

Prom. Nr. 2310

**FEHLER-ERSCHEINUNGEN BEI DER  
FABRIKATION PHOTOGRAPHISCHER  
SCHICHTEN**

VON DER

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

ZUR ERLANGUNG

**DER WÜRDE EINES DOKTORS DER  
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN**

GENEHMIGTE

**PROMOTIONSARBEIT**

VORGELEGT VON

**ERNST ZÜND**

DIPL. INGENIEUR-CHEMIKER

von Altstätten (St. Gallen)

Referent: Herr Prof. Dr. J. Eggert

Korreferent: Herr P.-D. Dr. H. Ammann

1954

---

JOHANN AMBROSIOUS BARTH / VERLAG / LEIPZIG

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung . . . . .	25
Kapitel I. Wirkung von Staub auf die photographische Schicht . . .	27
Kapitel II. Wirkung von Gasen und Dämpfen auf die photographische Schicht . . . . .	47
Kapitel III. Wirkung von unerwünschten Strahlen auf die photographische Schicht . . . . .	51
Kapitel IV. Wirkung von mechanischen Einflüssen auf die photographische Schicht . . . . .	56
Kapitel V. Wirkung des ungleichmäßigen Trocknens auf das Verhalten photographischer Schichten . . . . .	66
Kapitel VI. Wirkung des Haftsubstrates auf sensibilisierte photographische Schichten . . . . .	68
Kapitel VII. Wirkung von Lichthofschuttschichten im Kontakt mit der photographischen Schicht . . . . .	70
Kapitel VIII. Wirkung von Zusätzen und Einfluß der Auftragsweise auf die Gußqualität photographischer Schichten . . . . .	73
Kapitel IX. Wirkung von elektrostatischen Ladungen auf die photographische Schicht. . . . .	85
Kapitel X. Wirkung einiger anderer Einflüsse auf die photographische Schicht, an etlichen Beispielen gezeigt . . . . .	92
Zusammenfassung . . . . .	94
Schrifttum . . . . .	103

## Lebenslauf

Ich wurde als Sohn des Ernst und der Berta Zünd am 27. April 1919 als Bürger von Altstätten (St. G.) in Rapperswil (Aarg.) geboren.

In Rapperswil besuchte ich die Volksschule, in Lenzburg die Bezirksschule und in Aarau die Aargauische Kantonsschule, die ich mit der Maturitätsprüfung Typus C im Jahre 1938 abschloß.

Im Herbst des gleichen Jahres begann ich das Studium an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich im Jahre 1942 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erwarb.

Anschließend trat ich in die Dienste der Firma Buss A.G. in Pratteln als Betriebschemiker ein.

Im Jahre 1945 wechselte ich zu der Firma Typon A. G. für photographische Industrie in Burgdorf. Dort hatte ich neben meiner Tätigkeit als technischer Leiter seit 1949 Gelegenheit, die vorliegende, von Herrn Prof. Dr. J. Eggert vorgeschlagene Arbeit auszuführen.

# Fehler-Erscheinungen bei der Fabrikation photographischer Schichten

Von Ernst Zünd

Mit 97 Abbildungen

## Einleitung

Bei der Fabrikation von photographischem Material stößt man auf mancherlei Schwierigkeiten, über deren Ursache nicht immer Klarheit herrscht. Eine Emulsion läßt sich an einem Tag einwandfrei vergießen, währenddem vielleicht ein paar Tage später trotz vermeintlich gleicher Bedingungen Gußfehler auftreten können. Die verhältnismäßig große Luftmenge, welche zum Trocknen der begossenen Unterlage verwendet werden muß, ist schwierig genügend staubfrei zu halten, was besonders schwerwiegend ist, weil Staubpartikel, welche auf die noch nasse Emulsionsschicht gelangen, teilweise äußerst unangenehme Fehler erzeugen können. Außerdem ist es nicht einfach, eine über die ganze Bahn gleichmäßige Trocknung zu erzielen.

Aber auch fertig getrocknete photographische Schichten unterliegen beim Schneiden, Verpacken und Lagern mancherlei Einflüssen, welche sich schädlich auswirken und das Material sogar gänzlich verderben können.

Die Vielfältigkeit der Einflüsse, welche zu Fehlern auf photographischen Schichten führen können, hatte auch eine entsprechend große Anzahl von Veröffentlichungen über diesen Gegenstand zur Folge. Einige der wichtigsten seien hier kurz erwähnt:

Bereits im Jahre 1880 hat J. M. Eder (1) als erster eine Aufzählung von Fehlermöglichkeiten bei der Herstellung von photographischem Material veröffentlicht. Später erschienen darüber Arbeiten von L. Mathet (2), F. Schmidt (3), G. Naudet (4) und F. C. Lambert (5).

Neuere, zusammenfassende Publikationen über Fehler bei der Fabrikation von photographischem Material sind nicht mehr erschienen. Dagegen findet man eine Reihe von Publikationen, welche sich mit einer bestimmten Art von Fehlern auseinandersetzen. So beschäftigte sich

H. Ostermaier (6) mit der desensibilisierenden Wirkung von Kupferverunreinigungen, welche sich verhältnismäßig häufig in photographischen Rohpapieren finden. R. G. Carnall (7) berichtete ausführlich über Schwierigkeiten, welche sich infolge von Staub bei der Fabrikation ergeben.

Schon früh ist die schädigende Wirkung einiger Gase und Dämpfe auf die photographische Schicht erkannt worden. Lüppo-Cramer (8) und C. Dombrowsky (9) untersuchten die Wirkung von Wasserstoff-superoxyd auf die photographische Schicht und in neuerer Zeit sind Arbeiten von J. J. Roikh (10) und P. M. Kretschmer (11) über denselben Gegenstand erschienen. J. H. Webb (12) berichtete ausführlich über die schädigende Wirkung radioaktiver Verunreinigungen, welche als Folge von Atombombenexplosionen in Verpackungsmaterial gelangt sind. H. Baeckström (13) studierte besonders den Einfluß von statischem Druck auf die Empfindlichkeit photographischer Emulsionen, währenddem Moore (14) auf Grund seiner Untersuchungen zum Ergebnis kommt, daß zwischen statischem und scherendem Druck (Reibung) nur ein gradueller Unterschied besteht. Daß die in Lichthofschuttschichten verwendeten Farbstoffe nicht alle harmlos sind, indem sie in benachbarte Emulsionsschichten zu diffundieren vermögen und dort infolge ihrer desensibilisierenden Wirkung Flecken verursachen können, beweisen die vielen Patentschriften (38), welche für Lichthofschuttschichten bisher erteilt worden sind. Crabtree und Ives (15) untersuchten die Ursachen, welche bei der Verarbeitung von Kinofilm zur Entstehung von Verblitzungen führen, und fanden Methoden zu deren Verhinderung.

In vorliegender Arbeit ist versucht worden, die bei der Fabrikation von photographischen Filmen und Papieren im allgemeinen auftretenden Fehler und deren Ursachen zu beschreiben, sowie durch eigene Beobachtungen und Untersuchungen zu der Behebung der Schwierigkeiten beizutragen. Das Hauptinteresse galt dabei denjenigen Fehlern, welche grundsätzlich auftreten und nicht durch irgendeine besondere Arbeitsweise bedingt sind. Es ist dabei darauf verzichtet worden, Verarbeitungsfehler, über welche für Röntgenfilm eine umfassende Zusammenstellung von J. Eggert (16) vorliegt, in die Arbeit mit einzubeziehen.

Die hier beschriebenen Fehler stammen aus Filmen und Papieren verschiedener Herkunft. Einige Versuche wurden im photographischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule unter der Leitung von Prof. Dr. J. Eggert durchgeführt. Die übrigen Untersuchungen sowie die Auswertung erfolgten in den Laboratorien der Typon A.G. für photographische Industrie in Burgdorf. Nur durch das verständnisvolle Entgegenkommen dieser Firma wurde diese Arbeit ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

## Kapitel I

### Wirkung von Staub auf die photographische Schicht

Definition. Es existieren verschiedene Definitionen für das Wort „Staub“. Drinker und Hatch (17) definieren den Staub als Partikel zwischen 1 und 150  $\mu$ . Da in der photographischen Industrie Staubpartikel, welche kleiner als 5  $\mu$  sind, nur ganz ausnahmsweise Schaden anrichten, wollen wir in dieser Arbeit unter dem Wort „Staub“ feste Partikel verstehen, welche eine Größe von 5—150  $\mu$  haben und aus allen möglichen anorganischen und organischen Stoffen bestehen können.

Staubmenge. Fremdkörper, welche in einem Verhältnis von 1 : 10<sup>5</sup> und weniger der gußfertigen Emulsion zugesetzt werden, können diese völlig verderben. So braucht man z. B. in 100 kg gußfertiger Emulsion nur weniger als 1 g Natriumthiosulfat, eine Substanz, welche in jeder Photofabrik 100-kg-weise vorhanden ist und zur Herstellung von Fixierbädern verwendet wird, aufzulösen, um die photographischen Eigenschaften der Emulsion derart zu verändern, daß sie für den vorgesehenen Zweck nicht mehr verwendet werden kann. Andere Substanzen können in noch geringerer Konzentration verderblich wirken.

Nach R. G. R. Carnall (7) enthält die Atmosphäre selten weniger als 10<sup>2</sup> feste Partikel je Kubikmeter. In städtischen Verhältnissen kann diese Zahl sogar 10<sup>5</sup> betragen. Nimmt man an, daß man mit 100000 m<sup>3</sup> Luft 500 m<sup>2</sup> Film trocknen kann, und rechnet man mit einer relativ reinen Luft von 10<sup>2</sup> Partikel je Kubikmeter, so finden wir für den Fall, daß die ganze Staubmenge auf dem Film haften bleibt, 2 · 10<sup>4</sup> Partikel/m<sup>2</sup>. Rechnet man, daß nur die Hälfte davon auf dem Film haften bleibt, und daß davon nur 1% durch ihre Größe oder ihren chemischen Einfluß stören, so bleiben immer noch 10<sup>2</sup> Partikel je Quadratmeter Film. Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß die Trocknungsluft so gut wie nur möglich filtriert sein muß.

Damit ist aber das Staubproblem noch nicht gelöst. Maschinen und Transportgeräte in den Fabrikationsräumen selbst sind schwer so zu bauen, daß sie nicht infolge Abnutzung fortwährend geringe Mengen von Staub erzeugen. Dazu kommt noch der Staub, welcher durch Korrosion von Metallteilen, Fußböden, Farbanstrichen usw. entsteht. Eine der am schwierigsten kontrollierbaren Störungsquelle ist die Einschleppung von Staub in die Arbeitsräume durch das Personal (18).

Da die gewichtsmäßige Bestimmung der Verunreinigungen in der Luft praktisch nichts aussagt über die Anzahl der Partikel, wird die Luftreinheit am besten nach dem Prinzip des „American Bureau of Standards“ derart bestimmt, daß ein bestimmtes Luftvolumen durch ein zwischen zwei Flanschen eingeschraubtes Filtrierpapier gesaugt wird. Die auf dem Papier entstandene Schwärzung kann leicht ausgemessen

werden, und gibt dann gute Anhaltspunkte für Art und Menge der vorhandenen Verunreinigungen. Mikroskopische Untersuchungen sowie Tüpfelreaktion geben weiteren Aufschluß über die Art der Verunreinigungen. Mit welcher Vielfalt von Verunreinigungen in der Luft der Fabrikant photographischer Produkte zu kämpfen hat, veranschaulicht nachfolgende Tabelle, in welcher nur die identifizierten Verunreinigungen angeführt sind, welche wir in nichtfiltrierter Trocknungsluft gefunden haben. Daneben war noch eine große Anzahl Stäube vorhanden, die nicht erkannt wurden.

Ruß	Papierstaub
Pflanzenfasern	Eisenteilchen
Farbschuppen	Zinkteilchen
Paraffinknöllchen	Sand (Straßenstaub)
Schnittstaub von Film	Hammerschlag
Gefärbte oder ungefärbte Woll-, Baumwoll- und Seidenfasern	Rost
Holzmehl	Insekten
Haare	

**Haftung des Staubes.** Da die Gelatine in feuchtem Zustand ein hervorragendes Klebmittel darstellt, besteht für den in der Trocknungsluft noch vorhandenen Staub leicht die Möglichkeit, auf solchen Schichten festzuhaften. Außerdem kann sich der Staub auf dem bereits trockenen Film abscheiden. Das Auf- und Abrollen des Films, sein Lauf über Walzen sowie die Reibung der über den Film streichenden warmen, trockenen Luft sind alles Vorgänge, die den Film elektrisch aufladen, so daß er Spannungen bis zu 30000 Volt annehmen kann. Damit bildet er einen sehr wirksamen elektrostatischen Staubabscheider.

Die Fehler, welche auf photographischen Schichten durch anhaftenden Staub entstehen, können grob in 3 Gruppen eingeteilt werden:

1. Fehler, hervorgerufen durch die schattengebenden Eigenschaften chemisch inaktiver Staubarten.
2. Fehler, hervorgerufen durch chemisch aktive Staubarten.
3. Fehler infolge mechanischer Wirkung des Staubes auf die Schicht.

### 1. Inaktive Stäube

Die Dicke der trockenen, lichtempfindlichen Schicht auf den üblichen photographischen Filmen und Papieren beträgt 5—20  $\mu$ . Feste Verunreinigungen der Schicht durch Staub von der Teilchengröße 5—150  $\mu$  verursachen auf solchen Schichten Fehler, welche im allgemeinen untragbar sind. Wenn man von den Schichten verlangt, daß sie je nach dem Verwendungszweck ein Auflösungsvermögen von 30—200 Linien

je Millimeter besitzen sollen, so dürfen diese nicht gleichzeitig Fehler enthalten, welche das Auflösungsvermögen herabsetzen. Klein- und Kleinstbildnegative, die 10—50mal, und Mikrofilme für Archivzwecke, die 20—50mal linear vergrößert werden, lassen jeden noch so kleinen Fehler der Schicht erkennen oder verunmöglichen bei der verkleinerten Reproduktion von Schriftstücken die Leserlichkeit ganzer Buchstabengruppen. Bei Röntgenbildern können derartige Schichtfehler zu Fehldiagnosen führen. Es ist deshalb unumgänglich notwendig, daß photographische Schichten von größtmöglicher Reinheit sind. Abb. 1 zeigt Verunreinigungen, welche infolge eines Staubeinbruchs in die Fabrikationsräume auf eine photographische Schicht gelangt sind, in 60facher Vergrößerung.

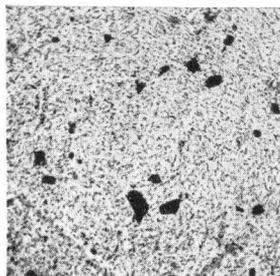


Abb. 1. Staub auf einer photographischen Schicht. Abbildungsmaßstab 60 : 1

## 2. Chemisch aktive Stäube

Durch die immer gesteigerte Lichtempfindlichkeit der photographischen Emulsion ist auch deren Empfindlichkeit gegenüber der chemischen Einwirkung von Verunreinigungen gestiegen. Stäube, welche chemisch auf die Emulsion einwirken, können auf der Schicht schwarze oder weiße „Punkte“ verursachen, deren Durchmesser meist ein Hundertfaches von demjenigen des Erregers selbst ausmachen. Die Abb. 2 zeigt einen durch ein Rußpartikel erzeugten Fleck auf einem Röntgenfilm in

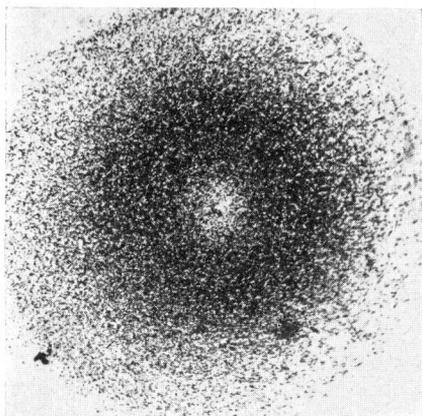


Abb. 2. Durch ein Rußteilchen erzeugter Fleck auf Röntgenfilm

Abb. 3. Dazugehöriger Erreger nach dem Weglösen des Silberbildes



40facher Vergrößerung. Abb. 3 zeigt den Erreger dieses Fleckens nach dem Weglösen des Silbers.

Je nach der Einwirkungsdauer, der Feuchtigkeit der Schicht, der Leichtigkeit, mit welcher die Ionen des Erregers in der Schicht zu

diffundieren vermögen, ändert sich die Größe und die Intensität der Flecken. Die Entstehung der Flecken kann folgende Ursachen haben:

- a) Durch Änderung des  $p_H$ -Wertes in der Umgebung des Erregers ändert sich die Empfindlichkeit der Emulsion und es entstehen Flecken mit geringerer oder stärkerer Schwärzung als diejenige des übrigen Bildteils.
- b) Reduzierende Verunreinigungen machen die Silberkörner in der Nachbarschaft des Erregers spontan entwickelbar, es entstehen dunkle Flecken.
- c) Der Erreger zerstört das latente Bild oder schon die den Schleier erzeugenden Keime, es entstehen helle Flecken.
- d) Der Erreger hemmt die Entwicklung (z. B. durch örtliche Härtung der Gelatine), es entstehen helle Flecken.

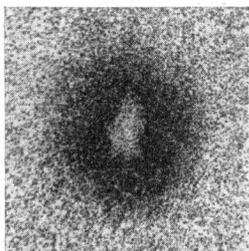


Abb. 4. Durch ein Cu-Teilchen verursachter Fleck. Abbildungsmaßstab 40 : 1

- e) Der Erreger ist radio-aktiv, es entstehen dunkle Flecken.
- f) Der Erreger adsorbiert den Sensibilisierungsfarbstoff aus seiner nächsten Umgebung, es entstehen helle Flecken.

Daneben können aber auch Ringbilder entstehen, indem z. B. starke Konzentrationen des in Lösung gegangenen Erregers schwärzend, geringe Konzentrationen aber desensibilisierend wirken (19). Ringbilder können auch dadurch entstehen, daß verschiedene Oxydationsstufen

des Erregers sich verschieden verhalten. Endlich ist es auch möglich, daß ein an sich inaktiver Kern der Träger schwärzender und gleichzeitig desensibilisierender Stoffe ist. Abb. 4 zeigt ein Ringbild, welches von einem sehr kleinen Kupferpartikel verursacht wurde, in 40facher Vergrößerung.

Wohl zu den schlimmsten aktiven Verunreinigungen sind Partikel von Ruß und von Leicht- und Schwermetallen zu zählen. Viele dieser Erreger geben so typische Hofbilder, daß man die Fremdkörper an den von ihnen erzeugten Flecken identifizieren kann. Um die Wirkung einiger der am häufigsten auftretenden Verunreinigungen zu studieren, wurden verschiedene Proben einer hochempfindlichen Ammoniakemulsion mit bekannten Verunreinigungen versetzt, auf Film aufgegossen und entwickelt. Die folgenden Abb. 5—22 sind Mikroaufnahmen der entstandenen Fehler, alle in 40facher Vergrößerung. Die ungeradzahligten Abbildungen zeigen die Fehler selbst; nach Herstellung der Mikrophotographie wurde die betreffende Stelle unter dem

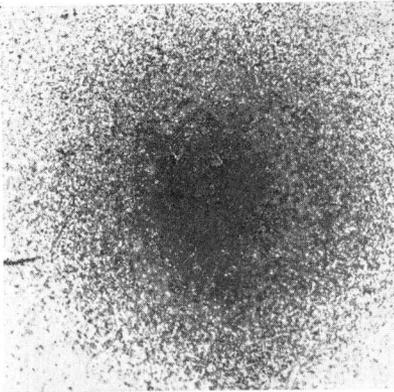


Abb. 5. Eisenfleck



Abb. 6. Dazugehöriger Erreger

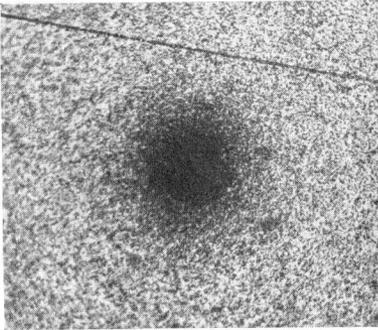


Abb. 7. Cr-Ni-Stahlfleck ( $V_2A$ )



Abb. 8. Dazugehöriger Erreger

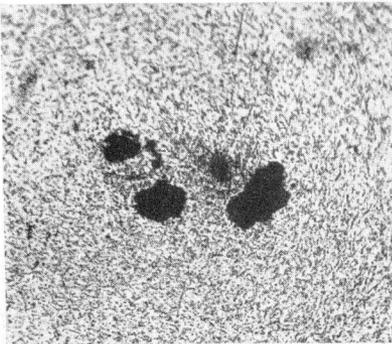


Abb. 9. Zinkflecken

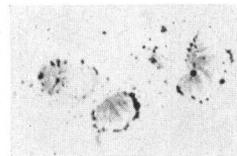


Abb. 10. Dazugehörige Erreger

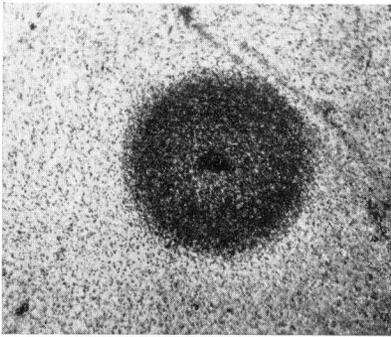


Abb. 11. Bleifleck



Abb. 12. Dazugehöriger Erreger

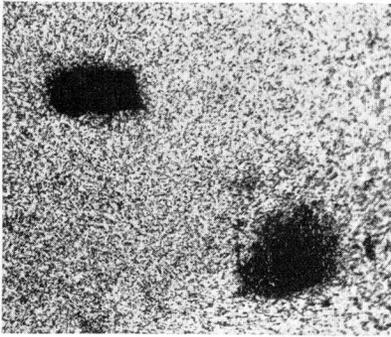


Abb. 13. Aluminiumflecken

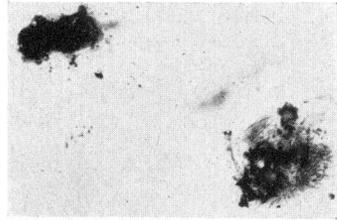


Abb. 14. Dazugehörige Erreger

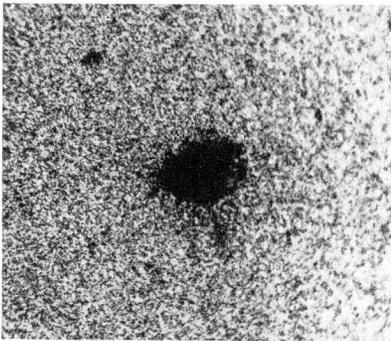


Abb. 15. Nickelfleck

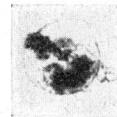


Abb. 16. Dazugehöriger Erreger

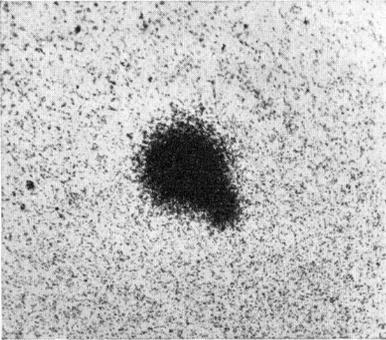


Abb. 17. Zinnfleck



Abb. 18. Dazugehöriger Erreger

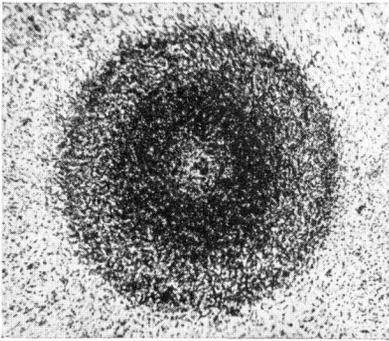


Abb. 19. Kohlenstaubfleck

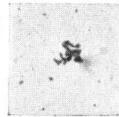


Abb. 20. Dazugehöriger Erreger

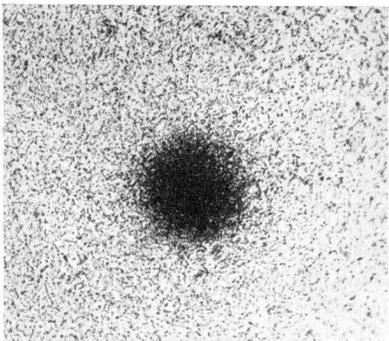


Abb. 21. Messingfleck  
Zeitschr. f. wiss. Phot. 49.



