaza-indolizinat für verschiedene Dichten und Gelatinekonzentrationen

Ag-Verbindung	D	Gelatine-Konzentration		
		$2,5 \cdot 10^{-4}\%$	$5 \cdot 10^{-2}\%$	$10^{-1}\%$
AgBr	0,15	50	1193	1777
	0,40	66	1725	2505
	0,80	98	—	3488
Ag-Triaza-indolizinat	0,15	149	145	143
	0,40	182	182	170
	0,80	239	257	220

Die Unabhängigkeit der Entwicklungszeit des Silber-Triaza-indolizins von der Gelatinekonzentration entspricht einem Silberion, das im Gegensatz zu den Silberionen der anderen untersuchten Salze keine Nebenvalenzen mehr zur Bindung der Gelatine frei hat, da diese schon durch das Triaza-indolizinat-Ion abgesättigt sind. Es reagiert als «nacktes», nicht durch Gelatine solvatisiertes Ion mit konstanter, von der Gelatinekonzentration der Lösung unabhängiger Geschwindigkeit, die gegenüber Silberbromid in 0,1prozentiger Gelatine etwa 12- bis 15fach höher ist.

Schematisch läßt sich die Bindung des Silberions im Silber-Triaza-indolizinat etwa in der folgenden Form darstellen:



Bei der Lagerung der Emulsionen, die mit Triaza-indolizin stabilisiert sind, wandern die noch in der Gelatinephase zwischen den Körnern vorhandenen Reifkörper zu der Oberfläche des Kornes. Dabei müssen sie durch die auf dem Korn adsorbierte Gelatinehülle diffundieren. Es war gezeigt worden, daß in der adsorbierten Gelatinehülle die Triaza-indolizin-Konzentration gegenüber der Gelatinephase erheblich erhöht ist^{33,17}. Ein Teil dieses Triaza-indolizins liegt entsprechend dem pH und pAg der Emulsion als Silber-Triaza-indolizinat vor.

In der adsorbierten Gelatinehülle trifft der Reifkörper auf folgende Silberverbindungen:

- Silberionen, die mit Bromionen verbunden sind,
- Silberionen, die komplex durch Gelatine gebunden sind, und
- Silberionen, die als Silber-Triaza-indolizinat gebunden vorliegen.

Da die Silberionen des Silberbromids und des Silbergelatinats durch Gelatine solvatisiert sind, reagieren sie mindestens eine Zehnerpotenz langsamer als das Silber-Triaza-indolizinat. So kommt es durch die mit der größten Reaktionsgeschwindigkeit unter den möglichen Reaktionen ablaufende Umsetzung zwischen Reifkörpern und Silber-Triaza-indolizinat *zwangsläufig* zur Abscheidung der Produkte der chemischen Reifung in photographisch unwirksamer Form in der am Korn adsorbierten Gelatinehülle. Die so abgeschiedenen Reifkörper sind jedoch nicht vollständig photographisch inaktiv. Sie können unter gewissen Bedingungen eine Erhöhung des Gelbschleiers der Emulsion bei physikalischer Entwicklung hervorrufen.

Soweit in der Gelatinephase zwischen den Körnern eine genügende Konzentration des Triaza-indolizinat-Silbers vorhanden ist, kann dort ebenfalls die Umsetzung der Reifkörper und die Abscheidung der Reifprodukte stattfinden. Auf diese Weise ist der Befund von BERENDSEN, FAELEN und DUPAIN-KLERKX²³ über die Bildung von 40% des Silbersulfids in der Gelatinephase zwischen den Körnern bei Gegenwart von Triaza-indolizin gegen 10% ohne den Emulsionsstabilisator zu erklären.

Wird das Triaza-indolizin während der Nachreifung der Emulsion oder vor ihrem Verguß dieser zugesetzt, so ist zu berücksichtigen, daß das Triaza-indolizin zuerst das auf der Kornoberfläche adsorbierte, nicht umgesetzte Thiosulfat verdrängt⁴⁰. Dieses von der Oberfläche desorbierte Thiosulfat steht beim Eintritt in die adsorbierte Gelatinehülle dann den gleichen Reaktionspartnern gegenüber wie die aus der Gelatinephase zum Korn diffundierenden Reifkörper. Das Abstoppen der Reifung einer Emulsion durch einen Emulsionsstabilisator besteht ebenfalls in der Umwandlung der noch vorhandenen Reifkörper in photographisch unwirksame Produkte in der adsorbierten Gelatinehülle.