Abb. 22. Dazugehöriger Erreger

Mikroskop mit Farmerschem Abschwächer behandelt, bis der Erreger (geradzahlige Abbildungen) zurückblieb.

Diese Fleckenbilder sind alle entstanden durch Verunreinigungen, welche vor dem Aufguß in der gußfertigen Emulsion suspendiert waren.

Es wurde nun untersucht, ob diese Punktbilder von denjenigen abweichen, welche dadurch entstehen, daß die Verunreinigungen

- a) vor dem Guß auf dem Schichtträger sich befinden und dann von der Emulsion zugedeckt werden, oder
- b) daß die Verunreinigungen auf die fertiggegossene Schicht gelangen.

a) Ein photographischer Rohfilm wurde mit einer gehärteten Gelatinelösung begossen, welche nach dem Trocknen eine Dicke von  $1,5 \mu$  aufwies. Über dieser noch feuchten Schicht wurden zwei Eisenstäbe,

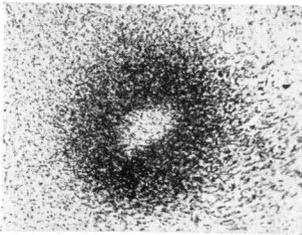


Abb. 23. Kupferfleck, Erreger auf der Emulsion

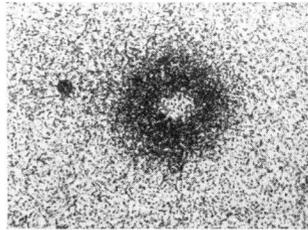


Abb. 24. Kupferfleck, Erreger unter der Emulsion

in einem anderen Versuch zwei Kupferstäbe gegeneinander gerieben, so daß der entstehende Staub auf die klebrige Unterlage fiel. Nach dem Trocknen dieser Hilfsschicht, welche den Staub fixierte, wurde die Emulsion normal aufgetragen.

b) Ein photographischer Filmschichtträger wurde mit Emulsion begossen. Nach der Erstarrung wurde durch Reiben zweier artgleichen Stäbe aneinander, das eine Mal Eisen, beim anderen Versuch Kupfer, aufgestäubt und die Emulsion getrocknet.

Diese Versuche zeigten, daß bei gleicher Entwicklung die von einem Erreger in einer bestimmten Emulsion erzeugten Punktbilder einander ähnlich sind, gleichgültig, ob die Fremdkörper sich auf dem Schichtträger befanden und von der Emulsion zugedeckt wurden, ob sie sich zur Zeit des Aufgusses schon in der Emulsion befanden, oder ob sie erst auf die begossene und erstarrte Emulsionsschicht gelangt sind (Abb. 23 und 24, Abb.-Maßstab 40:1).

Zwischen diesen beiden Abbildungen und der Abb. 4, bei welcher sich der Kupfererreger in der Emulsion befand, besteht kein grundsätzlicher Unterschied. Die Einwirkungsdauer auf die Emulsion hat

einen wesentlichen Einfluß darauf, ob und in welchem Umfang Flecken entstehen: Eine mittelempfindliche Bromsilbersiedeemulsion wurde mit Karbonylisen versetzt und dann auf ein photographisches barytirtes Rohpapier aufgegossen und getrocknet. Nach der Verarbeitung ließen sich durch chemischen Nachweis mit Kaliumferrozyanid (nach kurzer Behandlung mit 3%iger Salpetersäure) durchschnittlich 78 Eisenkerne je Quadratdezimeter feststellen. Davon zeigten nur drei einen hellen Hof auf dem grau anbelichteten Papier, während die übrigen 75 Kerne keinen Flecken verursacht hatten. Von diesem emulsierten Papier wurden nun einige Proben 14 Tage im Trockenschrank bei 50° C gelagert, ohne besondere Beobachtung der Luftfeuchtigkeit. Einige andere Proben wurden während 30 Tagen bei 35° C und 75% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert, und der Rest des Papierees wurde bei normaler Lagerung in bestimmten Zeitabständen geprüft. Das Resultat dieser Versuche ist in folgender Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1  
Häufigkeit von Eisenflecken in Abhängigkeit von den Lagerbedingungen

Einwirkungszeit	1 Tag nach dem Trocknen normal gelagert	Nach 14 Tagen 50° C	Nach 30 Tagen 35° C	Nach 6 Mon. normal gelagert
Anzahl Flecken je dm <sup>2</sup>	3	25	18	13

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß das Auftreten von Flecken als Folge von Verunreinigungen in einer photographischen Schicht von der Lagerungszeit und den Lagerbedingungen abhängig ist. Bei zunehmender Lagerungszeit treten die Flecken stärker auf, wobei erhöhte Lagertemperatur die Erscheinung begünstigt.

Aktive Verunreinigungen, welche auf die trockene Schicht aufgestreut werden, haben einen vielfach kleineren Einfluß auf die Emulsion. Auf sechs mit Röntgenemulsion begossene und getrocknete Glasplatten wurden frisch gefeilte Eisenspäne aufgestreut, die Emulsion mit einer sauberen Glasscheibe zugedeckt und für einige Zeit normal, d. h. bei Zimmertemperatur gelagert. Monatlich wurde eine solche Platte sorgfältig von dem anhaftenden Eisenstaub befreit und so anbelichtet, daß nach der Entwicklung die Schwärzung ungefähr  $S = 0,4$  betrug. Nach 5 und 6 Monaten zeigten sich einzelne Punkte von größerer Dichtung als die Umgebung. Die Entstehung dieser Punkte konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Der gleiche Versuch wurde wiederholt und die Platten in feuchter Atmosphäre bei 35° C während 30 Tagen gelagert, und zwar diesmal so, daß in einem Fall wie bisher der Eisen-

staub unmittelbar auf die Schicht, im anderen Fall aber auf eine auf der Emulsion ausgebreitete Zellophanfolie von 2/100 mm Dicke gestreut wurde. Trotz der zwischen Eisenstaub und lichtempfindlicher Schicht befindlichen Zwischenlage zeigten auch diese Platten dunkle Flecken, wenn auch etwas heller als diejenigen ohne Zwischenlage. Der Druck des Deckglases auf die Körner war so gering, daß eine Schwärzung nicht davon herrühren konnte. Die diffuse Begrenzung der Punkte läßt auf Gaseinwirkung schließen. (Weitere Versuche, welche diese Beobachtung zum Thema haben, sind später unternommen worden und auf S. 51ff. beschrieben.)

### 3. Fehler infolge mechanischer Wirkung des Staubes auf die Schicht

Die Fehler, welche dadurch entstehen, daß die Staubpartikel die photographische Schicht verletzen, können verschiedene Formen annehmen. Beim Aufrollen einer begossenen Filmbahn läßt es sich kaum vermeiden, daß die einzelnen Windungen aneinander gleiten und sich

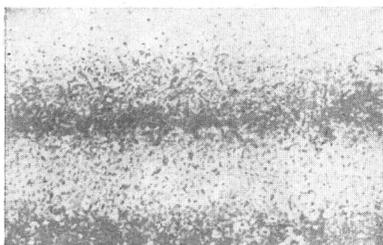


Abb. 25. Kopie eines Filmes, bei der die durch die Antihaloschicht desensibilisierten Stellen als dunkle Flecken sichtbar sind. Abbildungsmaßstab 0,7:1

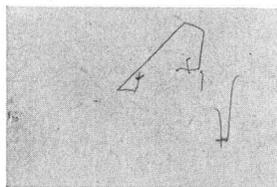


Abb. 26. Kopie eines Filmes, dessen Emulsionsschicht in der fertigen Packung durch Schnittstaub verletzt worden ist. Abbildungsmaßstab 15:1

Vorder- und Rücksicht benachbarter Lagen aneinander reiben. Wenn Staubteilchen auf den Schichten liegen, so verursachen sie Scherstellen, welche nach dem Entwickeln als dünne, scharfe Striche von mehreren Millimeter Länge sichtbar werden. Eingerollter Staub, welcher einige Zeit in der Rolle verbleibt, kann den Schichtträger plastisch deformieren. Je nach der Größe der Partikel kann sich die Deformation auf mehrere Windungen erstrecken. An der deformierten Stelle ist der Druck der Emulsionsschicht auf die gegenüberliegende Antihaloschicht größer als auf die Nachbarschaft. Der innige Kontakt von Antihalo- mit Emulsionsschicht kann nach einiger Zeit zur Desensibilisierung der Emulsionsschicht an dieser Stelle führen. Die Abbildung 25 zeigt

die Kopie eines Films der uneben war und dessen Emulsion beim Lagern auf der Rolle von der benachbarten Antihaloschicht an den erhöhten Stellen desensibilisiert worden war.

Hat der an den trockenen Oberflächen anhaftende Staub beim Auf- und späteren Abrollen noch keinen mechanischen Schaden verursacht, so kann er später in der fertig gepackten Schachtel immer noch zu Schaden führen. Schnittstaub und andere Verunreinigungen, die beim Sortieren und Verpacken noch zwischen zwei Filmblätter oder zwischen Film und Durchschußpapier gelangen, verursachen oft Kratzer in der Emulsion, indem sich die Filme in der Schachtel beim Hantieren damit noch leicht bewegen können. Abb. 26 zeigt eine 15fache Vergrößerung eines Halbtonfilms, dessen Emulsionsschicht in der Schachtel von zwei Schnittstaubpartikeln zerkratzt worden ist.

#### 4. Identifizierung der Stäube

Um zuerst einmal herauszufinden, welche Substanzen als Erreger in Betracht kommen, wird das Bild des vom Erreger verursachten Hofes untersucht. In einer bestimmten Emulsion sind viele Hofbilder so typisch für den Erreger, daß man diesen daran mit ziemlich großer

##### Typische Hofbilder (schematische Darstellung)

Eisen: Dunkler Punkt von 10—50mal größerem Durchmesser als der Erreger. Manchmal ringförmig.

Kupfer: Dunkler Ring um den Kern. In der Mitte hell.

Blei: Dunkler Punkt mit nach außen zunehmender Schwärzung. Im Zentrum sehr starke Schwärzung. Durchmesser 10—50mal größer als der Erreger.

Zink: Keine Hofbildung.

Zinn: Dunkler Punkt mit 2—5mal größerem Durchmesser als der Erreger.

Rostfreier Stahl: Dunkler Punkt mit 10—20mal größerem Durchmesser als der Erreger.

Ruß: Am Kern selbst Desensibilisierung, darum herum eine Ringzone von nach außen abnehmender Schwärzung. Durchmesser 20—100mal größer als der Erreger.

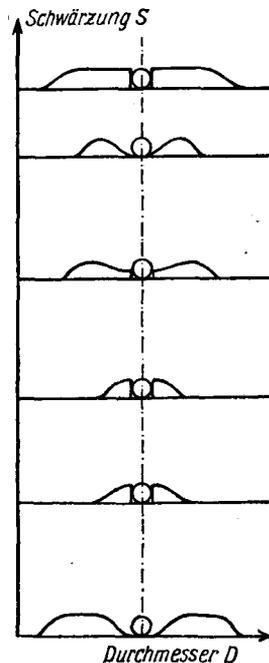


Abb. 27

Sicherheit erkennen kann. Häufiger aber läßt das Hofbild keine eindeutigen Schlüsse ziehen über die Art des Erregers, weil verschiedene Substanzen einander ähnliche Bilder erzeugen. Immerhin ist es auch in diesem Falle wichtig, auf Grund des Hofbildes eine bestimmte kleine Auswahl der in Frage kommenden Substanzen treffen zu können. In einer hochempfindlichen Ammoniakemulsion geben unter gleichen Bedingungen einige Substanzen die in Abb. 27 gezeigten Höfe.

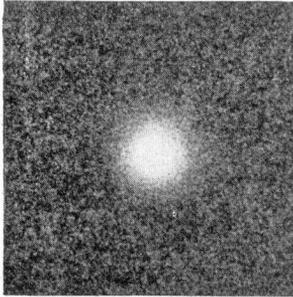


Abb. 28. Fe-Punkt in mit Formalin gehärteter Röntgenemulsion

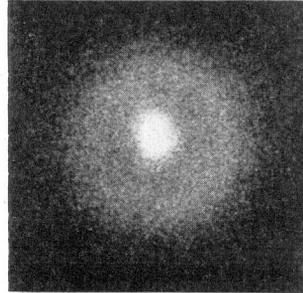


Abb. 29. Fe-Punkt in mit Chromalaun gehärteter Röntgenemulsion

Da aber die Art der Emulsion, ihre Empfindlichkeit und ihre Gußzusätze einen wesentlichen Einfluß auf die Hofbildung haben, ist es notwendig, die Auswirkung der verschiedenen Substanzen auf die in Frage kommenden Emulsionstypen zu erkennen. Enthält z. B. eine Emulsion Chromalaun als Härtungsmittel, so verursachen Eisenpartikel ein etwas anderes Hofbild (Abb. 29), als wenn die Emulsion mit Formalin gehärtet wurde (Abb. 28).

Die graphische Darstellung der Schwärzung dieser beiden Hofbilder sieht folgendermaßen aus (Abb. 30 und 31):

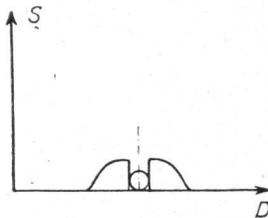


Abb. 30

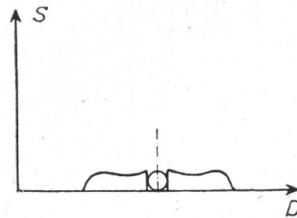


Abb. 31

Schwärzung der Hofbilder von Fe-Punkten in mit Formalin (Abb. 30) und Chromalaun (Abb. 31) gehärteter Röntgenemulsion

In einer hochempfindlichen Bromsilber-Ammoniakemulsion verursacht z. B. Eisenstaub dunkle Flecken (Abb. 5). Derselbe Erreger führt aber in einer mittelempfindlichen und steil arbeitenden Brom-

silber-Ammoniakemulsion vom Typ „Photostat“ zu weißen Flecken (Abb. 32) und in einer wenig empfindlichen Teilammoniakemulsion vom Typ „Prozeß“ entsteht ein ringförmiges Hofbild (Abb. 33).

Wenn es infolge dieser vielfältigen Auswirkungen verschiedener Verunreinigungen auf photographische Emulsionen auch nicht möglich ist, ein einfaches Schema über die Erreger und deren Hofbilder zu entwerfen, so ist es dem Emulsionär unter Berücksichtigung der Emulsionszusammensetzung und anderer bekannter Faktoren auf Grund des Hofbildes oft möglich, den Erreger zu erkennen.

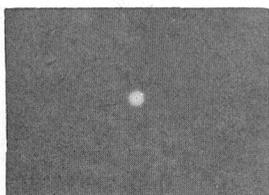


Abb. 32. Fe-Punkt in Photostat-emulsion

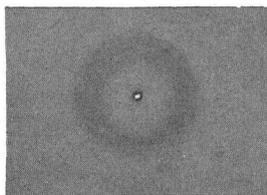


Abb. 33. Fe-Punkt mit Hof in Prozeß-emulsion. Kopie, Abbildungsmaßstab 8 : 1

### 5. Analytisches

Vermutet man einen bestimmten Erreger, so versucht man ihn durch chemische Reaktionen zu bestätigen. Bei der Suche nach geeigneten Verfahren hat es sich gezeigt, daß die üblichen Nachweisreaktionen entsprechend dem besonderen Problem, daß die gesuchten Substanzen in oft sehr kleiner Menge als feste Partikel in der Gelatine eingebettet sind, abgewandelt werden müssen (20).

Währenddem es nur im Falle von Eisen gelungen ist, die üblichen und bekannten Farbreaktionen in für die besonderen Verhältnisse entsprechend abgewandelter Form anzuwenden, versagten entsprechende Farbreaktionen für andere Metalle. Es ist gefunden worden, daß die neben Eisen am häufigsten als Verunreinigungen auftretenden Metalle verhältnismäßig leicht auf der Schicht selbst nachgewiesen werden können, wenn die Stelle mit dem Erreger unter dem Mikroskop mit Alkalien und Säuren verschiedener Konzentration betupft wird und die Gasentwicklung beobachtet wird. Gleichzeitig kann beobachtet werden, ob am Erreger Farbsäume auftreten, die für das entsprechende Metall charakteristisch sind.

In folgender Tabelle 2 sind die typischen Reaktionen der Metalle Kupfer, Eisen, Zink und Aluminium mit verschiedenen Alkalien und Säuren zusammengestellt. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, metallische Verunreinigungen in der photographischen Schicht direkt auf dem Film ohne weitere Vorbehandlung in kurzer Zeit zu identifizieren. Es hat sich in

der Praxis gezeigt, daß etwa 70 von 100 Erregern sich auf diese Weise erkennen lassen.

Tabelle 2

Typische Reaktionen verschiedener Alkalien und Säuren auf Metallverunreinigungen, die in photographischen Schichten eingebettet sind

Reagenz	Cu	Fe	Zn	Al
NaOH 5%	—	—	Erreger gelb umsäumt, keine Gasentwicklung	nach 1 Min. mäßige Gasentwicklung
10%	—	—	Erreger starkgelb bis orange umsäumt, keine Gasentwicklung	nach 30 Sek. starke Gasentwicklung
20%	—	—	wie oben, einzelne Bläschen nach 5 Min.	wie oben
30%	hin und wieder ein Bläschen	—	wie oben	wie oben, etwas schwächer
HCl 2%	—	mäßige Gasentwicklung	schwache Gasentwicklung, starke Gelbfärbung	mäßige Gasentwicklung
5%	—	starke Gasentwicklung	starke Gasentwicklung, Gelbfärbung	starke Gasentwicklung
10%	vereinzelte Bläschen. Ag-Schleier verschwindet in Umgebung des Erregers rasch	starke Gasentwicklung	wie oben, stürmische Gasentwicklung	starke Gasentwicklung
20%	wie oben, stärker ausgeprägt	sehr starke Gasentwicklung	wie oben	stürmische Gasentwicklung
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2%	—	—	schwache Gasentwicklung, starke Gelbbraunfärbung am Erreger	schwache Gasentwicklung
5%	—	—	deutliche Gasentwicklung, wie oben	schwache Gasentwicklung
10%	—	—	starke Gasentwicklung, wie oben	schwache Gasentwicklung
20%	—	—	sehr starke Gasentwicklung, wie oben	schwache Gasentwicklung

Fortsetzung Tabelle 2

Reagenz	Cu	Fe	Zn	Al
HNO <sub>3</sub> 2%	—	—	schwache Gasentwicklung, gelb	schwache Gasentwicklung
5%	—	—	starke Gasentwicklung, gelb	mäßige Gasentwicklung
10%	—	—	sehr starke Gasentwicklung, gelb	mäßige Gasentwicklung
20%	vereinzelte Bläschen nach 1 Min.	—	stürmische Gasentwicklung, gelb	starke Gasentwicklung

Reaktionen auf metallisches Eisen. Es wurde zuerst auf der Tüpfelplatte untersucht, welche Farbreaktionen grundsätzlich zur Identifizierung von metallischen Eisenkörnchen von ungefähr 0,1–10  $\gamma$  am geeignetsten seien (21). Zu diesem Zweck wurde in jede Vertiefung der Tüpfelplatte ein Eisenkorn von etwa 50  $\mu$  Durchmesser gelegt. Nach Auflösung dieser Eisenkörner mit verschiedenen Säuren wurde mit verschiedenen Reagenzien auf der Platte getüpfelt. Das Resultat dieser Versuche ist in folgender Tabelle 3 zusammengefaßt:

Tabelle 3  
Farbreaktionen auf metallisches Eisen

Säure	Reagenz	Farbreaktion
HNO <sub>3</sub> konzentriert	KCNS 1%	tief rot, aber sofort entfärbt
HNO <sub>3</sub> 1:2	KCNS	sofort rot, nach 10 Min. entfärbt
HNO <sub>3</sub> 1:2	K <sub>4</sub> (Fe CN <sub>6</sub> )	deutlich blau
HCl konzentriert	KCNS	schwach rötlich
HCl konzentriert	K <sub>4</sub> (Fe CN <sub>6</sub> )	deutlich blau
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1	KCNS	schwach rötlich
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1	K <sub>3</sub> (Fe CN <sub>6</sub> )	schwach blau
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1	Dipyridyl	farblos
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1:1 (neutralisiert)	Dipyridyl	rötlich

Die Tabelle zeigt, daß bei geeigneter Wahl der Säure sowohl Kaliumferrizyanid, Kaliumferrozyanid, Kaliumrhodanid wie auch Dipyridyl zum Nachweis in Frage kommen.

Es wurde nun untersucht, wie Eisenpartikel etwa von der gleichen Dimension, welche in der photographischen Schicht eingebettet liegen, nachgewiesen werden können. In einer photographischen Emulsion wurden Eisenpartikel suspendiert. Dann wurde die Emulsion auf Glas-

platten vergossen und entwickelt. Die Lage der Eisenkörner gab sich durch die durch sie verursachten kreisrunden, schwarzen Flecken zu erkennen. An den Stellen dieser Flecken wurde nun je ein Tropfen der verschiedenen Säuren auf die Schicht gegeben.

Ungefähr nach 10 Min., nachdem sich die Eisenkörner aufgelöst hatten, wurden die Säuretropfen auf die Tüpfelplatte pipettiert und mit den entsprechenden Reagenzien getüpfelt. Grundsätzlich war es möglich, genügend viel Eisensalz auf die Tüpfelplatte auf diese Weise zu übertragen und eine Farbreaktion zu erzeugen. An einer großen Zahl untersuchter Eisenkerne verschiedener Größe hat sich jedoch gezeigt, daß sehr kleine Partikel auf diese Art nicht mehr mit Sicherheit nachgewiesen werden können. Es wurde deshalb versucht, das in der nächsten Umgebung des Eisenkernes entwickelte Silber mit Farmerschem Abschwächer wegzulösen und die Reaktion unmittelbar auf der Emulsionsschicht auszuführen. Es wurde also wieder ein Tropfen Säure auf die Stelle des Kerns gegeben und nach Auflösung des Kerns ein Tropfen Reagenzlösung zugemischt. Das erzielte Resultat war aber noch ungünstiger als auf der Tüpfelplatte, indem nur noch kaum wahrnehmbare Färbungen entstanden.

Auch die Methode, den Säuretropfen nach erfolgtem Auflösen des Eisenkerns mit einem mit der Reagenzlösung getränkten und nachher getrockneten Filtrierpapier aufzunehmen, um evtl. darauf eine Färbung zu erhalten, brachte nicht das gewünschte Resultat. Es scheint, als ob sich der Metallkern in der aufgetropften Säure wohl auflöst, das gebildete Salz sich aber durch Diffusion in der Gelatineschicht derart verteilt, daß nur noch ganz blasse oder überhaupt keine Farbreaktionen mehr ausführbar sind.

Es wurde deshalb ein Weg gesucht, die Farbreaktion am Kern selbst auszuführen, während er in der Gelatine eingebettet ist. Die mit Eisenkernen durchsetzten, entwickelten photographischen Platten wurden 5 Min. in 3%iger  $\text{HNO}_3$  gebadet, dann etwa 10 Sek. abgespült und

- a) in 3%iger Kaliumferrizyanidlösung,
- b) in 3%iger Kaliumferrozyanidlösung,
- c) in 3%iger Kaliumrhodanidlösung

während 5 Min. gebadet, dann kurz abgespült und getrocknet.

Resultat:

- a) Die Eisenkerne sind ganz schwach blau umrandet. Der dichte Hof von Silber läßt die Farbe nur ganz undeutlich erkennen.
- b) Wie a).
- c) Keine Färbung wahrnehmbar.

Nachher wurden die Platten nochmals mit 3%iger Salpetersäure während 3 Min. behandelt, kurz gespült und wieder getrocknet.

Resultat:

- a) Keine Verbesserung.
- b) Um jeden Kreis bildet sich ein blaß-blauer, aber deutlich sichtbarer Hof, dessen Durchmesser größer ist als derjenige des reduzierten Silbers und sich deshalb auf dem transparenten Grund deutlich abhebt.
- c) Keine Färbung wahrnehmbar.

Da der dichte Silberhof die Färbung direkt am Kern, wo sie offenbar infolge der größten Salzkonzentration am tiefsten ist, überdeckt, wurden nun in einer neuen Versuchsreihe die entwickelten Platten bis zum vollständigen Verschwinden des Silbers abgeschwächt. Außerdem wurde nun nicht mehr der Kern mit Säure zuerst angelöst, sondern die ganze Gelatineschicht während 5 Min. in 3%ige Lösung von Kaliumferrozyanid gebracht. Nach kurzem Spülen wurden dann die Platten während 3 Min. in 3%ige  $\text{HNO}_3$  eingelegt und nachher 10 Min. gewässert. Die Eisenkerne traten nun als tiefblau gefärbte, von bloßem Auge wahrnehmbare Punkte hervor.

Da nach dieser Methode der winzige Eisenkern nicht zuerst in einem relativ großen Volumen von Säure gelöst wird, sondern bei der Einwirkung der Säure das entstehende Salz unmittelbar mit dem umgebenden Reagenz zur Reaktion kommt, können auch Kerne mit einem Durchmesser von etwa  $\frac{1}{50}$  mm noch sehr bequem und sicher nachgewiesen werden.

Wenn es nicht gelingt, den Erreger mittels chemischer Reaktionen zu identifizieren, so können, besonders wenn es sich um verhältnismäßig große Partikel handelt, auch physikalische Methoden zum Erfolg führen.

Erhitzen der Fremdkörper. Durch die Beobachtung des Verhaltens beim Erhitzen lassen sich Paraffinpartikel und Schnittstaub von Azetat- und Nitratfilmen verhältnismäßig leicht erkennen. Der Kern wird aus der Schicht entfernt und zusammen mit Substanzpartikeln von bekanntem Schmelzpunkt auf einen Kupferblock gelegt. Die Vergleichssubstanzen sollen etwa die gleiche Kerngröße aufweisen wie das zu untersuchende Partikel. Durch Heizen des Kupferblocks und Beobachtung des Zeitpunktes des Schmelzens der bekannten Substanzen unter dem Mikroskop, gelingt es manchmal, den ungefähren Schmelzpunkt des Erregers zu bestimmen. Verkohlen oder Verpuffen der Probe kann einen Hinweis auf seine Zusammensetzung geben.

Brechungsquotient. Durch Einbringen des Erregers in Flüssigkeiten von bekanntem Brechungsquotient kann der Brechungsquotient gewisser Erreger gefunden werden. Allerdings sind diese oft mit Gelatineresten behaftet, was die Bestimmung erschwert oder gar verunmöglicht.

Diese Methode eignet sich ebenfalls besonders zur Identifizierung von Schnittstaub.

Strukturbeobachtung. Eine Anzahl von Verunreinigungen lassen sich mikroskopisch allein auf Grund ihrer Struktur eindeutig identifizieren. Dazu gehören z. B. folgende Substanzen:

Substanz	Besondere Merkmale
Wollfasern:	Grobschuppige Struktur der Oberfläche.
Haare:	In der Durchsicht feine Struktur quer zur Längsachse. Auf der Oberfläche unregelmäßig verteilte, durchscheinende Höcker.
Seide:	Glatte und strukturlose Fäden.
Baumwolle:	Glatte, leicht verdrehte Bänder.
Holz:	Unregelmäßig geformte, zu einem schwammigen Gebilde zusammengelagerte Klümpchen.
Kunstfasern:	Glatte und strukturlose Fäden.
Papier:	Ähnlich Holz, aber die Klümpchen sind meistens länglich und durchsichtiger als bei Holz.
Straßenstaub: (Silikate)	Runde, bis kubische, kristalline durchscheinende Partikel.

Führt keine dieser Untersuchungen zum Ziel, was besonders häufig dann der Fall ist, wenn nur wenige der zu untersuchenden Erreger zur Verfügung stehen, so bleibt nichts anderes mehr übrig, als durch Probieren herauszufinden, welche Substanzen auf der betreffenden Emulsion den gleichen Fehler verursachen wie die gesuchte Verunreinigung.

Diese Methode wird allerdings häufig dadurch erschwert, daß die Verunreinigungen nicht schon mit der nassen, erstarrten Emulsion reagieren, sondern erst bei längerem Lagern einen Hof verursachen. Um die Wartezeit abzukürzen, ist es möglich, die photographischen Materialien einer verhältnismäßig kurzzeitigen Inkubation zu unterwerfen. Eine Lagerung bei 35° C und 75% relativer Feuchtigkeit während eines Monats entspricht in ihrer Auswirkung auf die Emulsion etwa einer normalen<sup>1)</sup> Lagerung bei Zimmertemperatur von einem halben Jahr.

Bei den Versuchen zur Identifizierung von Verunreinigungen ist es nützlich zu wissen, in welchem Stadium der Fabrikation diese in die Emulsion gelangt sind. Aus der Erfahrung weiß man, welche Staubarten bei den verschiedenen Fabrikationsprozessen regelmäßig Schaden anrichten. Sucht man nun einen Erreger zu identifizieren, von dem man weiß, in welchem Fabrikationsstadium er in die Emulsion gelangt ist, so wird man vorwiegend auf die für diesen Fabrikationsprozeß typischen Verunreinigungen prüfen. Dadurch verringert sich die Zahl der wahrscheinlichen Arten von Verunreinigungen beträchtlich, was die Identifizierung erleichtert. In der folgenden Tabelle sind einige Merkmale

<sup>1)</sup> 20° C bei 60—70% relativer Feuchtigkeit.

zusammengestellt, welche dazu beitragen, den Zeitpunkt des Zusammen-  
treffens des Erregers mit der Emulsion zu ermitteln.

a) Der Erreger befindet sich auf dem Schichtträger unter der Emul-  
sionsschicht,

weil er vor dem Aufguß der Emulsion, z. B. beim Trocknen der vorher gegossenen Rück-  
schicht auf den Schichtträger gelangte. Die Haftung auf dem Schichtträger kann unter-  
stützt worden sein durch seine hohe, sta-  
tische Aufladung im Trockensaal (Abb. 34).

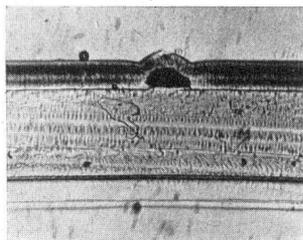


Abb. 34. Der Erreger befind-  
et sich unter der Emulsions-  
schicht

b) Der Erreger liegt in der Emulsions-  
schicht eingebettet,

weil er schon bei der Herstellung in die Emul-  
sion gelangte (Abb. 35).

c) Der Erreger liegt zwischen zwei auf-  
einandergelassenen Schichten,

er ist beim Trocknen der unteren Schicht auf diese gelangt (Abb. 36).

d) Der Erreger liegt zwischen der Emulsionsschicht und der im gleichen  
Arbeitsgang gegossenen Schutzschicht,

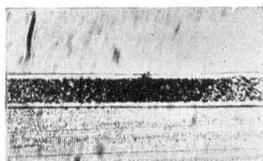


Abb. 35. Der Erreger ist in der Emul-  
sionsschicht eingebettet

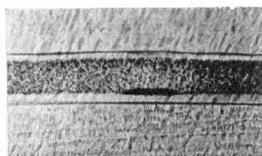


Abb. 36. Der Erreger liegt zwischen  
zwei Schichten

weil er in der Gießmaschine auf die erstarrte Emulsionsschicht gelangte,  
und zwar bevor die betreffende Stelle den Gießtisch für die Schutzschicht  
erreicht hatte.

e) Der Erreger haftet auf der Schutzschicht,

er gelangte entweder schon mit dieser auf die erstarrte, darunterliegende  
Emulsion, oder aber er kam beim Trocknen auf die Schutzschicht. Da die  
Schutzschicht eine Dicke von nur 1—2  $\mu$  besitzt, ist es nicht immer möglich,  
diese beiden Fälle zu unterscheiden (Abb. 37 und 38).

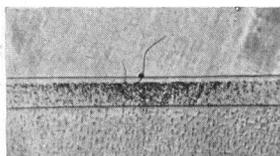


Abb. 37. Der Erreger befindet sich  
auf der Schutzschicht

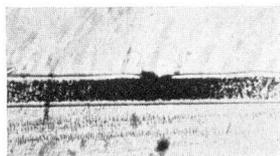


Abb. 38. Der Erreger befindet sich  
in der Schutzschicht

Einen Hinweis auf die Art des in Frage kommenden Erregers kann auch der Zeitpunkt geben, zu welchem dieser mit der Emulsion reagiert hat. Die mikroskopische Untersuchung des Hofbildes kann darüber manchmal Aufschluß geben:

a) Der Fleck hat einen Schweif.

Die Reaktion hat augenblicklich beim Zusammentreffen des Erregers mit der Emulsion stattgefunden. Der Erreger war schon auf dem Schichtträger oder auf einer bereits gegossenen Schicht im Moment des Aufgießens

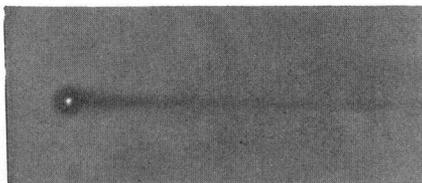


Abb. 39. Kopie eines Fleckens mit einem Schweif (Abbildungsmaßstab 0,7 : 1)



Abb. 40. Kopie eines anderen Fleckens mit einem Schweif (Abbildungsmaßstab 0,7 : 1)

der Emulsion und hat auf diese während des Zurückfließens am „Aufstieg“ schon eingewirkt. Dadurch entstand der Schweif. Nach der Erstarrung der Emulsion ging die Einwirkung weiter und verursachte den punktförmigen Flecken am Ende des Schweifes (Abb. 39 und 40).

b) Der Fleck hat zwei Schweife in entgegengesetzter Richtung.

Der Erreger befand sich auf dem Schichtträger oder einer bereits gegossenen Schicht bevor noch zwei weitere Güsse aufgetragen worden waren (Abb. 41).

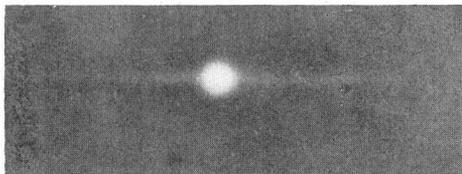


Abb. 41. Kontaktkopie eines Fleckens mit zwei Schweifen in entgegengesetzter Richtung

c) Das Hofbild ist ein Kreis-ausschnitt.

Wenn die Einwirkung auf die noch nasse Emulsion stattgefunden hat, so hat die geschwärzte Zone in der gequollenen Schicht kugelige Gestalt. Ein Querschnitt durch die Schicht zeigt dann im gequollenen Zustand einen Kreis-ausschnitt (Abb. 42).

d) Das Hofbild ist ein Ellipsenausschnitt:

Hat die Einwirkung auf die trockene Schicht stattgefunden, so verzerrt sich die kugelige, geschwärzte Zone beim Quellen zu einem Ellipsoid. Ein Querschnitt durch die gequollene Schicht zeigt dann einen Ellipsenausschnitt.

Schwieriger gestalten sich die Verhältnisse dann, wenn der Erreger fehlt, weil er durch mechanische Einwirkung von der Oberfläche entfernt worden ist (Abb. 43), oder wenn er sich schon in der Emulsion oder

in den Verarbeitungsbädern aufgelöst hat. In diesem Falle bleibt nicht viel anderes übrig, als durch Versuche festzustellen, welche Verunreinigungen auf der betreffenden Emulsion gleiche Flecken verursachen.

**Resensibilisatoren.** Da es einerseits außerordentlich schwierig ist, jede Staubeinwirkung auf die Emulsion zu verhindern, andererseits gerade die chemisch aktiven Staubarten besonders störend in Erscheinung treten, ist schon früh versucht worden, durch Zusätze zur Emulsion die chemische Wirkung solcher Verunreinigungen herabzusetzen. Zusätze von Chininsulfat und sauren Zitrat- und Tartratlösungen vermögen die bei gewissen Emulsionen auftretende Desensibilisierung, welche namentlich von basischen Kupfersalzen verursacht wird, aufzuheben. Sheppard und Mees (22) schreiben diesen Effekt einer kom-

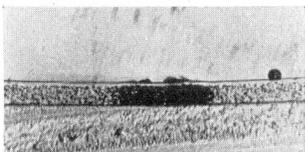


Abb. 42. Hof mit kugeliger Gestalt in der gequollenen Schicht (Kreis-ausschnitt)

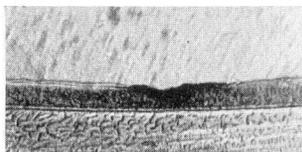


Abb. 43. Fleck eines Erregers, welcher nach seiner Einwirkung auf die Emulsion beim Schneiden zufällig von der Schicht entfernt worden ist

plexen Bindung des Kupfers an das Chinin zu. Lüppo-Cramer und Harnisch (23) nehmen an, daß es sich um eine Adsorptionsverdrängung handelt, indem Chininsulfat zum Silberhalogenid eine größere Affinität hat als Kupfersalze. Auch Ostermaier (6) gelangt zu der Ansicht, daß die „resensibilisierende“ Wirkung von Chininsulfat, Zitrat- und Tartratlösungen auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen seien, oder daß die sauren Lösungen die Spuren gelöster Kupfersalze in eine sehr leicht auswaschbare Form überführen. Eigene Untersuchungen über die Wirkungsweise dieser Resensibilisatoren sind nicht gemacht worden.

## Kapitel II

### **Wirkung von Gasen und Dämpfen auf die photographische Schicht**

Eine Anzahl von Gasen und Dämpfen müssen zu schlimmen Feinden der photographischen Emulsion gerechnet werden. Während es möglich ist, die Trocknungsluft von Stäuben verschiedener Art mit einem Filter oder einem Filtersystem zu befreien, ist es schwer, alle Arten von schädlichen Gasen mit einem Adsorptionsmittel zurückzuhalten. Dazu gesellt sich noch die Schwierigkeit, daß Gase auch das Packmaterial

fertig verpackter, lichtempfindlicher Materialien zu durchdringen vermögen, um entweder sofort auf die Schicht einzuwirken, oder aber in gewissem Umfang im Packmaterial festgehalten zu werden und erst allmählich während der Lagerung die Emulsion anzugreifen.

Als besonders gefährlich hat sich bei der Fabrikation lichtempfindlicher Schichten der Schwefelwasserstoff erwiesen. Die noch nasse Emulsionsschicht spricht schon auf ganz geringe Konzentrationen dieses Gases in der Trocknungsluft an, die normalerweise vom menschlichen Geruchssinn nicht mehr wahrgenommen werden. Während die trockene Schicht eine Schwefelwasserstoffeinwirkung von einigen Minuten Dauer unbeschadet übersteht, genügen bei einer nassen, hochempfindlichen Emulsion wenige Sekunden, um je nach der Konzentration mehr oder weniger intensiven Gelbschleier hervorzubringen. Gelbschleier als Folge einer Gaseinwirkung gibt sich dadurch zu erkennen, daß er sich auf der Oberfläche der Schicht befindet und sich von dem verarbeiteten, noch nassem Material verhältnismäßig leicht abwischen läßt. Auch kann dieser Schleier durch kurzes, etwa 10 Sek. dauerndes Baden der verarbeiteten Schicht in einer 3%igen Kaliumferrizyanidlösung gänzlich entfernt werden.

Da Schwefelwasserstoff sich oft in den Abgasen chemischer Betriebe befindet, suchen sich die Fabrikanten photographischer Erzeugnisse davor zu schützen, indem sie die aus dem Freien angesaugte Trockenluft vor dem Eintritt in die Klimaanlage durch einen Adsorber passieren lassen. Wie aus den alliierten Industrieberichten (25) hervorgeht, hat sich die Agfa Wolfen, in deren unmittelbarer Nähe sich eine Viskoseseidenfabrik befindet, dadurch vor dem Einbruch von Schwefelwasserstoff in ihre Fabrikationsräume geschützt, daß sie die Luft durch einen Adsorptionsturm mit einer 10—15 cm hohen Schicht von Raseneisenerz in Form von etwa 1—2 cm großen Kugeln geschickt hat. Wenn es sich um sehr geringe Konzentrationen handelt, so kann man auch so verfahren, daß man die Luft durch eine Schicht von Raschigringen streichen läßt, welche mit einer Mischung berieselt werden, die aus Glycerin und einer gesättigten Lösung von Bleiazetat besteht, welche bis zum Wiederauflösen des Niederschlages mit NaOH versetzt wurde. Natürlich müssen die Raseneisenerzkugeln von Zeit zu Zeit ersetzt und die Raschigfilter periodisch frisch präpariert werden.

Der Emulsionär hat sich aber nicht nur vor dem Schwefelwasserstoff der benachbarten Betriebe zu schützen. Auch sein eigener photochemischer Betrieb umfaßt wohl meistens organisch-chemische Laboratorien, aus welchen die entstehenden Gase unschädlich zu machen sind.

Schädliche Gase brauchen aber nicht immer unmittelbar auf die Emulsion einzuwirken. Staubpartikel und Fäserchen, welche auf Umwegen in die Fabrikationsräume gelangen, und die selbst harmlos sein

können, enthalten oft adsorbierte Gase. Fallen diese Partikel auf die nasse Emulsion, so können ähnliche Fehler entstehen, wie sie die Gase selbst erzeugen.

Daß Dämpfe flüchtiger Säuren den  $p_{\text{H}}$ -Wert der nassen Emulsion verschieben und dadurch Empfindlichkeitsänderungen verursachen, die sich unter Umständen erst beim Lagern des getrockneten Materials einstellen, ist nach den bekannten Regeln über die Abhängigkeit der Emulsionseigenschaften vom  $p_{\text{H}}$ -Wert einleuchtend. Ebenso kann Ammoniakgas, welches von der feuchten Schicht begierig aufgenommen wird, sehr großen Schaden anrichten.

Weniger häufig ist die Gaseinwirkung gewisser Hölzer (8) auf die photographische Schicht. Filme, welche nach dem Trocknen auf Holzkern von einigen Zentimetern Dicke aufgerollt werden und während einiger Tage auf diesen verbleiben, lassen oft nach der Entwicklung ein genaues Abbild der Holzstruktur des Kerns erkennen. Auch die hölzernen Stäbe, über welchen der Film hängend den Trockensaal durchläuft, verursachen hin und wieder Flecken und Zeichnungen auf dem Film, welche genau mit dem Oberflächenbild dieser Stäbe übereinstimmen. (Dieser Fehler kann sich natürlich nur dann einstellen, wenn die Emulsionsseite dem Stab zugewendet ist, also z. B. beim Gießen des rückseitigen Auftrages von zweiseitig beschichtetem Röntgenfilm.)

Verantwortlich für diese Art von Fehlern sind die in den Hölzern enthaltenen Harze. Um herauszufinden, welche Holzarten sich für die Herstellung von Stäben besonders eignen, wurden Holzstücke direkt mit hochempfindlichen Röntgenfilmen in Kontakt gebracht und nach verschiedenen Zeiten entwickelt. Junge, harzreiche Holzsorten gaben schon nach wenigen Stunden einen entwickelbaren Effekt, währenddem harzarme und gelagerte Hölzer auch nach Tagen keine Einwirkung zeigten. Eine mit Röntgenemulsion begossene Glasplatte, welche mit ihrer Schicht gegen ein Brett von frisch gesägtem, jungen Tannenholz gerichtet in einer Distanz von 1 mm von der Holzoberfläche während 2 Stunden bei 35° C und 75% relativer Feuchtigkeit gehalten wurde, zeigte nach der Entwicklung ein verschleiertes, diffuses Abbild der Holzstruktur. Diese Wirkung entstand dadurch, daß die im Holz verteilten Harze Wasserstoffsperoxyd abspalteten, welches seinerseits beim Austritt aus der Oberfläche die benachbarte photographische Schicht entsprechend der Holzstruktur mehr oder weniger zu verschleiern vermochte.

So wie harzreiche Hölzer, sind auch terpeninhaltige Farben und Lacke sowie Bodenpflegemittel in der Lage, Wasserstoffsperoxyd auszdünsten. Beim Anstrich von Trocknungsräumen in der photographischen Industrie wird deshalb streng darauf geachtet, daß für Wände und Decken nur terpeninfreie Farben Verwendung finden. Ebenso

werden zur Pflege der Fußböden nur Mittel angewendet, welche die obengenannten chemischen Einflüsse nicht zeigen.

Im Bestreben, eine möglichst staubfreie Luft für die Trocknung lichtempfindlicher Schichten zu erzielen, sind im Laufe der Zeit eine große Anzahl verschiedener Filtriermethoden auf ihre Eignung geprüft worden. Es war deshalb naheliegend, die wegen ihrer guten Filtriereigenschaften besonders für feine Stäube und wegen ihrer geringen Wartung besonders geeignet scheinenden Staubabscheider nach dem Prinzip von Cottrell<sup>1)</sup> auf ihre Eignung hin zu untersuchen. Leider hat es sich aber gezeigt, daß selbst z. B. die mit einem Potential von nur etwa 12000 V arbeitenden Abscheider „Precipitron“ von Westinghouse wegen der Erzeugung von Ozon und nitrosen Gasen, welche auf die Emulsion einen schleiernden Einfluß haben, nicht verwendet werden können. In einer Filmtrocknungsanlage wird zur Trocknung meist nur ein kleiner Anteil Frischluft verwendet, die Hauptmenge wird umgewälzt. Dabei passiert auch die umgewälzte Luft immer wieder die Kühler zum Ausscheiden des bei der Trocknung aufgenommenen Wassers sowie die Staubfilter. Faßt ein Trocknungssaal 1000 m<sup>3</sup> Luft, und beträgt die stündlich umgewälzte Luftmenge 100000 m<sup>3</sup>, so passiert die Luft das Filter je Stunde 100mal. Entstehen nun am Filter schädliche Gase, so werden sie stündlich um etwa den Faktor 100 angereichert, sofern sie nicht durch Adsorption oder Zerfall verschwinden.

Um herauszufinden, wie stark die schädigende Wirkung der auf diese Weise angereicherten Luft auf photographische, nasse Emulsionen ist, wurde folgender Versuch gemacht:

In einem geschlossenen Raum von 30 m<sup>3</sup> Inhalt wurde ein elektrostatisches Filter der Marke „Precipitron“, Modell „Home Unit“ aufgestellt. Die Raumluft wurde mittels eines Ventilators mit 40 m<sup>3</sup>/Min. durch das Filter geblasen, so daß sie stündlich 80mal durch das Filter streichen mußte. Damit war eine Situation geschaffen, welche den in der Praxis geltenden Verhältnissen ungefähr entspricht.

Nach der Inbetriebnahme der Apparatur wurde nun in diesem Raum stündlich eine frisch mit Röntgenemulsion begossene Glasplatte getrocknet. Die Trocknung erfolgte also mit der ständig durch das Filter zirkulierenden Raumluft, wobei zur Beschleunigung der Trocknung ein Warmluftventilator verwendet wurde. Als Blindversuch wurde vor Inbetriebnahme des Filters eine Platte unter sonst gleichen Bedin-

---

<sup>1)</sup> Die elektrostatische Entstaubung nach dem Prinzip von Cottrell basiert darauf, daß die Luft durch einen Ionisator geleitet wird, in welchem die Staubpartikel positiv aufgeladen werden. Nachher passiert die Luft ein System von negativ geladenen Elektroden, wobei der positiv aufgeladene Staub an diesen abgeschieden wird.

gungen getrocknet. Die trockenen Platten wurden zusammen 6 Min. entwickelt und die Schleierwerte ausgemessen. Diese betragen:

Mit nicht filtrierter Luft getrocknet	S = 0,12
Mit filtrierter Luft getrocknet, nach 1 Std.	0,15
„ „ „ „ „ 2 „	0,25
„ „ „ „ „ 3 „	0,53
„ „ „ „ „ 4 „	0,79

Aus diesen Versuchen ist deutlich ersichtlich, daß bei Trocknung von lichtempfindlichen Schichten mit Luftumwälzung wegen der Anreicherung der entstehenden geringen Mengen Ozon und nitroser Gase ein elektrostatisches Filter nicht in Frage kommen kann, sofern jene nicht aus der Luft entfernt werden. Wird zur Trocknung neben der umgewälzten Luft noch ein Teil Frischluft verwendet, so dauert es entsprechend länger, bis eine schädigende Anreicherung der Gase erreicht ist.