Die von BERENDSEN, FAELEN und DUPAIN-KLERKX²³ beobachtete Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Silbersulfidbildung von der Triaza-indolizin-Konzentration und die Ausbildung eines Minimums der Geschwindigkeit ist wie folgt zu verstehen. Das Minimum liegt bei einer Konzentration des Triaza-indolizins, die für eine normale Stabilisierung noch nicht ausreicht. Der Abfall der Geschwindigkeit kommt durch die Verdrängung des Thiosulfats von der Kornoberfläche durch das Triaza-indolizin zustande. Dabei tritt eine Verlangsamung der Reaktion auf, da die Konzentration des Thiosulfats an der Kornoberfläche abnimmt. Mit steigender Konzentration des Triaza-indolizins und der damit wachsenden Konzentration des Silber-Triaza-indolizinats in der adsorbierten Gelatinehülle beginnt an dieser Stelle die Umsetzung des desorbierten Thiosulfats zu Silbersulfid und erreicht mit weiterer Konzentrationserhöhung ihren

maximalen Wert. Auf dem absteigenden und aufsteigenden Ast des Minimums wechselt also Reaktionsort und Reaktionspartner (Übergang vom Silberion der Kornoberfläche zum Silberion des Silber-Triaza-indolizinats in der adsorbierten Gelatinehülle).

Ebenfalls interessant ist das Verhalten der Silberbromid-Komplexe $\text{AgBr}_n^{(n-1)-}$. Auch in diesem Fall sind die Nebervalenzen der Silberionen teilweise oder ganz abgesättigt, so daß die Silberionen nicht mehr durch Gelatine solvatisiert und daher sehr reaktionsfähig sind. Da diese Komplexe im Gegensatz zum Silber-Triaza-indolizinat stark auf der Kornoberfläche adsorbiert sind, so bilden sie mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit photographisch aktive Reifprodukte, die den starken Schleieranstieg bei hohem $p\text{Ag}$ hervorrufen.

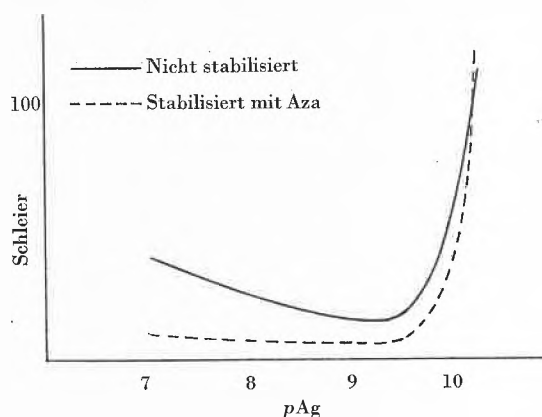


Abb. 8. Abhängigkeit des Schleiers vom $p\text{Ag}$

Dieser Schleieranstieg bei hohem $p\text{Ag}$ ist durch das Triaza-indolizin nicht stabilisierbar (Abb. 8). Da pL des Silber-Triaza-indolizinats 10,35 ist, müßte bei $p\text{Ag}$ 10 die Konzentration des Triaza-indolizins in der adsorbierten Gelatinehülle etwa $0,4 \cdot n$ sein, damit überhaupt Silber-Triaza-indolizinat zur Reaktion mit den Reifkörpern zur Verfügung steht, eine Konzentration, die nur schwierig erreichbar ist.

Es war darauf hingewiesen worden, daß Nitrobenzimidazol die Bildung von Silbersulfid beschleunigt, die Bildung von Silber aber verlangsamt²¹. Die Messungen von FAERMAN und PLETNEW³⁵ zeigen, daß der Anstieg der Entwicklungszeit von Silber-Nitrobenzimidazol mit der Gelatinekonzentration der Lösung sehr gering ist. Die Nebervalenzen des Silberions sind daher innerhalb der Silber-Nitrobenzimidazol-Verbindung schon weitgehend abgesättigt, so daß das Silberion nur von einer geringen Menge adsorbierter Gelatine umgeben ist. Diese geringe Menge der adsorbierten Gelatine führt noch zu einer Verlangsamung der Bildung von Silber, aber zu einer Beschleunigung der Silbersulfidbildung in Gegenwart von Nitrobenzimidazol⁴¹.

Der Verfasser dankt der Ferrania S. p. A., 3 M Co. Subsidiary, für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

⁴⁰ A. V. BORIN, A. F. BOGOYARLENSKI, I. A. NOVIKOV und N. N. SLETSKAYA, *Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Kinofotoinst.* 37 (1960) 78. R. BERENDSEN, P. FAELEN und B. TAVERNIER, *J. Photogr. Sci.* 13 (1965) 171. J. F. HARVEY, *J. Photogr. Sci.* 14 (1966) 204.

⁴¹ Auf eine kürzlich erschienene Arbeit über die Bindung von Cl^- und Br^- an Gelatine machte freundlicherweise Herr Dr. CASH, 3 M Harlow (England) aufmerksam: H. HOERMANN und SHRI ANANTHANARAYANAN, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 348 (1967) 995.