### Kapitel III

#### **Wirkung von unerwünschten Strahlen auf die photographische Schicht**

Abgesehen von unerwünschter Belichtung hat der Fabrikant von photographischem Material hin und wieder mit unerwünschter Einwirkung von radioaktiver Strahlung auf seine Produkte zu rechnen. Es häufen sich in letzter Zeit die Fälle, in denen Spuren radioaktiver Stoffe auf ungeklärte Art in Verpackungsmaterialien gelangt sind und dadurch ganze Filmpackungen durch stellenweise Belichtung verdorben haben. Es ist zu erwarten, daß mit dem Fortschritt auf dem Gebiete der Nutzbarmachung von Atomenergie die Gefahr radioaktiver „Verseuchung“ größer wird, und C. Waller (26) hat sogar die Frage aufgeworfen, ob nicht dadurch die Photographie unmöglich werden würde.

Im Jahre 1949 traf bei der Typon A. G. eine große Anzahl Reklamationen ein, weil ihre Röntgenfilme nach der Entwicklung mit etwa 2—5 mm großen dunklen Flecken durchsetzt waren. Diese Flecken waren über die ganzen Filmlätter verteilt. Bei der Entwicklung aller Filme solcher Packungen zeigte sich, daß die beiden äußersten Filme die Flecken am deutlichsten zeigten, daß diese sich jedoch nicht deckten. Die dem obersten Film benachbarten Filme zeigten die gleiche Fehlerverteilung, aber jedes weitere Blatt in einer etwas geringeren Intensität. Ebenso kamen die Flecken auf dem untersten Blatt mit denen seiner Nachbarfilme zur Deckung. Die Filme in der Mitte der Packung zeigten sowohl die Fehler des obersten wie auch des untersten Films. Aus diesem Befund stieg der Verdacht auf, daß radioaktive Verunreinigungen im Verpackungsmaterial die Urheber dieser Fehler sein könnten. Sämtliche Papiere, Umschläge, Einlagekartons sowie die Schachtel selbst, welche zur Verpackung solcher fleckiger Filme gedient hatten, wurden

nun einzeln im Kontakt mit Röntgenfilm geprüft. Dabei zeigte sich, daß die beiden Kartons, welche zur Versteifung des Filmstoßes zusammen mit diesem in Papier eingeschlagen in die Schachtel gesteckt werden, auf den Filmen nach ungefähr 10 Tagen dieselben Fehler auf dem Film verursachten. Durch Zusammenlegen des entwickelten Films mit dem die Flecken verursachenden Karton konnte die Lage der Erreger auf dem Karton festgestellt werden. An der Stelle, an welcher ein besonders großen Flecken erzeugt worden war, wurde nun ein etwa  $1\text{ cm}^2$  großes Stück aus dem Karton herausgeschnitten und dieses durch Aufspalten in 19 dünne Blättchen zerlegt. Diese Blättchen, von denen eines den Erreger enthalten mußte, wurden nun der Reihe nach auf einen Papierstreifen aufgeklebt. Dieser Streifen wurde wiederum mit einem Filmstreifen in Kontakt gebracht. Nach einer Woche zeigte sich auf dem entwickelten Film wieder ein schwarzer Flecken. Durch den Vergleich des Films mit den auf dem Papier aufgeklebten Blättchen konnte ermittelt werden, in welchem Blättchen sich der strahlende Erreger befand. Währenddem die photographische Schicht in der Lage war, die geringe ausgestrahlte Energie in der Zeit der Einwirkung zu akkumulieren, ist es nicht gelungen, die Strahlung mittels Szintillation nachzuweisen.

Ein ähnlicher Fall von radioaktiven Verunreinigungen im Verpackungsmaterial verursachte auch bei der DuPont de Nemours Co. Flecken in photographischen Filmen und Papieren. In einem Schreiben, welches sie an alle Lieferanten ihrer photographischen Abteilung richtete, bat sie um die Mitarbeit zur Auffindung von Spuren von radioaktiven Verunreinigungen. Hier waren die Strahlungsenergien zu gering, um mit den üblichen Methoden wahrgenommen werden zu können.

J. H. Webb (12) berichtet über Fehler, welche bei der Eastman-Kodak Co Rochester durch Einwirkung von radioaktiven Verunreinigungen auf photographischem Material verursacht worden sind. Die Erreger wurden in Strohkarton, welcher zu Packmaterial für photographische Materialien verarbeitet wurde, festgestellt, und zwar nach der Explosion der Atombombe vom 16. Juli 1945 in Alamogodo, New Mexico. Dieser Karton war in einer am Wabash River gelegenen Papiermühle in Vincennes (Indiana) fabriziert worden. Das Produkt vom 6. August 1945 zeigte diese neuen und ungewöhnlichen radioaktiven Verunreinigungen. Röntgenfilm, welcher mit diesem Karton verpackt worden war, zeigte nach etwa 2 Wochen verschleierte Punkte. Messungen an den im Karton enthaltenen Erregern zeigten keine  $\alpha$ -Strahlung, dagegen ziemlich starke  $\beta$ -Strahlung. Die Abwesenheit von  $\alpha$ -Strahlung schloß radioaktive Materialien aus. Die Messungen ergaben eine Energie der  $\beta$ -Strahlung von ungefähr  $0,6\text{ MeV}$ . und eine Halbwertszeit von ungefähr 30 Tagen. Chemische Untersuchungen der Asche des verunreinigten Kartons zeigten,

daß das Material zu den seltenen Erden gehörte. Die Energie und die Halbzzeit der  $\beta$ -Strahlung paßte zum Isotop Ce 141. Alle Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß es sich um Verunreinigungen mit einer künstlich radioaktiven Substanz handelte, welche ihren Weg mit dem Flußwasser in die Mühle fand. Es besteht die größte Wahrscheinlichkeit, daß es sich bei diesen Verunreinigungen um radioaktive Partikel handelte, welche von der genannten Explosion stammten und die vom Winde herumgetragen wurden.

Ob die dunklen Punkte, welche viele Metallpartikel auf trockenen photographischen Schichten verursachen, auf die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd, das bei der Korrosion entsteht, oder auf eine Strahlung zurückzuführen sind, welche durch Chemilumineszenz bei der Korrosion ausgelöst wird, konnte bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. P. M. Kretschmer (11) hat festgestellt, daß beim Zerfall von Wasserstoffsperoxyd eine Strahlung entsteht, welche photographische Schichten zu schwärzen vermag. Diese Strahlung durchdringt Papier, Zelluloid und Plexiglas, währenddem sie von Metallen, Glas, Quarz und Glimmer absorbiert wird. Bogojawlensky (27) hat andererseits gefunden, daß Metallbleche aus Magnesium, Aluminium und Zink, welche durch Zerkratzen an der Oberfläche verletzt und dann in einem Abstand von wenigen Millimetern über eine lichtempfindliche Schicht gelegt wurden, auf der Schicht nach einigen Tagen ein Abbild der Kratzer erzeugten. Nach seinen Versuchen entsteht das Bild auch dann, wenn zwischen Metall und lichtempfindliche Schicht eine Glasplatte gelegt wird.

I. I. Roikh (10), welcher sich in letzter Zeit mit der Einwirkung korrodierender Metalle auf die photographische Schicht befaßt hat, schreibt die Wirkung einer Emission von Ultraviolett bei der Korrosion zu. Er konfrontiert seine frisch geputzten Platten aus Aluminium, Magnesium und Zink in einem Abstand von 1 mm einer wenig empfindlichen photographischen Schicht während 2, 4 oder 24 Std., je nach der Aktivität des Metalls, bei 25°C und 65% relativer Feuchtigkeit und mißt nach der Entwicklung die entstandenen Schwärzungen. Dabei stellt er fest, daß die Einwirkung dieser Metalle mit der Zeit abnimmt, und zwar bei Aluminium und Magnesium in dem Maße, wie das nach den Angaben von Vernon über die Kinetik der atmosphärischen Korrosion von Aluminium vorauszusehen war.

Es ist nun versucht worden, die Entstehung der Schwärzung photographischer Schichten durch korrodierende Metalle zu erklären. Insbesondere wurde geprüft, ob diese Wirkung dem an korrodierenden Metalloberflächen sich bildenden Wasserstoffsperoxyd zugeschrieben werden kann oder ob es sich um eine Art von Strahlung handeln könne. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Ein einseitig begossener Röntgenfilm wurde mit der Emulsionschicht nach unten auf eine Glasplatte gelegt und dann auf die Rückseite des Films ein paar Tropfen 30%iges Wasserstoffsuperoxyd gegeben. Etwa nach 6 Std., nachdem das Wasserstoffsuperoxyd verdunstet war, wurde der Film auf der Rückseite mit einem feuchten Lappen ab-

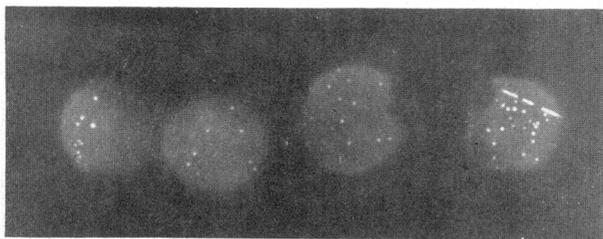


Abb. 44. Kopie eines einseitig begossenen Röntgenfilms, auf dessen Rückseite 4 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd verdunstet sind (Negativ).  
Abbildungsmaßstab 0,7 : 1

gerieben und (ohne zu belichten) 6 Min. entwickelt. Es zeigten sich nun an den Stellen, an denen das Wasserstoffsuperoxyd eingetrocknet war, unscharf begrenzte, runde, schleierige Flecken von etwas größerem Durchmesser als diejenigen der Benetzungsflächen der Tropfen. Jeder dieser Flecken war mit 10 bis 20 stark geschwärzten Punkten von etwa 1,5—2 mm Durchmesser durchsetzt (Abb. 44).

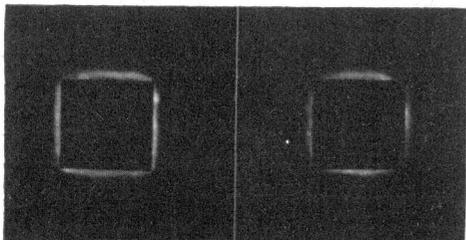


Abb. 45. Kopie eines einseitig begossenen Röntgenfilms. Auf den auf die Emulsionschicht aufgelegten Mikroskopdeckgläschen wurde ein Tropfen Wasserstoffsuperoxyd verdunstet

2. Ein einseitig begossener Röntgenfilm wurde Schicht nach oben auf eine Glasplatte gelegt und an verschiedenen Stellen der Schicht Mikroskopdeckgläschen von 0,14 mm Dicke aufgesetzt. Auf die Gläschen wurde je 1 Tropfen 30%iges Wasserstoffsuperoxyd gegeben und im Dunkeln eintrocknen lassen.

Nach der Entwicklung zeigten sich die durch die quadratischen Deckgläschen verdeckt gewesenen Oberflächenstücke normal verschleiert, während die Nachbarschaft einen verschleierten Saum von 2—3 mm Breite aufwies, der nach außen abnahm (Abb. 45).

3. Auf die Schichtseite eines einseitig begossenen Röntgenfilms wurde ein Blatt Zellophan gelegt und darauf einige frisch gefeilte Zinkspäne

gestreut. Das Ganze wurde zwischen zwei Glasplatten gelegt, in schwarzes Papier verpackt und während 2 Tagen in einem Schrank von 35° C und 75% relativer Feuchtigkeit belassen. Dann wurde der Film entwickelt. Die Metallspäne hatten sich als diffuse, dunkle Punkte abgezeichnet.

4. Ein zylindrisches Glasrohr von 20 mm Durchmesser und 6 cm Länge wurde zur Hälfte mit frisch gefeilten Zinkspänen gefüllt. Die beiden Enden des Glasrohres wurden mit je einem Gummistopfen, in

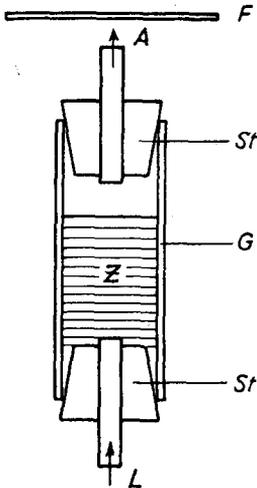


Abb. 46. *G* Glaszylinder, *St* Gummistopfen, *Z* Zinkspäne, *L* Lufteintritt, *A* Luftaustritt, *F* Röntgenfilm

welchen Glasröhrchen von 3 mm innerem Durchmesser eingesetzt waren, verschlossen und von einer Seite etwa 1 l Luft/Min. durchgeblasen. Dicht am Luftaustritt auf der anderen Seite war ein Stück Röntgenfilm fixiert, so daß die durch die Metallspäne geführte Luft senkrecht auf die

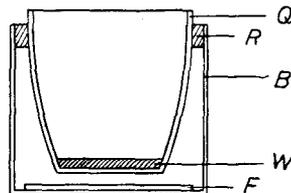


Abb. 47. *Q* Quarztiegel, *B* Becherglas, *R* Gummiring, *W* Wasserstoffsuperoxyd, *F* Röntgenfilm

Filmoberfläche aufprallte. Nach zwölfstündigem Luftdurchsatz wurde der Film entwickelt. Auf diesem Film war keine Verschleierung feststellbar. Auch die Wiederholung des Versuches mit etwa 100 cm<sup>3</sup>/Min. Luftdurchsatz führte zu keinem Schleier (Abb. 46).

5. Ein kreisrundes Scheibchen eines Röntgenfilms wurde auf den Boden eines zylindrischen Glasgefäßes gelegt. In dieses Gefäß wurde sodann ein Quarztiegel gesetzt, welcher mittels eines Gummiringes den Glaszylinder dicht verschloß. In den Quarztiegel wurden 2 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd gegeben und das Ganze bis zum Verdunsten der Wasserstoffsuperoxydlösung im Dunkeln sich selbst überlassen. Bei einem analogen Versuch wurden dem Wasserstoffsuperoxyd noch Spuren von Braunstein zugesetzt, um damit einen beschleunigten Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds herbeizuführen.

Auf beiden Filmen waren nach der Entwicklung keine Verschleierungen feststellbar (Abb. 47).

Aus diesen Versuchen können folgende Schlüsse gezogen werden:

Wasserstoffsuperoxyd und seine Dämpfe verschleiern die photographische Schicht. Es durchdringt die als Filmunterlage verwendete Triazetatfolie von 0,21 mm Dicke (Versuch 1), wird dagegen von dünnen Glasplättchen zurückgehalten (Versuch 2). Nach Traube läßt sich an frisch gefeilten Zinkspänen Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, und es ist deshalb anzunehmen, daß dieses Wasserstoffsuperoxyd, welches auch Zellonfolien durchdringt (Versuch 3), die Verschleierung erzeugt. Daß es nicht gelungen ist, mittels des über Zinkspäne geleiteten Luftstromes die photographische Schicht zu schwärzen, kann einerseits daran liegen, daß die Herstellung der notwendigen Menge Zinkspäne (Versuch 4) geraume Zeit in Anspruch nimmt, während welcher die Korrosion mit der damit verbundenen Wasserstoffsuperoxydentwicklung bereits weitgehend abgeklungen ist, und andererseits durch die starke Verdünnung des während des Durchblasens sich noch bildenden Wasserstoffsuperoxyds durch die Luft selbst. Beim Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd auftretende Chemilumineszenz oder Ultraviolettstrahlung kann kaum als Grund für die Verschleierung in Frage kommen, da sowohl Glas (Versuch 2) wie auch Quarz (Versuch 5) die schleiernde Wirkung aufzuheben vermögen. Die von den oben erwähnten Autoren ausgesprochene Vermutung, daß die Schwärzung der photographischen Schicht durch Strahlung erfolge, konnte durch diese Versuche nicht bestätigt werden.

#### Kapitel IV

##### **Wirkung von mechanischen Einflüssen auf die photographische Schicht**

Es ist bekannt, daß gewisse mechanische Einwirkungen auf die photographische Schicht entwickelbare Effekte hervorrufen. Wenn z. B. mit einem spitzen Gegenstand über die Schicht gestrichen und diese hernach entwickelt wird, so zeigt sich nach der Entwicklung ein dunkler Strich. Analoge Erscheinungen treten bei der Fabrikation photographischer Schichten als Fehler auf, so z. B. wenn die Filmbahn über schlecht laufende Rollen gleitet oder beim Durchlauf durch Maschinen mit der Emulsionsseite irgendwo streift. Unsorgfältiges Verpacken oder Auspacken der Filme kann ebenfalls zu Fehlern führen, welche gleiche Ursache haben. Beim Auf- und Abrollen von Filmspulen, wo immer die Gefahr des Rutschens einzelner Windungen aufeinander besteht, können Staubkörnchen oder andere Verunreinigungen, welche sich auf dem Film angesetzt haben, ebenfalls Reibspuren hinterlassen. Auch an deformierten Stellen des Schichtträgers treten bisweilen solche Fehler auf. Ähnliche Fehler werden durch starke örtliche Druckeinwirkungen auf die Emulsion verursacht. Knickstellen geben in Filmen meistens ein

entwickelbares, halbmondförmiges Bild, welches auf die Deformation der Schicht zurückzuführen ist. Da solche mechanische Einwirkungen nicht denselben Fehler verursachen, ob sie vor oder nach der Belichtung stattfinden oder ob die Einwirkung reinem Druck oder z. B. scherendem Druck zuzuschreiben ist, müssen zur Identifizierung dieser Fehler die Wirkungen unter den verschiedenen Verhältnissen bekannt sein.

Da das Studium mechanischer Einwirkungen auf die photographische Schicht nicht nur vom Standpunkt der Fehlerbekämpfung aus wichtig ist, sondern darüber hinaus auch wichtige Rückschlüsse auf die Theorie des latenten Bildes zu ziehen gestattet, sind über dieses Thema schon verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden. Allerdings gehen die Auffassungen der verschiedenen Autoren nicht unbeträchtlich auseinander, was zum Teil auf die ungleichen Versuchsbedingungen sowie auf die verschiedenen Emulsionstypen zurückgeführt werden kann, an welchen die Untersuchungen gemacht wurden.

R. E. Liesegang (29) veröffentlichte seine Beobachtung, daß Druckeinwirkungen auf die photographische Schicht von Bromsilberpapieren, Filmen und Platten je nachdem, ob sie vor oder nach der Belichtung erfolgten, sich dunkel oder hell abheben. P. Wulff (30) unterscheidet deutlich zwischen zwei verschiedenen Einwirkungen, nämlich einem Oberflächeneffekt, der durch Scherung erzeugt wird und der die Entwicklungsfähigkeit des Halogensilberkornes begünstigt — und einem Tiefeneffekt, der durch den Druck erzeugt wird und sich im Sinne einer Desensibilisierung der Halogensilberkörner bemerkbar macht. Währendem also Wulff durch den Druck eine bleibende Desensibilisierung für die nachfolgende Belichtung erzeugt, kommt Baeckström (13) auf Grund seiner sehr umfangreichen Versuche zu der Auffassung, daß statische Druckeinwirkung die Empfindlichkeit des Halogensilbers vermindert, jedoch nur dann, wenn die Belichtung bei gleichzeitiger Druckeinwirkung erfolgt. Druckeinwirkungen vor oder nach der Belichtung findet er im Gegensatz zu Wulff wirkungslos. A. C. Moore (14), welcher sich in letzter Zeit ebenfalls intensiv mit diesem Problem beschäftigt hat, sieht in der Einwirkung von statischem Druck keinen prinzipiellen sondern nur einen graduellen Unterschied gegenüber der Einwirkung durch Reiben. Er findet für schwache Drücke und schwache Reibung eine Desensibilisierung, welche durch das Auftreten von Störstellen im Innern der Körner, die als Elektronenfallen wirken, verursacht wird. Durch die Bildung dieser inneren Störstellen kann das latente Bild einer nachfolgenden Belichtung weniger an der Oberfläche entstehen. Ein normaler chemischer Entwickler, welcher nur das latente Oberflächenbild zu entwickeln vermag, zeigt somit eine Desensibilisierung. Demgegenüber wird eine solche nicht festgestellt beim Entwickeln in einem physikalischen Entwickler. Bei starken Drücken und starker Reibung

findet Moore neben der Desensibilisierung unabhängig davon eine Scherung der Körner, welche ihrerseits ein selbständiges Oberflächenbild erzeugt.

Die Abweichungen dieser Auffassungen veranlaßten uns, selbst auch einige Versuche zu diesem Thema auszuführen, und zwar speziell im

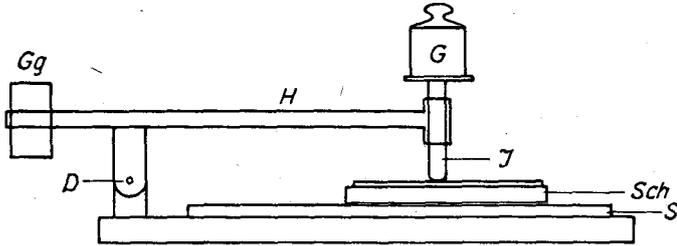


Abb. 48. Skizze der Ritzapparatur

Hinblick auf die bei der Fabrikation und Verarbeitung photographischer Materialien entstehenden Fehler durch mechanische Einwirkung.

**Apparatur.** Zur Ausführung der Versuche wurde eine Apparatur gebaut, die es ermöglichte, auf den zu prüfenden Proben mittels verschieden geschliffener Instrumente und unter verschiedenen Belastungen gradlinige „Reibspuren“ auszuführen.

Abb. 48 zeigt eine Skizze des Apparates.

Der Apparat besteht aus einer auf einem Brett montierten Schiene (S), auf welcher der Schlitten (Sch) um seine Länge, d. h. 12 cm, verschoben werden kann. Auf dem Schlitten, welcher zuoberst eine Spiegelglasplatte trägt, können Filme und Papiere befestigt werden. Der Hebel (H) gestattet an seinem über dem Wagen befindlichen Ende das Einspannen von Ritzinstrumenten (J) und direkt darüber das Aufsetzen der Gewichte (G). Am anderen Ende des Hebels befindet sich verschiebbar das Gegen-

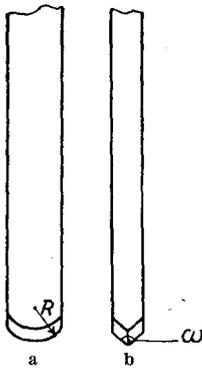


Abb. 49. Stahlstichel (natürliche Größe) von der Seite (a) und von vorne (b) gesehen

gewicht (Gg), mit welchem der Hebel mit dem Instrument ins Gleichgewicht gestellt werden kann. Der Drehpunkt des Hebels (D) befindet sich in der gleichen Ebene wie die zu prüfende Schicht.

Nach orientierenden Versuchen mit verschiedenen Instrumenten wurde für die eigentlichen Untersuchungen ein gehärteter Drehstahl als Ritzinstrument verwendet, an welchem an seinem unteren Ende eine gebogene Kante angeschliffen wurde (Abb. 49).

Der Radius (R) betrug 5 mm, der Winkel  $\omega$   $90^\circ$  und der Krümmungsradius der Kante etwa  $8 \mu$ . Der Stichel wurde in senkrechter Lage so am Hebelarm fixiert, daß die gebogene Kante zur Bewegungsrichtung des Schlittens parallel war. Zur Ausführung der Versuche wurden bei G Gewichte von 20—1000 g aufgelegt. Wurde das Instrument ohne Zwischenlage auf die Schicht aufgesetzt und diese zusammen mit dem Schlitten darunterweggezogen, so verursachte das Instrument scheidenden Druck. Bei Zwischenlage eines Blattes Zellophan konnte die Wirkung von statischem Druck allein untersucht werden. Vorversuche haben ergeben, daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Schlitten unter dem Stichel weggezogen wird, in den Grenzen von 1—30 cm/Sek. ohne Einfluß auf das entstehende Bild ist. Es schien deshalb gerechtfertigt, auf die Anwendung von mechanischen Hilfsmitteln, welche die genaue Einhaltung einer bestimmten Schlittengeschwindigkeit gewährleisten, zu verzichten und den Schlitten bei den folgenden Versuchen mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 10 cm/Sek. von Hand durchzuziehen.

**Emulsionstypen.** Es wurden 13 verschiedene Emulsionstypen geprüft, und zwar unter verschiedenen Belastungen des Stichels, ohne und mit Zwischenlage, vor und nach der Belichtung hinter einem verlaufenden Graukeil. Die verwendeten Emulsionstypen waren folgende:

1. Papieremulsion, Brom-Jod, Ammoniaktyp, gewaschen, ohne Schutzschicht.
2. Papieremulsion, Chlor, Siedetyp, ungewaschen, ohne Schutzschicht.
3. Papieremulsion, Chlor-Brom, Siedetyp, ungewaschen, ohne Schutzschicht.
4. Papieremulsion, Brom-Jod, Siedetyp, gewaschen, mit Schutzschicht.
5. Papieremulsion, Brom-Jod, Ammoniaktyp, gewaschen, mit Schutzschicht.
6. Papieremulsion, Brom-Jod, Ammoniaktyp, gewaschen, mit Schutzschicht.
7. Filmemulsion, Chlor-Brom, Siedetyp, gewaschen, ohne Schutzschicht.
8. Filmemulsion wie 7., mit Schutzschicht.
9. Filmemulsion, Brom-Jod, Ammoniaktyp, gewaschen, mit Schutzschicht.
10. Filmemulsion, Brom-Jod, Siedetyp, gewaschen, mit Schutzschicht.
11. Filmemulsion, Brom, Siedetyp, gewaschen, mit Schutzschicht.
12. Filmemulsion, Brom-Jod, Ammoniaktyp, gewaschen, mit Schutzschicht.

13. Filmemulsion, Brom-Jod, Siedetyp, gewaschen, mit Schutzschicht.

Das Resultat dieser Versuche läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Zwischen den einzelnen geprüften Emulsionen bestehen bezüglich Empfindlichkeiten gegen mechanische Einwirkungen nur Unterschiede von etwa 1:5, obwohl sich die Lichtempfindlichkeit bei Belichtung mit einer 100-Watt-Lampe hinter einem Sensitometerkeil wie 1:5000 verhält. Nach steigender Druckempfindlichkeit geordnet, ergibt sich folgende Reihenfolge der 13 geprüften Emulsionen: 5, 13, 8, 11, 10, 9, 4, 6, 12, 2, 3, 7, 1. Die Druckempfindlichkeit steht in keinem Zusammenhang mit Lichtempfindlichkeit.

2. Die Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Einwirkung wird durch eine Gelatineschutzschicht von etwa  $1,5 \mu$  Dicke auf etwa ein Fünftel herabgesetzt (Emulsion 7 und 8).

3. Reibung mit Zwischenlage (statischer Druck) erzeugt nach der Belichtung dunkle Striche, die von der Belastung abhängig sind. Es ist keine Desensibilisierung wahrnehmbar.

4. Reibung ohne Zwischenlage (scherender Druck) erzeugt nach der Belichtung dunkle Striche, die von der Belastung abhängig sind. Es ist keine Desensibilisierung wahrnehmbar. Der Unterschied gegenüber 3. besteht darin, daß zur Erzielung des gleichen Effektes das Gewicht etwa auf ein Zehntel verringert werden kann.

5. Reibung mit Zwischenlage (statischer Druck) erzeugt vor der Belichtung an den unbelichteten und nur schwach belichteten Stellen eine Aufhellung (also Desensibilisierung). Bei noch stärkeren Belichtungen verschwindet der helle Strich auf dem dunklen Grund. An der Stelle, an welcher der Strich etwa gleich hell ist wie der Untergrund, ist eine deutliche Längsteilung des Striches in eine etwas dunklere Mittelpartie und die beiden angrenzenden helleren Randpartien festzustellen. Es sind also hier gleichzeitig die beiden Effekte, die bei scharendem Druck auftreten, vorhanden, nämlich die Bildung eines latenten Bildes durch die Scherung in der Mitte des Stiches, wo die Scherung infolge des größten Druckes des keilförmigen Stiches am größten ist, und die Desensibilisierung an den Flanken, wo die Desensibilisierung durch den Druck die Bildung des latenten Bildes durch Scherung überwiegt (Abb. 50).

6. Reibung mit Zwischenlage (Druck) vor der Belichtung erzeugt das gleiche Bild wie 5., aber erst bei Anwendung größerer Gewichte. Jedoch konnte die Aufspaltung des Striches an der Übergangsstelle nicht beobachtet werden.

7. Da das Fehlen des Nebeneinandererscheinens von entstehendem latentem Bild und Desensibilisierung bei 6. nicht ohne weiteres erklärlich

ist, wurde dieser Versuch folgendermaßen abgewandelt: Die lichtempfindlichen Papiere wurden auf eine geschliffene, 16 mm dicke Marmorplatte gelegt, welche genügend stabil war, um bei den Druckversuchen die Entstehung von Knicken zu vermeiden. Auf die Schicht wurde unter Zwischenschaltung eines Zellophanpapiers eine Kugellagerkugel von 3 mm Durchmesser gelegt. Unter Vermeidung eines Abrollens wurde nun die Kugel unter einer Belastung von 20 kg in die Emulsion eingedrückt

und dann die Papiere verschieden stark anbelichtet und entwickelt. Später wurde dann eine kleine Apparatur gebaut, welche es gestattete, in kurzer Zeit eine große Anzahl solcher Druckversuche auszuführen: Zwei Hartholzleisten von je 50 cm Länge und einem Querschnitt von  $3 \times 5$  cm wurden mit einem spielfreien Scharniergelenk an den beiden Enden so verbunden, daß sie ähnlich einem Zirkel zwei bewegliche Schenkel bildeten. In einem Abstand von 5 cm vom Gelenk wurde auf der Innenseite des einen Schenkels die Stahlkugel fixiert und gegenüber dieser Kugel auf der Innenseite des anderen Schenkels eine Gegendruckplatte von 5 mm Dicke aus Stahl befestigt. Die Apparatur wurde nun so auf einen Tisch gestellt, daß der Schenkel mit der Gegendruckplatte unten war und der obere Schenkel an seinem Ende mit verschiedenen Gewichten belastet werden konnte. Die Probestreifen konnten bei angehobenem oberem Schenkel mit der Schichtseite nach oben auf die Stahlplatte gelegt und durch Senken des belasteten oberen Schenkels die Stahlkugel in die Emulsionsschicht eingedrückt werden. Das Senken mußte sehr langsam und vorsichtig erfolgen, um eine schlagende Bewegung unbedingt zu vermeiden. Zwischen Emulsionsschicht und Stahlkugel konnten Zwischenlagen aus Papier, Zellophan usw. gelegt werden. Die Stahlkugel konnte leicht durch eine andere von 6 mm Durchmesser ersetzt werden. Mit dieser Apparatur wurden nun die Versuche so durchgeführt, daß auf einem 2 cm breiten und 20 cm langen Probestreifen eine Reihe von Eindrücken gemacht wurden. Dieser

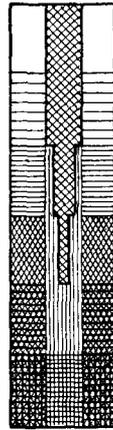


Abb. 50. Reibspur eines Stahlstichs auf Bromsilberpapier (ohne Zwischenlage) nachbelichtet hinter einem Stufenkeil. An den nicht belichteten Stellen (oben) ist die Spur infolge Scherung dunkel, an den stark belichteten (unten) infolge Desensibilisierung hell. Dazwischen zeigt die Längsteilung des Striches gleichzeitig Schwärzung und Desensibilisierung nebeneinander (Skizze nach mikroskopischer Beobachtung, Abbildungsmaßstab etwa 40:1)

Bei angehobenem oberem Schenkel mit der Schichtseite nach oben auf die Stahlplatte gelegt und durch Senken des belasteten oberen Schenkels die Stahlkugel in die Emulsionsschicht eingedrückt werden. Das Senken mußte sehr langsam und vorsichtig erfolgen, um eine schlagende Bewegung unbedingt zu vermeiden. Zwischen Emulsionsschicht und Stahlkugel konnten Zwischenlagen aus Papier, Zellophan usw. gelegt werden. Die Stahlkugel konnte leicht durch eine andere von 6 mm Durchmesser ersetzt werden. Mit dieser Apparatur wurden nun die Versuche so durchgeführt, daß auf einem 2 cm breiten und 20 cm langen Probestreifen eine Reihe von Eindrücken gemacht wurden. Dieser

Streifen wurde dann hinter einem Stufenkeil mit 21 Stufen und einem Schwärzungsumfang von 0—3,0 belichtet und entwickelt. Die besten Resultate wurden erzielt bei einem Kugeldurchmesser von 3 mm, einer Belastung an der Kugel von 20 kg und bei Verwendung von einem Zellophanblatt als Zwischenlage. Größere Kugeln zeigten das Bild weniger deutlich, kleinere perforierten bereits den Papierträger. Als Versuchsmaterial diente das PH-Papier von Typon. Bei diesen Versuchsbedingungen zeigte sich in den Feldern fehlender oder nur geringer Schwärzung ein dunkles Scheibchen von etwa 0,4 mm Durchmesser, d. h. es ist nur das entstandene latente Bild sichtbar. In den

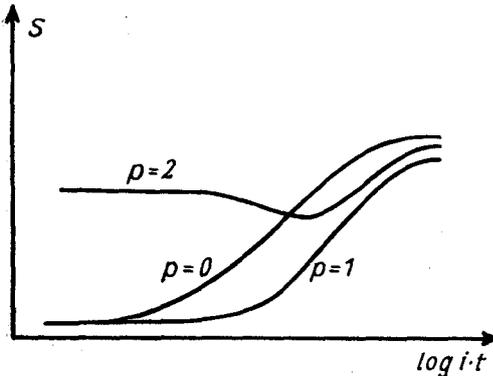


Abb. 51. Schematische Darstellung der Schwärzung gedrückter ( $p_1$  und  $p_2$ ) und ungedrückter ( $p_0$ ) Zonen

Feldern starker nachfolgender Belichtung und einer Schwärzung von 1—1,3 war das Scheibchen heller abgezeichnet als der Grund, d. h. die Desensibilisierung überwiegt das latente Bild. In den Feldern mit einer Schwärzung von etwa 0,2 bis 0,3 bildete sich ein dunkler Kreis, umgeben von einem Ring geringerer Schwärzung als 0,2. In diesem Fall ist also die Bildung eines latenten Bildes infolge Scherung der Kör-

ner (im Zentrum des Scheibchens) neben der Desensibilisierung infolge von statischem Druck (am Rande des Scheibchens) gleichzeitig sichtbar. Nimmt man den Druck im Zentrum des Scheibchens als  $p_2$ , denjenigen in der ringförmigen Zone als  $p_1$  an und zeichnet die Schwärzung dieser beiden Zonen zusammen mit der nichtgedrückten Zone  $p = 0$  in Abhängigkeit von der Belichtung graphisch auf, so ergibt sich folgendes Bild (Abb. 51), schematisch, Schwärzungen geschätzt.

$p = 0$  stellt die normale Schwärzungskurve des Bromsilberpapiers dar. Die Kurve der Ringzone  $p = 1$  (statischer Druck) verläuft durchweg unterhalb der Schwärzungskurve, was auf die Desensibilisierung zurückzuführen ist. Die Kurve der Mittelzone (scherender Druck) zeigt ohne und dann bei steigender Nachbelichtung eine hohe Schwärzung, welche bei zunehmender Belichtung etwas geringer wird. Bei weiter steigender Belichtung nimmt dann die Schwärzung dieser Zone wieder zu und erreicht schließlich den gleichen Wert wie die  $p = 0$ -Kurve. Daraus geht hervor, daß zwischen statischem und scherendem Druck (Reibung) nur ein gradueller Unterschied besteht.

Schwache örtliche Druckeinwirkung auf die Silberhalogenidkörner verursacht schwache Deformation unter Bildung von internen Störstellen. Solche sind als Elektronenfallen bekannt und in der Lage, die Elektronen des internen latenten Bildes einer nachfolgenden Belichtung abzufangen. Durch physikalische Entwicklung kann dieses interne latente Bild zwar noch hervorgerufen werden, nicht aber mit normalen Entwicklern. Auf diese Weise entsteht die Desensibilisierung durch schwachen örtlichen Druck für die nachfolgende Belichtung.

Bei starker, örtlicher Druckeinwirkung, wo die Kräfte groß genug sind, um die Halogenidkörner zu scheren, ist neben der Desensibilisierung für die nachfolgende Belichtung noch die Entstehung eines latenten Bildes feststellbar, welches in gewöhnlichen Entwicklern hergerufen werden kann. Die dadurch entstandene Schwärzung überwiegt zwar die Desensibilisierung in den meisten Fällen, doch kann man unter besonderen Bedingungen beide Effekte nebeneinander beobachten.

In einer anderen, gemeinsamen Arbeit von J. Eggert und dem Verfasser (24), in welcher der Einfluß des Druckes auf die feuchte Emulsion durch Mahlen in der Kugelmühle beobachtet wurde, werden unter anderem die hier gewonnenen Ergebnisse, wonach starker (scherender) Druck die Silberhalogenidkörner ohne Belichtung entwickelbar macht, bestätigt und erweitert.

Zusammenfassend kann man auf Grund dieser Versuche feststellen, daß die Ergebnisse mit denen von Moore übereinstimmen. Dagegen stimmen sie nicht überein mit denjenigen von Baeckström, welcher bei Einwirkung von statischem Druck auf eine photographische Emulsion keinen bleibenden Effekt findet, sondern einzig eine Desensibilisierung bei gleichzeitigem Drücken und Belichten feststellt. Der Grund dafür dürfte wohl darin zu suchen sein, daß Baeckström bei seinen Versuchen mit Drücken von 1 bis  $3 \cdot 10^3$  kg/cm<sup>2</sup> arbeitete, währenddem sich bei Verwendung einer mit 20 kg belasteten Stahlkugel von 3 mm Durchmesser, bei der man eine mittlere Auflagefläche von 0,4 mm Durchmesser annehmen kann, ein Druck von etwa  $1,6 \cdot 10^4$  kg/cm<sup>2</sup> ergibt.

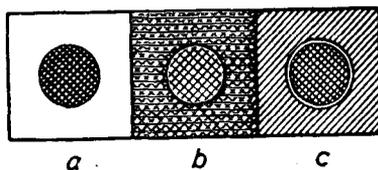


Abb. 52. Vergrößerte Darstellung (Skizze nach mikroskopischer Beobachtung) von drei Druckstellen auf Bromsilberpapier (Stahlkugel 3 mm Durchmesser, Belastung 20 kg, Zellophanzwischenlage).  
 a) Ohne Nachbelichtung: dunkles Scheibchen auf weißem Grund.  
 b) Stark nachbelichtet: graues Scheibchen auf dunklem Grund.  
 c) Schwach nachbelichtet: dunkelgraues Scheibchen mit hellem Ring auf grauem Grund (Abbildungsmaßstab etwa 20 : 1)

### In der Praxis auftretende Fehler durch Druck und Reibung

Da der Befund, daß mechanische Einwirkungen auf photographischen Schichten Fehler verursachen können, wohl schon so alt ist wie die Photographie selbst und weil es verhältnismäßig leicht ist, solche Einwirkungen von der Schicht fernzuhalten, treten diese Fehler wenig auf. Das Auftragen von Schutzschichten sowie die Mattierungsmittel in photographischen Papieren verringern die Friktionsempfindlichkeit beträchtlich. Andererseits weiß der Fabrikant photographischer Produkte, daß silberreiche, dünne Schichten besonders verletzlich sind, und trägt diesem Umstand Rechnung durch besondere Vorsichtsmaßnahmen.

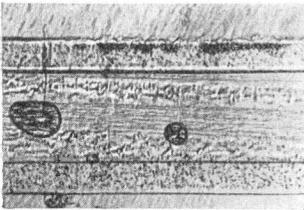


Abb. 53. Querschnitt durch einen beidseitig begossenen Röntgenfilm. Die obere Emulsionsschicht ist verletzt, die obersten Körner wurden durch Scherung entwickelbar (Abbildungsmaßstab 60 : 1)

Trotzdem treten, wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, hin und wieder Fehler auf, welche auf mechanische Einwirkung zurückzuführen sind. Die folgende Zusammenstellung enthält einige der häufigsten solcher Fehler:

Rutschen einzelner Lagen beim Auf- und Abwickeln langer Filmrollen kann, besonders wenn sich zwischen den sich zueinander bewegenden Schichten gewisse Verunreinigungen befinden, zu dünnen, scharfen Strichen führen, welche in der Längsrichtung des Films verlaufen und hell oder dunkel sind, je nachdem die spätere Belichtung stark oder schwach war.

Ähnliche Fehler werden erzeugt, wenn beim Senkrechtstellen der Filmrolle einzelne Windungen in axialer Richtung abrutschen. Die Striche verlaufen dann fast senkrecht zur Filmrichtung.

Wenn der Film beim Gießen, Aufrollen, Schneiden, Perforieren oder sonst in irgendwelchen Maschinen, die er während der Fabrikation durchläuft, mit seiner lichtempfindlichen Schicht an irgendeiner Oberfläche scheuert, so entstehen ähnliche Fehler. Abb. 53 zeigt einen Schnitt senkrecht zu einem Kratzer, welcher dadurch entstanden ist, daß der Film falsch in die Schneidmaschine eingezogen worden ist, wodurch seine Schicht eine Eisentraverse berührt hat.

Beim Gießen im Anspülverfahren wird die Anspülwalze oft bis auf wenige Hundertstelmillimeter nah an die Filmunterlage eingestellt. Treten starke Dickenschwankungen der Unterlage auf, oder ist diese uneben, so kann es vorkommen, daß sich die Anspülwalze an der Unterlage scheuert und durch Scherung der Silberhalogenidkristalle der noch flüssigen Emulsion eine Schwärzung verursacht. Abb. 54 zeigt in 60facher Vergrößerung einen Schnitt durch einen so entstandenen

Kratzer. Man sieht deutlich, daß die Schwärzung zuunterst in der Schicht liegt.

Beim Schneiden von Filmen in Formate oder Rollen werden die Ränder durch Scherung der Emulsion häufig dunkel. Dieser Fehler entsteht besonders bei schlecht oder falsch geschliffenen Schneidmessern.

Werden Filme auf Tischen oder anderen Unterlagen gleitend bewegt, so entstehen Fehler, wie sie in den Abb. 55 und 56 in 10facher Vergrößerung dargestellt sind.

Unzweckmäßige Konstruktionen führen beim Filmtransport in Kameras sowie beim Herausziehen aus Kassetten zu entwickelbaren Strichen in der Längsrichtung.

Beim Beschriften von Filmen mit Bleistift zeichnet sich die Beschriftung durch Druckeinwirkung gelegentlich auf darunterliegende emulsierte Filme oder Papiere ab.

Helle oder dunkle Halbmonde werden durch Knicke verursacht und entstehen beim unvorsichtigen Hantieren mit Filmen. Es ließen sich

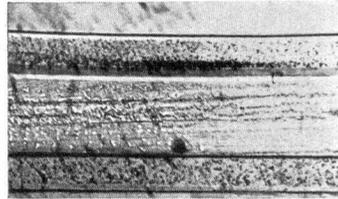


Abb. 54. Querschnitt durch einen beidseitig begossenen Röntgenfilm. In der oberen Emulsionsschicht sind deutlich die geschwärzten Körner zu erkennen, welche beim Scheuern der Anspülwalze am Schichtträger durch Scherung entwickelbar wurden (Abbildungsmaßstab 60 : 1)

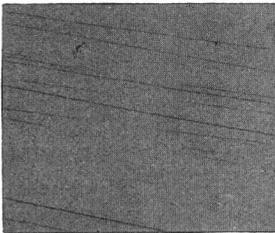


Abb. 55. Kratzer auf einem mittelpfinglichen Halbtonfilm, welcher mit der Schichtseite nach unten auf einem Holztisch unter einer Filmpackung von 180 g Gewicht weggezogen wurde (Abbildungsmaßstab 10 : 1)

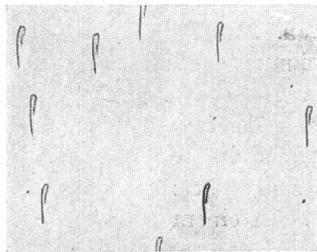


Abb. 56. Parallele Kratzer auf einem hochempfindlichen Halbtonfilm, welche in der Packung durch harte Fremdkörper im Durchschußpapier entstanden sind (Abbildungsmaßstab 10 : 1)

noch weitere Fehler, welche durch mechanische Einwirkung entstanden sind, aufzählen. Hier wurden nur die am häufigsten auftretenden berücksichtigt.

## Kapitel V

**Wirkung des ungleichmäßigen Trocknens auf das Verhalten photographischer Schichten**

Bei der üblichen Trocknungsart von begossenen Filmen, bei welcher der Film in Schlaufen von etwa 4 m Länge über horizontale Stäbe gelegt wird und so den Trockensaal durchläuft, zeigen sich dort, wo der Film auf den Stäben auflag, quer über die Filmbahn „maserartige“ Streifen. Beim verarbeiteten Film sind diese in der Durchsicht kaum festzustellen.

In der Aufsicht dagegen ist dieser Fehler deutlich als etwa 10 cm breite Schar von mehr oder weniger parallelen Linien, welche abwechselungsweise matt und glänzend die Filmbahn queren, zu sehen. Die in der Mitte dieser Liniengruppe gelegenen Streifen der „Trocknungszone“ — wie dieser Fehler oft genannt wird — haben meistens einen Abstand von 2—4 mm. Nach außen werden die Abstände größer und erreichen bis zu 15 und 20 mm. Je nach der Art der Emulsion und je nach den Trocknungsbedingungen hat die fehlerhafte Stelle eine Breite von einigen Zentimetern und weist 10 oder mehr einzelne Streifen auf.

Wird ein Film an einer solchen Stelle gleichmäßig so stark anbelichtet, daß er nach der Entwicklung eine Schwärzung von etwa  $S = 0,5$  hat, so zeigt sich der Fehler in Gestalt mehr oder weniger parallel verlaufender Streifen, welche abwechselungsweise heller oder dunkler als die übrigen Stellen des Filmes sind.

Es ist versucht worden, die Entstehung solcher Maserungen zu deuten. Dabei wurde beobachtet, daß sie nur dann auftreten, wenn die Trocknung des Filmes intermittierend, d. h. nicht „in einem Zuge“, erfolgt. Dies ist z. B. der Fall bei der üblichen Art der Trocknung, bei welcher der in Schlaufen den Trocknungssaal durchlaufende Film mit Luft aus einer Anzahl an der Decke angebrachter, parallel zueinander und senkrecht zur Bewegung des Filmes stehender Düsen getrocknet wird. In einem gewissen Trocknungsstadium der Emulsion entsteht jedesmal dann, wenn ein Stab mit dem darüberhängenden Film unter einer Düse durchwandert, auf beiden Seiten der Auflagelinie je ein Streifen<sup>1)</sup>. Dies bestätigt folgender Versuch:

Beim Trocknen eines einseitig begossenen Röntgenfilms wurde an einer Stabstelle nach jedem Durchgang unter einer Düse ein Stück des Filmes weggeschnitten und anschließend in einem Trockenschrank mit gleichmäßiger und dauernder Luftumwälzung fertig getrocknet. Alle Proben wurden anbelichtet und zeigten (mit Ausnahme der ersten zwölf), nach der Entwicklung die Trockenzonen. Die Probe, welche

<sup>1)</sup> Meines Wissens hat Herr Dr. H. Ammann-Brass als erster in unserem Kreise auf die Entstehung solcher Trockenzonen aufmerksam gemacht.

13mal einem Luftstrom ausgesetzt war, zeigte ein erstes Streifenpaar. Bei jeder nachfolgenden Düse bildete sich ein weiteres Streifenpaar aus, bis zur völligen Trocknung der Emulsion.

Die bei diesem Versuch gemachten Beobachtungen, daß nach einer gewissen Antrocknungsperiode die Bildung der Streifen mit der periodischen Einwirkung der Trocknungsluft zusammenhängt, wurde auch bei folgendem Versuch bestätigt:

Ein frisch begossenes Stück Röntgenfilm vom Format  $35 \times 35$  cm wurde, Schicht nach oben, auf einem Tisch angeheftet. In einem Abstand von 20 cm wurde ein elektrischer Heißluftventilator so montiert, daß dieser die warme Luft senkrecht auf die Mitte der aufgegossenen Schicht blies. Der Film wurde nun so getrocknet, daß

- a) der Ventilator dauernd eingeschaltet blieb;
- b) der Ventilator alle 2 Min. für 20 Sek. eingeschaltet wurde.

Der Film a) zeigte nach der Entwicklung keine Zonen, der Film b) dagegen einen Kranz von konzentrischen Ringen, deren Breite nach außen kontinuierlich zunahm.

Worauf sind diese Zonen zurückzuführen? Bei einem anbelichteten und auf eine Schwärzung von  $S = 0,51$  entwickelten Film hatten die helleren Partien der Trockenzonen eine Schwärzung  $S = 0,4$  bis  $0,47$ , die dunkleren eine solche von  $S = 0,55$  bis  $0,58$ . Sowohl die hellen wie die dunklen Stellen hatten die gleiche Dicke wie die zonenfreien Stellen des Films. Dies zeigt, daß der Fehler nicht durch partielles Anschmelzen der Emulsion entstanden sein kann. Naheliegend ist die Vermutung, daß infolge des Vorhandenseins von abwechslungsweise glänzenden und matten Streifen nur die Gelatineschutzschicht geschmolzen und „verblasen“ sein könnte, wodurch ein ungleichmäßiges Eindringen des Entwicklers in die Schicht verursacht würde. Aber auch diese Vermutung erwies sich als falsch, da schutzschichtlose Filme den Fehler genau so zeigten. Es wurden nun matte und glänzende Stellen solcher Trockenzonen ausgestanzt und der Silbergehalt bestimmt. Dabei zeigte sich, daß dieser in den Fehlergrenzen der Analysemethode gleich blieb. Damit blieb praktisch nur noch die Erklärung übrig, daß beim periodischen Trocknen die Emulsionsschicht streifenweise „sensibilisiert“ oder „desensibilisiert“ wird. Das könnte so erfolgen, daß an der Grenzstelle von getrockneter und nasser Emulsion die in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze ( $KBr$ ,  $NH_4Br$ ), welche ihr zur Stabilisierung gegen das Schleiern beigegeben werden, in Richtung der noch nassen Emulsion diffundieren. Dadurch entstehen beim intermittierenden Trocknen Zonen mit angereichertem, abwechslungsweise mit ärmerem Salzgehalt, was die alternierend auftretenden helleren und dunkleren Streifen erklären würde. Es ist nicht gelungen, analytisch die Salzkonzentrationen an den verschiedenen Stellen der Trockenzone zu bestimmen. Dagegen

haben Versuche gezeigt, daß eine Emulsion, die mit höherem Salzgehalt vergossen wird, den Fehler deutlich stärker zeigt als eine solche mit geringerem. Umgekehrt zeigen Emulsionen, die vollständig ausgewässert sind und denen nachträglich keine Salze zugesetzt werden, den Fehler nicht, sind aber schlecht haltbar.

Unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Intensität des Fehlers von der Temperatur und von der relativen Feuchtigkeit der Trocknungsluft abhängig. Hohe Temperatur und geringe relative Feuchtigkeit, also raschere Trocknung, lassen den Fehler stärker in Erscheinung treten.

Der von W. Nauck (31) beschriebene Randschleier, der bisweilen an stark übertrockneten Randpartien von emulsierten Filmbahnen und Glasplatten auftritt, hat zweifellos die gleiche Ursache, indem an den zuerst trocknenden Rändern die Salze nach innen in die noch nassen Emulsionspartien wandern, wodurch die Randpartie selbst ihre Stabilität gegen Schleier verliert.

Damit ist auch bereits der Weg gewiesen, wie der Bildung von Trockenzoneen entgegengewirkt werden kann:

1. Möglichst gleichmäßige Zufuhr der Trocknungsluft.
2. Langsames Trocknen der Emulsion.
3. Möglichst wenig Salzüberschüsse in der gußfertigen Emulsion.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß sich bei Beachtung aller oder auch nur einzelner dieser Forderungen die Trockenzoneen weitgehend vermeiden lassen.

## Kapitel VI

### **Wirkung des Haftsubstrates auf sensibilisierte photographische Schichten**

Bei Sensibilisierungsversuchen an einer steil arbeitenden Strichemulsion mit einem orthochromatischen Farbstoff ist gefunden worden, daß 15 mg des Farbstoffes je Kilogramm Emulsion eine ausreichende Sensibilisierung ergaben, vorausgesetzt, daß die Emulsion auf Glasplatten gegossen wurde. Dieselbe Emulsion auf Zellulosenitratträger vergossen, zeigte aber nur eine sehr schlechte Orthochromasie. Indessen blieb der Film nach Verarbeitung in der rötlichen Tönung des Sensibilisators leicht angefärbt, währenddem die Glasplatten schon nach dem Fixieren völlig farblos waren. Es konnte deshalb nicht angenommen werden, daß der Sensibilisatorfarbstoff, wie dies oft der Fall ist, sich schlecht aus der Gelatine auswaschen läßt. Mikrotomschnitte durch den verarbeiteten Film zeigten deutlich, daß nur die Oberfläche des Schichtträgers angefärbt war, die darüberliegende Gelatine jedoch gänzlich farblos blieb. Auch nachdem die Emulsionsschicht mit heißem Wasser ganz vom Träger weg gelöst wurde, blieb dessen Anfärbung bestehen und konnte nur durch Schaben mit einem Radiermesser ent-

fernt werden. Aus diesem Befund mußte angenommen werden, daß die Adsorptionsfähigkeit des Haftsubstrates diejenige des Silberhalogenids übertraf, und daß sich der am Silberhalogenid adsorbierte Farbstoff von diesem wieder löste und ins Haftsubstrat wanderte. Die dadurch stark verminderte Orthochromasie der Emulsion entsprach ungefähr derjenigen, die man auf Glas mit 2—3 mg Farbstoff erreichte, d. h. etwa 80% des Sensibilisators lösten sich wieder vom Silberhalogenid. Nitratschichtträger anderer Herkunft verhielten sich grundsätzlich gleich, Zelluloseazetatfolien und Papierträger dagegen zeigten diese Erscheinung nicht.

Ausgehend von einer früheren Beobachtung von H. Ammann-Brass, daß die Verwendung von Kieselgur als Mattierungsmittel die Sensibilisierung einer orthochromatischen Emulsion stark beeinträchtigte, wurden nun zunächst orientierende Versuche gemacht zur Abklärung der Frage, ob eine sensibilisierte Emulsion tatsächlich den Farbstoff an einen anderen Adsorber abgeben kann. Einige mit verschiedenen Farbstoffen sensibilisierte Emulsionen wurden in aufgeschmolzenem Zustand mit 10% ihres Gewichtes Kieselgur versetzt, gut durchgerührt und 30 Min. stehen gelassen. Dann wurde das Kieselgur abfiltriert und die Emulsion auf Glasplatten geprüft. Das Resultat war, daß in allen Fällen die Sensibilisierung ganz oder zum großen Teil verschwunden war. Die Annahme, daß sich der am Silberhalogenid haftende Farbstoff auf einen stärker adsorbierenden Körper übertragen läßt, war dadurch bestätigt.

Die Tatsache, daß nicht jeder Sensibilisator vom Haftsubstrat aufgenommen wird, veranlaßte die weiteren Versuche, welche abklären sollten, ob sich gewisse gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen der Konstitution des Farbstoffes und seiner Adsorptionsfähigkeit am Haftsubstrat finden. Es wurden deshalb zunächst an einer Emulsion eine große Anzahl Sensibilisatoren mit bekannter Konstitution auf dieses Verhalten geprüft. Dabei hat sich folgendes Ergebnis gezeigt:

1. Symmetrische und asymmetrische Karbozyanine mit nichtsubstituierter Methinkette zeigen die Tendenz, Nitratfilm anzufärben.

2. Wird am Meso-C-Atom eine Methyl- oder Äthylgruppe ins Farbstoffmolekül eingeführt, so wird die Affinität zu Nitratfilm sehr stark vermindert oder vollständig aufgehoben.

3. Merozyanine färben Nitratfilme nicht an.

Da nun offensichtlich eine gewisse Wechselwirkung zwischen der Adsorptionsfähigkeit des Silberhalogenids und derjenigen des Haftsubstrates in bezug auf gewisse Farbstoffe besteht, lag es nahe zu untersuchen, ob die Art des Silberhalogenids auf die Wechselwirkung einen Einfluß hätte. Es zeigte sich aber, daß eine feinkörnige Silberchloridemulsion den Farbstoff ebensogut an das Haftsubstrat abgibt, wie eine grobkörnige Silberbromidemulsion.

## Kapitel VII

**Wirkung von Lichthofschutzschichten im Kontakt  
mit der photographischen Schicht**

Auf photographischem Filmmaterial tritt bisweilen der Fehler auf, daß einzelne Stellen der lichtempfindlichen Schicht eine geringere Empfindlichkeit aufweisen als deren Nachbarschaft. Diese Stellen machen sich bei der Verarbeitung als helle Flecken bemerkbar. Meistens sind diese Flecken scharf begrenzt, haben eine Ausdehnung von etwa 1—10 mm und sind ganz unregelmäßig geformt. Normalerweise treten diese Flecken nicht einzeln auf, sondern man findet meistens eine Schar

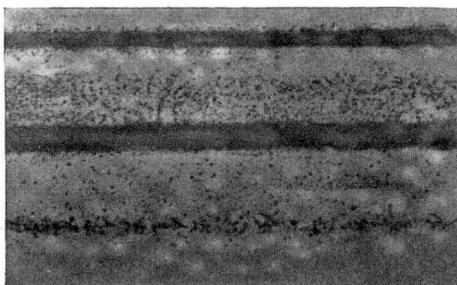


Abb. 57. Kopie eines Filmes, welcher im Kontakt mit der Lichthofrückschicht teilweise desensibilisiert wurde (vgl. Abb. 25).

vor, die den Film als ein einige Zentimeter breites Band durchqueren. An den Fehlstellen kann keine geringere Schichtdicke festgestellt werden, und man findet auch keine Anhaltspunkte, wonach an diesen Stellen eine Verzögerung der Entwicklung hätte stattfinden können. Wenn diese Flecken stark auftreten, so sind sie auch auf dem unverarbeiteten Material schwach zu erkennen. Abb. 57

zeigt eine Kontaktkopie eines verarbeiteten fehlerhaften Films mit diesem Fehler. Auf Grund eines einmalig aufgetretenen ganz krassen Falles, bei welchem die Emulsionsschicht stellenweise rötlich angefärbt war, konnte angenommen werden, daß die hellen Flecken desensibilisierte Stellen sind, wobei die Desensibilisierung auf der Rolle im Kontakt mit der Lichthofrückschicht durch den verwendeten roten Antihalofarbstoff verursacht worden ist. Dieser Verdacht wurde noch durch andere Beobachtungen gestützt, z. B. durch den Umstand, daß die Fehler nur dann auftraten, wenn der Film längere Zeit auf der Rolle verblieben war und somit eine direkte, innige Berührung von Vorder- und Rückseite stattfinden konnte und durch die Tatsache, daß sie an etwas unebenen Stellen des Schichtträgers, wo Vorder- und Rückseite des Filmes stärker als normal aufeinandergedrückt werden, besonders häufig anzutreffen waren.

Es ist versucht worden, die Richtigkeit dieser Annahme durch Versuche zu bestätigen und gleichzeitig zu untersuchen, welche Umstände beim Kontakt von Emulsions- und Antihaloschicht eine Desensibilisierung

verursachen können. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß die zu prüfenden Filmproben Emulsion gegen Rücksicht aufeinandergelegt und unter Druck gesetzt wurden, wobei die Einflüsse von Einwirkungsdauer, Feuchtigkeit, Art der Farbstoffe und der Emulsionen usw. verfolgt werden konnten.

a) Abhängigkeit von der Feuchtigkeit der Schichten und der Einwirkungsdauer

Eine 6 × 9 cm große Probe eines hart arbeitenden, orthochromatischen Films (Typon Reproline FCK) wurde zusammen mit einem gleich großen Film, der mit einer mit Säurefuchsin angefärbten Gelatineschicht begossen war, während einer Stunde in einem auf 50% relativer Feuchtigkeit konditioniertem Raum aufgehängt. Dann wurden die beiden Filme so in schwarzes Papier verpackt, daß die rote Gelatineschicht auf die Emulsionsschicht zu liegen kam. Im konditionierten Raume wurde nun auf das auf einer Glasplatte liegende Paket ein kreisrunder Stempel von 10 mm Durchmesser aus rostfreiem Stahl aufgesetzt und dieser mit einem Gewicht von 200 g belastet. Nach 48 Stunden Einwirkungsdauer wurde der lichtempfindliche Film auf eine Schwärzung von etwa 0,7 anbelichtet und entwickelt. Auf dem Film war keine Abbildung des Stempels bemerkbar.

Derselbe Versuch wurde nun mehrmals wiederholt, und zwar bei verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten der Luft, in der die Filme vor dem Einpacken konditioniert wurden, und bei verschiedenen langen Einwirkungszeiten. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 zusammengefaßt:

Tabelle 4

Desensibilisierung des Films „Typon Reproline FCK“ durch Andrücken einer Säurefuchsinsschicht bei einer Stempelbelastung von 200 g in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit und von der Einwirkungsdauer

Relative Feuchtigkeit	Einwirkung nach 48 Std.	7 Tagen	30 Tagen
50%	keine	keine	keine
60%	keine	keine	keine
70%	keine	helle Flecken in der Druckzone	Druckzone fast in der ganzen Ausdehnung heller
80%	helle Flecken in der Druckzone	ganze Druckzone heller	ganze Druckzone heller
90%	Druckzone fleckig heller	ganze Druckzone heller	ganze Druckzone heller

## b) Abhängigkeit vom Druck

Die gleiche Filmsorte wurde nun bei einer relativen Feuchtigkeit von 70% und einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden verschieden starken Stempelbelastungen ausgesetzt. Wie zu erwarten war, führen höhere Belastungen zu stärkeren Einwirkungen. Tabelle 5 zeigt die Abhängigkeit der Desensibilisierung von der Stempelbelastung.

Tabelle 5

Abhängigkeit der Desensibilisierung durch eine Säurefuchsin-schicht von der Stempelbelastung (Reproline FCK)

Stempelbelastung	Einwirkung nach 48 Std. bei 70% relativer Feuchtigkeit
10 g	keine
50 g	keine
100 g	keine
200 g	keine
500 g	vereinzelte helle Flecken in der Druckzone
1000 g	ganze Druckzone mit hellen Flecken durchsetzt

## c) Abhängigkeit von der Emulsion

Die mit Säurefuchsin angefärbte Lichthofrückschicht wurde mit verschiedenen Emulsionsschichten auf gleiche Weise in Kontakt gebracht und ihr Verhalten geprüft. Die Einwirkung geschah während 7 Tagen bei 80% Feuchtigkeit und einer Stempelbelastung von 200 g. Tabelle 6 zeigt, daß die Desensibilisierung bei allen geprüften Emulsionen ähnlich ist und daß ihre Desensibilisierbarkeit z. B. in keinem bestimmten Verhältnis zu ihrer Lichtempfindlichkeit steht.

Tabelle 6

Desensibilisierung verschiedener Emulsionstypen durch eine Säurefuchsin-schicht bei einer Stempelbelastung von 200 g

Emulsion	Relative Lichtempfindlichkeit	Einwirkung nach 7 Tagen bei 80% relativer Feuchtigkeit
Reproline FCK	30 (orthochrom.)	ganze Druckzone gleichmäßig heller
Contaline FD	1 (blauempfindl.)	ganze Druckzone fleckig heller
Rototyp FRN	200 (blauempfindl.)	Einzelne helle Flecken in der Druckzone
Rototyp FRP	1000 (panchrom.)	ganze Druckzone fleckig heller
Röntgen I	600 (blauempfindl.)	ganze Druckzone gleichmäßig heller

d) Abhängigkeit von der Art des Antihalofarbstoffes

Es ist untersucht worden, ob verschiedene Rückschichten von im Handel befindlichen Filmen verschieden starke Desensibilisierung auf ein und dieselbe Emulsion ausüben. Da die Rückschichten meist mit Farbstoffgemischen unbekannter Zusammensetzung angefärbt sind, konnte kein Zusammenhang zwischen der Konstitution der Farbstoffe und ihrem Desensibilisierungsvermögen gefunden werden. Tabelle 7 zeigt eine Zusammenstellung der geprüften Rückschichten:

Tabelle 7

Desensibilisierung der Reprolineemulsion durch Antihaloschichten verschiedener Filme des Handels bei einer Stempelbelastung von 200 g

Film	Rückschichtfarbstoff	Einwirkung nach 7 Tagen bei 80% relativer Feuchtigkeit
A	Säurefuchsin	Druckzone mit hellen Flecken durchsetzt
B	Braunstein	keine
C	unbekannt	einzelne Flecken in der Druckzone
D	unbekannt	einzelne Flecken in der Druckzone
E	unbekannt	Desensibilisierung angedeutet

e) Aufhebung der Desensibilisierung durch Papierzwischenlagen

Es ist geprüft worden, ob ein zwischen Emulsion und Antihaloschicht (Säurefuchsin) gelegtes Durchschußpapier die Desensibilisierung zu verhindern vermag. Dabei hat sich gezeigt, daß schwarze Durchschußpapiere, Filtrierpapiere, Dokumentenrohstoff und paraffinierte Papiere die Desensibilisierung durch den Antihalofarbstoff verhindern, daß aber je nach der Art der Zwischenlage bei relativen Feuchtigkeiten von über 80% diese selbst einen schädigenden Einfluß ausüben können, indem die Papierstruktur sich auf der lichtempfindlichen Schicht abzeichnet.

Kapitel VIII

**Wirkung von Zusätzen und Einfluß der Auftragsweise auf die Gußqualität der photographischen Schicht**

Beim Begießen photographischer Platten, Filme und Papiere können mancherlei Schwierigkeiten auftreten, über deren Ursache noch wenig Klarheit herrscht, über die aber oft abenteuerliche Erklärungen abgegeben werden. Tatsache ist, daß eine Emulsion sich an einem Tag

fehlerfrei gießen läßt, am nächsten Tag aber unter vermeintlich genau denselben Bedingungen Schwierigkeiten bereitet. Die Wetterlage, ob Föhn- oder Gewitterneigung, oder sogar Sonnenflecken für solch abnormes Verhalten verantwortlich zu machen, wie dies hin und wieder, besonders von älteren, erfahrenen Emulsionären geschieht, scheint nicht geeignet, die wahre Ursache für dieses Verhalten zu finden. Wenn auch manche Erscheinung bis heute noch keine wissenschaftliche Deutung fand, so ist es doch sicher, daß sie früher oder später gegeben werden kann.

Es ist im folgenden versucht worden, Einblick in einige solcher Schwierigkeiten zu erhalten, und, wo eine klare Deutung nicht möglich war, wenigstens die Richtung zu zeigen, in der sie zu suchen sind. Das Hauptinteresse galt dabei Filmen und Papieren, da zu deren Fabrikation grundsätzlich gleiche maschinelle Einrichtungen verwendet werden, wogegen das Begießen von Glasplatten andere Maschinen erfordert und dementsprechend auch anders geartete Schwierigkeiten auftreten.

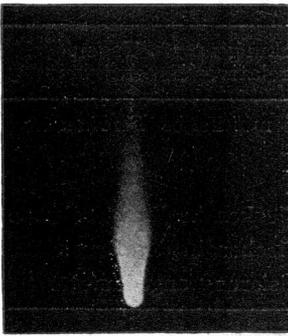


Abb. 58. Ein infolge schlechter Benetzung des Papierträgers entstandener „Komet“

Abstoßer. Die Fehler, die beim Gießen dadurch entstehen, daß die flüssige Emulsion den Schichtträger nicht gleichmäßig zu benetzen vermag, sondern von diesem abgestoßen wird, werden allgemein „Abstoßer“ genannt. Emulsionen, welche diesen Fehler zeigen, ziehen sich sofort

nach dem Auftrag 1—2 cm vom Rande zurück, so daß die Filmbahn nachher einen blanken, emulsionsfreien Rand aufweist. Das Abstoßen der Emulsion kann auch inmitten der Filmbahn selber erfolgen, wobei die blanken Stellen eine Größe von wenigen Millimetern bis zu mehreren Zentimetern haben können. Beim senkrechten Aufsteigen der frisch begossenen Filmbahn in der Maschine bilden sich an solchen (an sich meist runden, emulsionsfreien Stellen) längs zur Filmbahn orientierte, mehrere Zentimeter lange Schweife, die entweder auch blank sind oder zumindest eine geringere Dicke aufweisen. Nach der Erstarrung haben diese Fehler eine Form, nach der sie „Kometen“ genannt werden.

Schon Wentzel (1) hat erwähnt, daß sich solche Fehler vermeiden lassen, wenn der Emulsion Alkohol, Alborit (32) (C. H. Boehringer Sohn A.G., Nd.-Ingelheim a. Rh.) oder Saponin zugesetzt wird. Es ist bekannt, daß die schlechte Benetzbarkeit meist eine Folge zu hoher Grenzflächenspannung (28, 33) zwischen Emulsion und Schichtträger ist, und

dementsprechend sind auch eine Reihe von Netzmitteln im Gebrauch, welche die Oberflächenspannung der Emulsion herabsetzen. Zu große Mengen solcher Netzmittel führen indessen oft zu Auftragsfehlern, die denjenigen sehr ähnlich sind, die man durch das Netzmittel vermeiden wollte.

Die Messung der Oberflächenspannung einer Emulsion geschieht am einfachsten mit Hilfe des Stalagmometers von Traube (34). Dieses Instrument besteht aus einer mit Wassermantel umgebenen Pipette, die an Stelle einer Auslaufspitze ein stumpfes, ebenes Ende von 6 mm Durchmesser besitzt und einen Inhalt von 8,0 cm<sup>3</sup> aufweist. Durch die dünne Bohrung tritt die Flüssigkeit aus und bildet je nach ihrer Oberflächenspannung größere oder kleinere Tropfen. Je größer diese ist, desto kleiner ist die Anzahl der Tropfen (Wasser bei 20° = 54 Tropfen).

Einer Röntgenemulsion mit einer Tropfenzahl von 62 wurden zunehmende Mengen des Netzmittels Teepol (Shell) zugesetzt und die Tropfenzahl bei einer Temperatur von 35° C in Abhängigkeit der Netzmittelmenge graphisch dargestellt. Kurve A in Abb. 59 zeigt, wie die Tropfenzahl zuerst fast linear mit der Netzmittelmenge ansteigt, um sich dann allmählich einem Grenzwert zu nähern. Die übrigen Kurven der Abbildung veranschaulichen den Anstieg der Tropfenzahl der gleichen Emulsion bei den Netzmitteln Tinopolöl BH (Geigy), Hostapon T (Höchst), Wettone L (Interchemie).

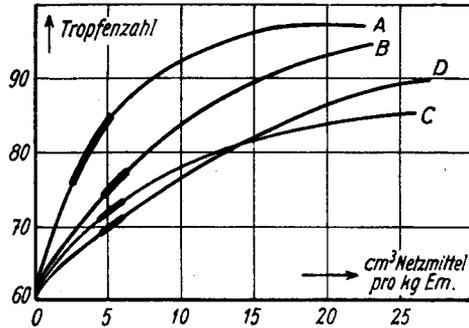


Abb. 59. Tropfenzahl, in die 8 cm<sup>3</sup> einer Röntgenemulsion im Stalagmometer von Traube bei Zusatz verschiedener Netzmittel zerfallen. Temperatur 35°. *A* Teepol (Shell) 10%ig; *B* Wettone L (Interchemie) 10%ig; *C* Tinopolöl (Geigy) 10%ig; *D* Hostapon T (Höchst) 5%ig

Um einen von Abstoßern freien Emulsionsauftrag zu erhalten, wird beim Gießen im Tauchverfahren die Netzmittelzugabe so gewählt, daß eine möglichst günstige Grenzflächenspannung zwischen Emulsion und Folienoberfläche besteht. Beim Anspülverfahren, bei welchem die Emulsion mittels einer in die Emulsionsmulde getauchten, rotierenden Walze an den Schichtträger angespült wird, soll nicht nur die Grenzflächenspannung Emulsion — Folienoberfläche, sondern gleichzeitig auch diejenige der Emulsion zur Walzenoberfläche günstig gehalten werden. Für die Anpassung an diese beiden verschiedenartigen Oberflächen ist aber nicht unbedingt die gleiche Netzmittelmenge erforderlich.

Es ist nun untersucht worden, welche Zusätze von einigen Netz-

mitteln einerseits die Anspülwalze und andererseits den Schichtträger optimal benetzen. Als Schichtträger fand beidseitig substratierte Triazetatfolie Verwendung, und die Anspülwalze bestand aus einem matt versilberten Stahlzylinder von 90 mm Durchmesser und 30 cm Länge, welcher vor den Versuchen jeweils auf die Emulsionstemperatur vorgewärmt worden war. Zur Prüfung der Benetzbarkeit der Anspülwalze wurde diese 2 cm in die auf 35° C erwärmte Emulsion eingetaucht und dann mittels eines mit Untersetzungsgetriebe ausgerüsteten Elektromotors mit 40 T/Min. gedreht. Das Auftreten von „Abstößern“ konnte so in Abhängigkeit des angewendeten Netzmittels beobachtet werden.

Zur Prüfung der Schichtträgerbenetzbarkeit wurde eine kleine Probeießmaschine verwendet, bei welcher 33 cm breite Folien im Tauchverfahren bei 4 m/Min. Durchlaufgeschwindigkeit emulsiert wurden, wobei das Auftreten von Abstößern und das Zurückziehen der Emulsion vom Rand beobachtet werden konnte.

#### a) Benetzbarkeit der Anspülwalze

Eine feinkörnige Bromsilberemulsion wurde ohne Netzmittelzusätze bei einer Temperatur von 35° C in die Wanne gegeben und die vorher auf 35° C angewärmte Walze in die Emulsion eingetaucht und gedreht. Anschließend wurde der Emulsion Tinopolöl BH konzentriert zugesetzt und wieder wie vorher verfahren und das Auftreten von Abstößern auf der Walze beobachtet.

Tabelle 8  
Benetzbarkeit der Anspülwalze in Abhängigkeit des Tinopolölzusatzes

Tinopolölzusatz	Benetzung der Anspülwalze
Kein Zusatz	Sehr häufige Abstößer
0,2 cm <sup>3</sup> /kg	Vereinzelte Abstößer
0,3 cm <sup>3</sup> /kg	Einzelne Abstößer angedeutet
0,4 cm <sup>3</sup> /kg	Gute Benetzung
0,6 cm <sup>3</sup> /kg	Gute Benetzung
0,8 cm <sup>3</sup> /kg	Gute Benetzung
1,2 cm <sup>3</sup> /kg	Ungleichmäßige Benetzung

Die Tabelle 8 zeigt, daß bei dieser Emulsion ein Tinopolölzusatz von 0,4—0,8 cm<sup>3</sup>/kg Emulsion eine gute Benetzung der versilberten Anspülwalze ergibt. Höhere Zusätze verschlechtern die Gleichmäßigkeit der Benetzung wieder. Nach der gleichen Methode wurden für dieselbe Emulsion verschiedene andere Netzmittel geprüft und folgende Mengen für optimale Benetzung gefunden:

Nekal BX extra 2,5%ig	3—30 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion
Teepol konzentriert	0,25—1,0 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion
Hostapon T 5%ig	5—15 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion.

b) Benetzbarkeit einer Triazetatfolie

Die Folie wurde im Tauchverfahren mit der feinkörnigen Bromsilberemulsion ohne und mit verschiedenen Zusätzen von Tinopolöl BH konzentriert bei 35° emulsiert und das Auftreten von Abstößern und anderen Gußunregelmäßigkeiten beobachtet (Tabelle 9).

Tabelle 9  
Benetzbarkeit einer Triazetatfolie in Abhängigkeit des Tinopolölzusatzes

Tinopolzusatz	Gußqualität
Kein Zusatz	Starkes Zurückziehen vom Rand, Abstößer
0,2 cm <sup>3</sup> /kg	Schwaches Zurückziehen vom Rand, keine Abstößer
0,3 cm <sup>3</sup> /kg	Kein Zurückziehen vom Rand, wolkig
0,4 cm <sup>3</sup> /kg	Guter Auftrag
0,6 cm <sup>3</sup> /kg	Guter Auftrag
0,8 cm <sup>3</sup> /kg	Ungleichmäßiges Zurückfließen beim Aufstieg
1,2 cm <sup>3</sup> /kg	Ungleichmäßiges Zurückfließen beim Aufstieg

Bei dieser Emulsion geben Tinopolölzusätze von 0,4—0,6 cm<sup>3</sup>/kg die beste Gußqualität. Die anderen drei geprüften Netzmittel ergaben in folgenden Mengen gute Güsse:

Nekal BX extra 2,5%ig	1,2—4 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion
Teepol konzentriert	0,2—0,5 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion
Hostapon T 5%ig	3—6 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion

Vergleicht man die Netzmittelmengen, welche optimale Benetzung von Anspülwalze und Schichträger ergeben, so stellt man fest, daß sich die Bereiche bester Benetzung von Anspülwalze und Schichträger

bei Tinopolöl BH	mäßig überlappen (0,4—0,6 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion)
bei Teepol	stark überlappen (0,25—0,5 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion)
bei Nekal BX extra	wenig überlappen (3—4 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion)
bei Hostapon T	wenig überlappen (5—6 cm <sup>3</sup> /kg Emulsion).

Beim Emulsionieren im Anspülverfahren müßten die Netzmittel also die besten Resultate geben, wenn sie in derjenigen Menge der Emulsion zugesetzt werden, in welcher sich die Bereiche ihrer guten Benetzbarkeit von Unterlage und Anspülwalze überlappen. Praktische Gießversuche mit dieser Emulsion auf Triazetatfolie und einer der Versuchswalze bezüglich Oberflächenbeschaffenheit entsprechenden Anspülwalze haben

in der Tat ergeben, daß die Erzielung einwandfreier Güsse in jenem Überlappungsbereich am wenigsten Schwierigkeiten bereiten.

Ähnliche Versuche wurden mit anderen Emulsionstypen durchgeführt, wobei an Stelle von Triazetatfolie auch das Verhalten der Emulsion gegenüber anderen Trägern, wie Zellulosenitratfolie, Dokumentenrohstoff und barytierten Papieren untersucht wurde. Dabei konnte festgestellt werden, daß bei einer gegebenen Gießmaschine die zur Erzielung guter Güsse notwendigen Netzmittelmengen abhängig sind

- a) vom Emulsionstyp (stark),
- b) von der Art des Schichtträgers (wenig).

Vergleicht man in Tabelle 9 die zur Erzielung guter Güsse notwendigen Netzmittelmengen, so fällt auf, daß diese bei verschiedenen Netzmitteln nicht den Werten entsprechen, welche gleiche Tropfenzahl ergeben. Vielmehr liegen die optimalen Werte bei den Zusatzmengen, welche ungefähr die halbe der für das entsprechende Netzmittel maximal erreichbaren Tropfenzahlzunahme ergeben, oder etwas darüber. Diese Beobachtung konnte auch bei den anderen geprüften Emulsionen gemacht werden und kann als Anhaltspunkt dienen, wenn in einer Emulsion unbekanntes Netzmittel ausprobiert werden sollen.

**Wolkiger Guß.** Es bedarf wohl keiner besonderen Erklärung, warum Schichtträger, welche infolge fehlerhafter Fabrikation oder unsachgemäßer Lagerung verzogen, wellig oder sonst uneben sind, nicht einwandfrei, d. h. mit gleichmäßiger Schichtdicke emulsiert werden können. Ebenso selbstverständlich kann eine Emulsion, welche infolge schlechter Mischung der Gußzusätze oder wegen teilweiser Entmischung in sich inhomogen ist, nicht einwandfrei aufgetragen werden. Nicht ohne weiteres erklärbar erscheint andererseits die Tatsache, daß sich dieselbe Emulsion meist während langer Zeit ohne Schwierigkeiten gießen läßt, hin und wieder aber unter scheinbar genau denselben Bedingungen nur mit Mühe oder gar nicht befriedigend aufzutragen ist.

An einer Halbtonemulsion, welche sich in dieser Hinsicht als besonders instabil erwies und bei welcher sich Gußdickeschwankungen stark störend bemerkbar machten, wurden über längere Zeit Beobachtungen und Versuche angestellt, um das merkwürdige Verhalten zu klären. Sobald beim Gießen Wolken auftraten, was wenige Minuten nach Gießbeginn oder auch mehrere Stunden später sein konnte, wurde die Maschine abgestellt und gewisse Maßnahmen getroffen, welche den Fehler beseitigen sollten. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus Tabelle 10 ersichtlich.

Aus diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß weder die Emulsion an sich, insbesondere der Vorrat, noch eine Verschmutzung von Anspülwalze der Gießmulde (Sediment) für den Fehler verantwortlich war, sondern daß sich nur die Emulsion, welche in der Gießmulde war, verändert haben mußte. Da diese Emulsion aber sonst nichts Anormales

Tabelle 10

Wirksame und unwirksame Maßnahmen zur Beseitigung von wolkigem Guß

Maßnahme	Ergebnis
Anspülwalze aus der Emulsionsmulde anheben und reinigen . . . . .	Fehler bleibt
Ganzen Emulsionsvorrat nochmals filtrieren, Anspülwalze und Mulde reinigen und Emulsion neu einfüllen . . . . .	Fehler verschwindet
Mulde entleeren, reinigen und neu einfüllen, Anspülwalze reinigen (Emulsionsvorrat unfiltriert an Gießmaschine und unverändert) . . . . .	Fehler verschwindet
Mulde entleeren und ohne zu reinigen neu einfüllen . . . . .	Fehler verschwindet
Emulsion in der Mulde gut durchmischen	Fehler bleibt
Emulsion in der Mulde auf 40° aufwärmen und wieder auf Gießtemperatur abkühlen	Fehler verschwindet

zeigte, wurde noch folgender Versuch gemacht: Sobald der Fehler wieder auftrat, wurde der Emulsionszufluß zur Mulde unterbrochen und die Maschine abgestellt, ohne die Anspülwalze aus der Mulde abzuheben. Dann wurden sofort die Temperaturen an verschiedenen Stellen der Emulsion in der Mulde gemessen und folgende Werte gefunden (Tabelle 11 und Abb. 60).

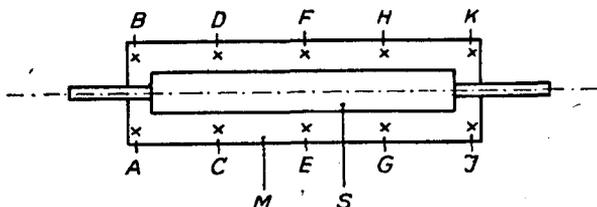


Abb. 60. Gießmulde *M* mit Anspülwalze *S* und den Meßstellen *A* bis *K*

An den gleichen Stellen wurden dann die Temperaturen gemessen, nachdem die Emulsionierung während längerer Zeit fehlerfrei gelaufen war. Die entsprechenden Werte finden sich in der 3. Kolonne der Zusammenstellung. Ein Vergleich der Temperaturwerte zeigt, daß im Falle des wolkigen Aufgusses die Temperaturunterschiede in der Gießmulde deutlich größer sind (6° C) als bei denjenigen bei fehlerfreiem Aufguß (3° C). Diese Messungen wurden mehrmals wiederholt und zeigten grundsätzlich immer wieder dasselbe Ergebnis: Große Temperaturunterschiede bei wolkigem Guß und damit verbunden Inhomogenitäten



„Formalin“-Streifen. Bei der Fabrikation eines hochempfindlichen, orthochromatischen und mit Formalin gehärteten Dokumentenpapiers traten bisweilen zwei verschiedene Fehler einzeln oder gemeinsam auf, welche, wie die Untersuchung später zeigte, die gleiche Ursache hatten. Der eine Fehler äußerte sich in der Weise, daß jeweils das Ende einer Papierrolle, die mit einer gemischten, einheitlichen Emulsionspartie begossen wurde, gegenüber dem Anfang bis zu 40% erhöhte Empfindlichkeit aufwies und in seltenen Fällen sogar leicht verschleiert war. Der andere Fehler, der sich nur bei dieser Emulsion zeigte, war das unvermittelte Auftreten von breiten hellen und dunklen Streifen in der Längsrichtung der Papierbahn. Charakteristisch an diesen Streifen war, daß sie weder beim Emulsionieren noch auf dem fertig getrockneten Papier zu erkennen waren, beim Anbelichten auf eine allgemeine Schwärzung von etwa  $S = 0,4$  aber um etwa den Wert  $S = \pm 0,1$  und mehr von der Umgebung abwichen. Um einen Gußfehler der üblichen Art konnte es sich also offensichtlich nicht handeln. Auf der Suche nach der Ursache des ersten Fehlers — dem Ansteigen der Empfindlichkeit während des Gießens — wurde gefunden, daß das zur Härtung der Emulsion angewandte Formalin in Kombination mit dem verwendeten orthochromatischen Sensibilisierungsfarbstoff die Störung hervorrief. Die gußfertige Emulsion wurde während 6 Stunden auf einer Temperatur von  $33^{\circ}\text{C}$  gehalten und jeweils nach einer Stunde eine Papierprobe gegossen und deren Empfindlichkeit auf einer Eder-Hecht-Keilkopie festgestellt. Die Werte waren folgende:

Am Anfang	74° Eder-Hecht	Nach 4 Std.	77° Eder-Hecht
Nach 1 Std.	75° „	„ 5 „	78° „
„ 2 „	76° „	„ 6 „	80° „
„ 3 „	76° „		

Die vier- bis sechsstündigen Proben waren schleierig. Das allgemeine Anwachsen der Empfindlichkeit bei der Fabrikation konnte dadurch behoben werden, daß das Formalin jeweils nicht der ganzen Partie, sondern nur einer Emulsionsmenge von etwa 20 kg unmittelbar vor dem Guß zugesetzt wurde.

Demgegenüber aber traten die Streifen, von denen angenommen worden war, daß sie im Zusammenhang mit der Formalineinwirkung standen, nach wie vor auf. Und zwar waren sie um so häufiger, je mehr sich der Gießmeister durch ständige Kontrolle der Emulsionstemperatur und Anpassung des Emulsionsniveau in der Mulde bemühte, einen einwandfreien Guß zu erzielen. Wurde dagegen die Gießmaschine eine gewisse Zeit lang sich selbst überlassen, so trat dieser Fehler kaum auf.

Dieses eigentümliche Verhalten bestätigte einerseits die Ansicht, daß die Streifen nichts mit der Gleichmäßigkeit des Emulsionsauftrages selbst zu tun hatten, andererseits bestärkte es den Verdacht, daß trotz

der portionenweisen Zugabe des Formalins zur Emulsion sich in der Gießmulde eine Inhomogenität bezüglich Empfindlichkeit einstellen müsse, wobei das Formalin offenbar die Ursache für das Entstehen höher empfindlicher Emulsionsbereiche wäre. Es ist folgendermaßen versucht worden, die Richtigkeit dieser Vermutung zu bestätigen und ein Bild von der Art der Inhomogenität zu erhalten:

Nachdem etwa 60 kg der Emulsion in der üblichen Weise vergossen waren, wurde die Anspülwalze abgestellt und langsam von der Emulsionsmulde abgehoben. Die in der Mulde verbliebene Emulsion wurde durch Erkaltenlassen erstarrt. Nach der Erstarrung konnten aus diesem „Kuchen“ halbkreisförmige Scheiben, welche dem Querschnitt der in der Mulde vorhandenen Emulsion entsprachen, in einer Dicke von 2—3 mm herausgeschnitten werden. Es ist dann versucht worden, diese Querschnitte nach Anbelichtung zu entwickeln und zu fixieren, was



Abb. 62. Querschnitt durch die erstarrte Emulsion der Gießmulde. Die schraffierte Zone ist nach gleichmäßiger Belichtung der Scheibe stärker verschleiert

aber wegen der großen Dicke Schwierigkeiten bereitete. Bessere Resultate wurden dadurch erzielt, daß die Scheiben zuerst in eine Glasschale gelegt und mit einem verdünnten Metol-Hydrochininentwickler während einer Stunde imprägniert wurden. Nach dieser Zeit wurde die Entwicklerflüssigkeit abge-

gossen und die Scheiben in der Schale mit einer 15-Wattlampe, welche in einer Entfernung von 2 m senkrecht über der Schale angebracht war, belichtet. Ungefähr 2 Sek. nach dem Einschalten der Lampe setzte eine Verschleierung der Scheibe ein, welche nach ungefähr einer Minute ihr Maximum erreichte. Während dieser Zeit konnte beobachtet werden, daß die Verschleierung nicht gleichmäßig über den ganzen Querschnitt eintrat, sondern daß diese an der Stelle, welche dem tiefsten Punkt der Mulde entspricht, bedeutend ausgeprägter war, als an den übrigen Stellen. Die Zone stärkerer Verschleierung hatte eine Breite von etwa 50 und eine Höhe von etwa 10 mm.

Auf Grund dieses Versuches ließ sich die Streifenbildung wie folgt erklären:

Die Anspülwalze taucht nur 10—20 mm in die Emulsion ein, so daß sie die Zone höherer Empfindlichkeit normalerweise nicht erreicht. Die Rotation der Anspülwalze genügt nicht, um bei den gegebenen Verhältnissen eine dauernde Durchmischung der in die Mulde fließenden Emulsion mit der bereits darin vorhandenen zu erreichen. Ein Teil der Emulsion verbleibt deshalb während der ganzen Gießdauer am Boden der Mulde, wobei ihre Empfindlichkeit infolge der Formalineinwirkung im Verlaufe von einigen Stunden ständig zunimmt. Irgendeine Bewegung der Mulde, das Anheben der Anspülwalze beim Durchlauf einer Klebe-

stelle, oder andere zufällige Manipulationen genügen, um diesen Teil der Emulsion aufzuwirbeln. Dabei erreicht auch diese höher empfindliche Emulsion stellenweise die Anspülwalze, womit die Voraussetzung zur Bildung der besagten Streifen gegeben ist.

„Sediment“-Streifen. Auf ähnliche Weise wie die oben beschriebenen „Formalin“-Streifen können auch, besonders beim Gießen von grobkörnigen Emulsionen, „Sediment“-Streifen entstehen. Das am Boden der Mulde sedimentierte Silberhalogenid wird dabei durch zufällige Manipulationen aufgewirbelt, von der Anspülwalze erfaßt und als dunkel entwickelnde Längsstreifen auf die Filmbahn übertragen. Je nach der Art der Emulsion sind diese Streifen nur an den belichteten

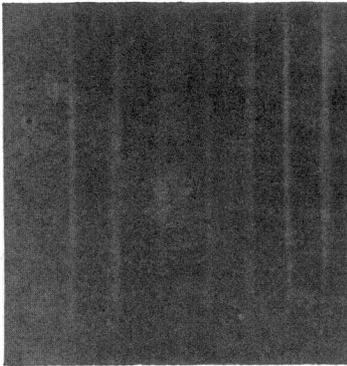


Abb. 63. „Sediment“-Streifen, welche infolge höheren Silberhalogenidgehaltes dunkel erscheinen



Abb. 64. „Sediment“-Streifen, welche auch ohne vorheriges Belichten entwickelbar sind

Stellen sichtbar oder sie werden bei der Entwicklung auch ohne vorher erfolgende Belichtung spontan geschwärzt. Die Abb. 63 und 64 zeigen die Kopien solcher „Sediment“-Streifen, die beim Gießen von Röntgenfilm aufgetreten sind.

Besonders bei grobkörnigen Emulsionen sind solche Streifen oft nur mit Mühe zu verhindern. Beobachtungen bei verschiedenen solcher Emulsionstypen über längere Zeit haben gezeigt, daß folgende Umstände das Auftreten der Streifen im allgemeinen begünstigen:

1. Langes Stehen der Emulsion im Vorratsbehälter.
2. Niedrige Viskosität infolge
  - a) geringer Gelatinekonzentration,
  - b) hoher Temperatur,
  - c) beginnender Fäulnis.
3. Ungeeignete Netzmittel.

4. Ungenügende Bewegung der Emulsion in der Mulde.
5. Zu wenig tiefes Eintauchen der Anspülwalze in die Emulsion.
6. Aufwirbeln der Emulsion in der Mulde.

Je nach der Arbeitsmethode und der Konstruktion der Gießmaschine gibt es natürlich noch weitere Möglichkeiten zur Bildung von „Sediment-Streifen“, welche dem entsprechenden Verfahren eigen sind und deshalb nicht einer allgemeinen Betrachtung unterzogen werden können.

**Plattenfehler.** Zu den bisher beschriebenen fehlerhaften Ungleichmäßigkeiten, welche bei der Fabrikation von photographischem Material auftreten können, gesellen sich naturgemäß noch eine große Anzahl anderer, die ihre Ursache in zufälligen Erscheinungen oder falscher Arbeitsweise haben. Dazu gehören z. B. wolkige Schichten, welche dadurch entstehen, daß die ungenügend erstarrte Emulsion beim horizontalen Durchlauf durch die Gießmaschine auf dem Schichtträger verläuft, ferner Luftbläschen in der Emulsion, die auf der Schicht zu den gefürchteten hellen Punkten (Nadelstiche) führen, oder dunkle Striche in der Gießrichtung, welche dadurch entstanden sind, daß nach dem Gießen panchromatisch sensibilisierten Emulsion sich einige schlecht zu entfernende Farbstoffpartikel auf der Anspülwalze festgesetzt haben und die nachfolgend gegossene, blauempfindliche Emulsion an der Berührungsstelle leicht sensibilisieren konnten, so daß diese Stellen dann bei der Verarbeitung bei rotem Dunkelkammerlicht geschwärzt werden. (Eine Zusammenstellung einiger solcher mehr trivialer Erscheinungen findet sich in Kapitel X.)

Abgesehen von solchen offensichtlichen Fehlern ist aber dem photographischen Material noch eine besondere Eigenschaft eigen, welche bei spektrophotographischen Untersuchungen als Wolkigkeit unter dem Begriff „Plattenfehler“ bekannt ist. Dehio und Hörmann (laut Mitteilung von Prof. Eggert), haben in einer nicht publizierten Arbeit zwar gezeigt, daß Fehler, welche infolge unsorgfältiger Verarbeitung an gealtertem Material oder infolge ungenügender Kontrolle der im Verarbeitungsprozeß versteckten Fehlermöglichkeiten entstanden sind, oft fälschlicherweise dem Aufnahmematerial zugeschrieben werden. Bei gut gegossenem photographischem Material und zweckmäßiger Verarbeitung tritt neben der durch die Körnigkeit der Schicht bedingten Unregelmäßigkeit bisweilen noch eine Art von Wolkigkeit auf, welche von Schöntag (35) als „Makrofehler“ bezeichnet worden ist. Mit diesem Phänomen der „Schwärzungszonen“ haben sich in einer Gemeinschaftsarbeit H. Dehio, J. Eggert, M. Honerjäger-Sohm, H. Hörmann und H. Kaiser (36) auseinandergesetzt.

Sie haben gefunden, daß sich die Zonen etwas verschiedener Schwärzungsfähigkeit meist über größere in sich einheitliche Gebiete der photographischen Schicht erstrecken und auch bei Verwendung von bestem

Spiegelglas und bei sorgfältigster Verarbeitung auftreten. Dem bloßen Auge wegen der geringen Schwärzungsdifferenz nicht ohne weiteres sichtbar, können diese Zonen mit dem Photometer leicht festgestellt werden. Die Entstehungsursache dieser als „Zonenfehler“ bezeichneten Unregelmäßigkeit ist noch nicht gefunden worden.

## Kapitel IX

### Wirkung von elektrostatischen Ladungen auf die photographische Schicht

Bei der Fabrikation photographischer Filme und Papiere machen sich elektrostatische Aufladungen häufig störend bemerkbar. Aufgeladene Folien wirken wie elektrostatische Staubabscheider, und da die Fabrikationsräume nie absolut staubfrei gehalten werden können, werden dadurch die Filmoberflächen verunreinigt. Zudem besteht die Gefahr, daß durch Lichterscheinungen, die bei Entladungen auftreten, die lichtempfindlichen Schichten vorbelichtet werden.

Nach vielfältig gemachten Beobachtungen, über die in umfangreicher Weise Nitka (37) berichtet, treten elektrostatische Aufladungen immer dann auf, wenn zwei Grenzschichten vereinigt oder getrennt werden. Zwischen Reibungs- und Kontaktelektrizität besteht nur ein gradueller Unterschied.

In Tabelle 12 sind die Stellen, an denen während der Fabrikation von photographischen Filmen hauptsächlich statische Elektrizität auftreten kann, zusammengestellt.

Tabelle 12  
Das Auftreten von statischer Elektrizität  
in den verschiedenen Phasen der Fabrikation

Begießmaschine . . . . .	Abwickeln des Rohfilms von der Vorratsrolle Führen des Films vor und nach dem Beguß über Walzen
Trockensaal . . . . .	Reibung der Trocknungsluft an der Filmoberfläche Manipulationen am Film
Aufroller . . . . .	Führen des getrockneten Films über Walzen Aufwickeln der Filmbahn
Schneidmaschine . . . . .	Abwickeln des Filmes Führen über Walzen Berührung mit dem Messerbalken und dem Messer
Sortieren und Verpacken	Manipulationen und gegenseitiges Berühren der Filmflächen

Abgesehen davon, daß die Gefahr der Verstaubung elektrisch aufgeladener Filme besonders groß ist, sind hauptsächlich die bei Entladungen auf der Emulsion entstehenden dunklen Flecke, die sog. „Blitze“, gefürchtet. Weil sie erst bei der späteren Verarbeitung festgestellt werden können, ist es auch nicht möglich, verblitzte Filme auszusortieren. Auf Grund der verschiedenen Formen, welche solche Blitzfiguren bisweilen haben, und je nach ihrer Lage im Film, ist es oft möglich, etwas über deren Entstehung auszusagen:

Abb. 65 zeigt die Kontaktkopie eines Röntgenfilms, welcher beim Einlegen in die Kassette durch leichtes Darüberstreichen mit der Hand aufgeladen und verblitzt wurde. Die Reihe aufeinanderfolgender, geschwärtzter Punkte ist eine typische Erscheinung bei leicht gleitender Berührung. Die bekannten „Tännchen“, von welchen Abb. 66 eine Kopie zeigt, entstehen vorwiegend beim nicht gleitenden Trennen zweier

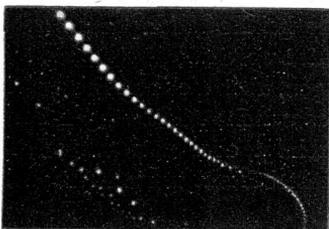


Abb. 65. Blitzfigur, welche beim leichten Streicheln mit der Fingerspitze über den Film entstanden ist

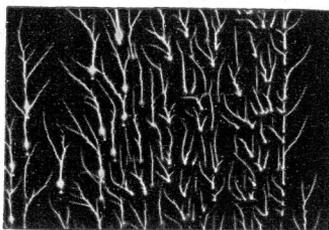


Abb. 66. „Tännchen“, welches sich beim Abheben des elektrostatisch aufgeladenen Films von der Tischplatte gebildet hat

Grenzflächen, so z. B. beim Abwickeln eines Filmbandes von der Rolle, beim Abheben eines Filmes vom Tisch oder von einem anderen Film, oder ähnlichen Gelegenheiten. Dabei verringert sich der Abstand der Grenzflächen, was eine Verringerung der Kapazität zur Folge hat. Das Potential steigt dadurch, bis der Ausgleich der Ladungen in Form eines Blitzes erfolgt.

Wenn bei einem Filmformat die Schnittkante geschwärtzt ist, so ist es sicher, daß die Entladung beim Schneiden stattgefunden hat.

Je nachdem, ob Entladungsfiguren mehr in der Längs- oder in der Querrichtung der Filmbahn orientiert sind, ob sie einmalig auftreten oder sich in ansteigender oder abnehmender Intensität periodisch wiederholen, lassen sich Schlüsse ziehen auf die Ursache und den Ort einer bestehenden Doppelschicht, was die Beseitigung der Fehlerquelle oft wesentlich erleichtert.

Es ist nun näher untersucht worden, welche Maßnahmen getroffen werden müssen, um die Entstehung von elektrostatischen Aufladungen

und den damit verbundenen Fehlerscheinungen im praktischen Betrieb zu verhindern, und welche Umstände zu Aufladungen führen.

**Relative Feuchtigkeit der Luft.** Es ist bekannt, daß hohe relative Feuchtigkeit der Luft Aufladungen entgegenwirkt, indem sie der Oberfläche der Folien eine verhältnismäßig gute elektrische Leitfähigkeit vermittelt, wodurch sich Aufladungen ableiten lassen. Die Beobachtungen bei der Fabrikation bestätigen diese Tatsache: Bei relativen Feuchtigkeiten von über 70% werden beim Führen der Folien über Walzen kaum Aufladungen beobachtet. Beim Abwickeln von Rollen dagegen ist die Luftfeuchtigkeit praktisch bedeutungslos, da hier die Luft erst nach dem Abwickeln des Filmbandes an dessen Oberfläche herantreten kann. Die Aufladung entsteht aber schon bei der Trennung der die Doppelschicht enthaltenden Grenzflächen.

**Folienmaterial.** Substratierte Folien verschiedener Zusammensetzung und Herkunft zeigen im praktischen Betrieb keine großen Unterschiede bezüglich ihrer Aufladbarkeit. Wo solche bestehen, sind sie weniger auf den Grundstoff als auf verschiedene Substratierungen zurückzuführen. Von den Zellulose-Triazetatfolien zweier verschiedener Fabrikanten zeigte die eine eine stärkere Aufladungstendenz. Das Verhalten der Emulsion ließ auf sehr verschiedene Substratierung schließen. Das Altern der Folien beeinflusst ihre Aufladbarkeit in dem Sinne, daß zwei- bis dreijährige Ware elektrostatischen Aufladungen beträchtlich stärker unterworfen ist als frische.

Es ist versucht worden, das Verhalten verschiedener Folien bei der Fabrikation durch einen einfachen Laboratoriumstest zu charakterisieren und zahlenmäßig zu erfassen. Nach Prüfung verschiedener Methoden hat folgende Anordnung Ergebnisse geliefert, welche mit den Beobachtungen im Fabrikationsbetrieb weitgehend übereinstimmen:

Ein in einem auf 50% relativer Feuchtigkeit konditionierten Raum aufgestelltes und geerdetes Elektrometer wurde durch Reibung auf eine Spannung  $E_1$  aufgeladen. Ein Streifen von 3,5 cm Breite und 10 cm Länge des zu prüfenden Filmes wurde an einer geerdeten Klemme, welche

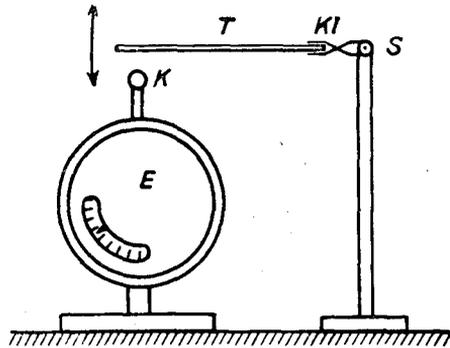


Abb. 67. Einrichtung zur Messung der relativen Leitfähigkeit von Filmoberflächen. *E* geerdetes Elektrometer, *K* Elektrometerkontakt, *T* Teststreifen, *KI* geerdete Klammer. Bei Berührung des Teststreifens mit dem Kontakt *K* wird die Ladung über den Streifen zur Erde abgeleitet

an einem Scharnier beweglich befestigt war, so festgeklemmt, daß beim Schwenken des Scharniers das freie Ende des Films den Elektrometerkontakt berührte (Abb. 67). Die Ladung des Elektrometers wurde dadurch über den Film zur Erde abgeleitet. Dadurch sank die Spannung  $E_1$  zuerst rasch, dann langsam gegen Null ab. Die Zeit während des Absinkens der Spannung ist von der Oberflächenleitfähigkeit der verwendeten Folie abhängig und wurde gemessen. Aus praktischen Gründen wurde nicht die Zeit bis zur Erreichung völliger Entladung, sondern nur bis zum Absinken eines willkürlich angenommenen Spannungswertes  $E_2$ , welcher  $\frac{5}{6}$ – $\frac{1}{6}$  von  $E_1$  betrug, ermittelt. Wegen der verhältnismäßig hohen angewandten Spannungen ( $E_1 = 3000$  V,  $E_2$  je nach der Leitfähigkeit des Testobjekts 500–2500 V) verursachten die bei verschiedenen Messungen vermutlich etwas schwankenden Übergangswiderstände zwischen Elektrometerkontakt und Teststreifen keine nennenswerten Streuungen. Dagegen war es wichtig, die im Prüfraum herrschende relative Luftfeuchtigkeit möglichst genau konstant zu halten, um reproduzierbare Werte zu erzielen. Die Streuung zu verschiedenen Zeiten der Messungen betrug höchstens 10%. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13  
Entladungszeiten von Filmfolien verschiedener Zusammensetzung und Präparation

Folienmaterial	Relative Entladungszeit von $E_1 = 3000$ V auf $E_2 = 2500$ V (Sek.)
Zellulosenitrat ohne Haftsubstrat . .	$375 \pm 15$
Zellulosetriazetat ohne Haftsubstrat .	$340 \pm 16$
Zellulosenitrat mit Haftsubstrat. . .	$280 \pm 11$
Zellulosetriazetat mit Haftsubstrat .	$260 \pm 13$
Zellulosetriazetat mit Haftsubstrat und Antistatiksicht . . . . .	$25 \pm 2$

Walzenmaterial. Die Leitwalzen von Emulsioniermaschinen und -aufrollern bestehen normalerweise aus verchromten Eisenrohren, welche auf Hochglanz poliert und mit dem geerdeten Maschinengestell leitend verbunden sind. Das Umwickeln der Leitwalzen mit Papier, Filz und anderen nicht leitenden Stoffen führt nicht zu stärkeren Aufladungen.

Gußgeschwindigkeit. Die Stärke der Aufladung ist im Bereich von 3–8 m je Minute stark von der Gußgeschwindigkeit abhängig. Hohe Geschwindigkeit erzeugt starke Aufladung, weil je Zeiteinheit größere Flächen vereinigt oder getrennt werden.

Begossene Folien. Folien, die unter sonst gleichen Bedingungen mit verschiedenen Emulsionen begossen werden, zeigen verschiedene

Tendenz, sich bei der Weiterverarbeitung elektrostatisch aufzuladen. Mit der oben beschriebenen Apparatur ist versucht worden, jenes Verhalten in Abhängigkeit von verschiedenen Größen laboratoriumsmäßig zu prüfen. Dabei hat sich am Anfang die Schwierigkeit gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit bei begossenen und getrockneten Folien wesentlich schlechter war, als bei unbegossenen. Die Streuung schien nicht bei allen Emulsionstypen gleich groß, doch konnte zunächst kein Zusammenhang zwischen Art der Emulsion und Streutendenz gefunden werden. Später zeigte sich dann, daß die verschiedenen Trocknungsgeschwindigkeiten Ursache der Streuung war. Im folgenden sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die sich bei der Prüfung verschiedener Filme mit dem Elektrometer ergaben:

#### a) Einfluß der Trocknungsgeschwindigkeit

Eine Triazetatfolie wurde mit Emulsion I (Röntgen) begossen und in einem Trockenschrank mit Luftumwälzung bei  $32^{\circ}\text{C}$  (ohne Kontrolle der relativen Feuchtigkeit) getrocknet. Die Trocknungszeit betrug 70 Minuten. Nach der Trocknung blieb der Film für 1 Stunde in einem Raum, dessen Luft mit 50% relativer Feuchtigkeit konditioniert war; dann wurde die Elektrometerentladungszeit gemessen. Diese betrug für die Spannungen  $E_1 = 3000\text{ V}$  und  $E_2 = 500\text{ V}$  35 Sek.  $\pm 1$ .

Eine andere Probe des gleichen Films wurde mittels eines Heißluftventilators (Lufttemperatur beim Austritt =  $94^{\circ}\text{C}$ ) in 11 Sek. getrocknet und anschließend 1 Stunde unter gleichen Bedingungen konditioniert. Die Entladungszeit für diesen Film betrug 50 Sek.  $\pm 3$  für die gleiche Spannungsdifferenz.

Diese Versuche zeigen in Übereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen, daß schnelle Trocknung das Auftreten elektrostatischer Aufladungen begünstigt. Die Erklärung für dieses Verhalten ist wohl darin zu suchen, daß bei rascher Trocknung die in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze (KBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) in die Tiefe der Schicht verdrängt werden, wodurch die oberste Schicht nach dem Trocknen salzärmer ist, weniger Feuchtigkeit aufnimmt und deshalb eine geringere Leitfähigkeit aufweist. Eine Versuchsemulsion, welche ohne Salzzusatz gegossen wurde und nur noch die bei der Wässerung nicht entfernten Salze enthielt, zeigte dieses unterschiedliche Verhalten, wie zu erwarten, weniger. Die Werte waren:

Langsam getrocknet 70 Sek.  $\pm 4$   
Schnell getrocknet 83 Sek.  $\pm 6$ .

#### b) Einfluß verschiedener Zusätze

Aus den Versuchen zu a) ist ersichtlich, daß der Gehalt an Salzen in der Emulsion auf die Entladungszeit wesentlichen Einfluß hat. Die

Wirkung ist auf die hygroskopischen Eigenschaften der Salze zurückzuführen. Aus Tabelle 14 ist ersichtlich, welchen Einfluß verschiedene solcher Zusätze auf die Entladungszeit bei Emulsion I und normaler Trocknung (32° C) haben.

Tabelle 14

Entladungszeiten eines Röntgenfilms, dessen Emulsion verschiedene hygroskopische Zusätze beigemischt wurden. Die spezifische Leitfähigkeit der ersten Emulsion ohne Zusatz betrug  $800 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , was einem Salzgehalt von etwa 0,1 g/kg entspricht

Zusatz	Entladungszeit von $E_1 = 3000 \text{ V}$ auf $E_2 = 500 \text{ V}$ (Sek.)
Kein Zusatz	$70 \pm 3$
$\text{NH}_4 \text{ Br}$ 1 g/kg Em.	$38 \pm 1$
$\text{KNO}_3$ 1 g/kg Em.	$33 \pm 2$
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 g/kg Em.	$30 \pm 1$
Glyzerin 1 $\text{cm}^3$ /kg Em.	$53 \pm 2$
Glyzerin 5 $\text{cm}^3$ /kg Em.	$41 \pm 2$
Glyzerin 10 $\text{cm}^3$ /kg Em.	$24 \pm 0,5$

### c) Einfluß der Schutzschicht

Es ist bei der Fabrikation photographischer Filme üblich, die lichtempfindliche Emulsionsschicht zum Schutze gegen mechanische Verletzungen mit einer Schutzschicht aus Gelatine zu überziehen. Bei einer Dicke der Emulsionsschicht von  $18 \mu$  hat die Schutzschicht eine solche von  $1,5-2 \mu$ . Wenn dieser Schutzschicht nicht absichtlich „antistatische“ Mittel zugesetzt werden, so erhöhen sie die Gefahr von Aufladungen etwas (Tabelle 15).

Tabelle 15

Entladungszeiten eines Röntgenfilms ohne und mit Gelatineschutzschicht

Film (langsam getrocknet)	Entladungszeit von $E_1 = 3000 \text{ V}$ auf $E_2 = 500 \text{ V}$ (Sek.)
Emulsion I ohne Schutzschicht	$30 \pm 1$
Emulsion mit Gelatineschutzschicht	$35 \pm 1$

### d) Einfluß des Silberhalogenidgehaltes

Die Emulsion I wurde versuchsweise (ohne Salzzusatz) mit einer 8%igen Gelatinelösung im Verhältnis 1:1 und 1:2 verdünnt, auf

Triazetatfolie gegossen und normal getrocknet ( $32^{\circ}\text{C } 70'$ ). Die Entladungszeiten waren folgende (Tabelle 16):

Tabelle 16

Entladungszeiten einer mit unverdünnter und mit 8%iger Gela-  
tinelösung verdünnter Röntgenemulsion begossenen Triazetat-  
folie

Film	Entladungszeit von $E_1 = 3000\text{ V}$ auf $E_2 = 500\text{ V}$ (Sek.)
Emulsion I	$70 \pm 3$
1 Teil Emulsion I + 1 Teil Gela- tine 8%ig	$77 \pm 3$
1 Teil Emulsion + 2 Teile Gela- tine 8%ig	$81 \pm 2$

Die geringe Zunahme der Entladungszeit bei Abnahme des Silberhalogenidgehaltes auf ein Drittel ist wohl mehr auf die Verringerung des Salzgehaltes (bei der Wässerung nicht vollständig ausgewaschen) als auf kleinere Silberhalogenidkonzentration zurückzuführen.

e) Einfluß der Folie

In neuerer Zeit werden die Folien zusammen mit dem Haftsubstrat häufig gegen statische Aufladung präpariert, indem dem Haftsubstrat Zusätze mit verhältnismäßig guter elektrischer Leitfähigkeit gemacht werden. Eine solche Folie (Gevaert) ist zusammen mit einer nicht besonders behandelten Probe emulsiert worden. Die Messung der Entladungszeit beim Elektrometerversuch ergab folgendes Bild (Tabelle 17):

Tabelle 17

Entladungszeiten zweier verschiedener Folien vor und nach der Emulsionierung

Film	Entladungszeit von $E_1 = 3000\text{ V}$ auf $E_2 = 500\text{ V}$ (Sek.)
Folie A (nicht präpariert)	$310 \pm 13$
Folie B (mit Antistatikpräpara- tion)	$13 \pm 1$
Folie A (emulsiert)	$53 \pm 3$
Folie B (emulsiert)	$36 \pm 1$

Diese Werte zeigen deutlich, daß der Unterschied zwischen normaler und antistatisch präparierter Folie beim Emulsionieren zwar verringert wird, daß aber auch nach der Emulsionierung die präparierte Folie sich eindeutig günstiger verhält.

f) Wirkung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen

Es ist untersucht worden, inwiefern die heute für viele Industriezweige (Papier- und Textilindustrie) zur Verhütung von statischer Elektrizität verwendeten  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahler bei der Fabrikation von photographischem Filmmaterial angewendet werden könnten. Dabei hat es sich gezeigt, daß solche Strahler, welche meist in Form von Stäben direkt an die zu entladende Oberfläche gebracht werden, durch Ionisation der Luft die Ladungen rasch abzuleiten vermögen, daß sie aber die hochempfindlichen und deshalb besonders gefährdeten Emulsionen meistens verschleiern. Ihre Verwendung kommt deshalb nur bei relativ unempfindlichem Filmmaterial und beim Abwickeln des Schichtträgers in Frage.

## Kapitel X

## Wirkung einiger anderer Einflüsse auf die photographische Schicht an etlichen Beispielen gezeigt

In diesem letzten Abschnitt ist lediglich eine Anzahl von weiteren Fabrikationsfehlern, welche in der Praxis aufgetreten sind, beschrieben. Einige davon gehören dem Wesen nach in eines der bisher behandelten Kapitel, sind aber dort nicht aufgeführt worden, weil normalerweise der

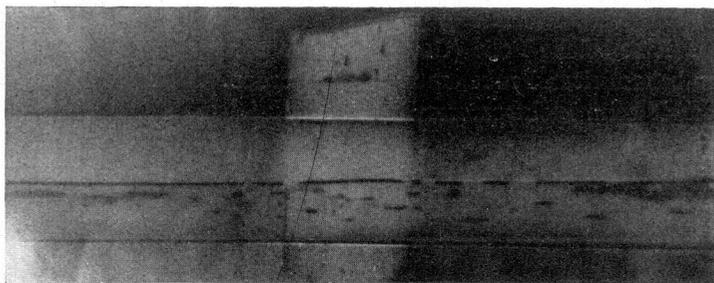


Abb. 68. Zwei Bahnen eines beidseitig begossenen Röntgenfilms wurden mittels Celluxband zusammengeklebt und zu einer Rolle aufgewickelt. Dabei hat sich das Klebeband infolge seiner etwas zu hohen Feuchtigkeit auf die darüber gewickelte Windung abgebildet und ist bei der Entwicklung des aus diesem Filmstück geschnittenen Formates sichtbar geworden. Die Abbildung zeigt eine Kontaktkopie der fehlerhaften Stelle (vgl. Kapitel II)

Fehler an Hand eines einzigen Beispiels grundsätzlich beschrieben werden konnte und die Aufführung weiterer Beispiele derselben fehlerhaften Erscheinung früher die Übersichtlichkeit gestört hätte. Andererseits sind die Erscheinungsformen eines Fehlers bisweilen so stark voneinander abweichend (z. B. bei Blitzfiguren), daß es zweckmäßig erschien,

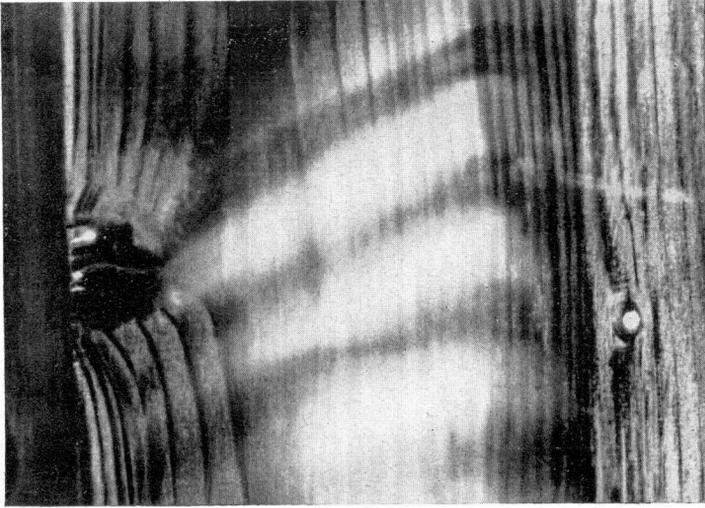


Abb. 69. Kopie aus einer Lungenaufnahme. Beim Aufarbeiten der Filmrolle ist der Anfang, welcher ohne Zwischenlage auf dem Holzkern aufgewickelt war, irrtümlicherweise nicht weggeschnitten worden. Die Holzstruktur hat sich innerhalb von 3 Wochen durch Wasserstoffsperoxydeinwirkung deutlich auf dem Film abgebildet (vgl. Kapitel II). Abbildungsmaßstab 0,7 : 1

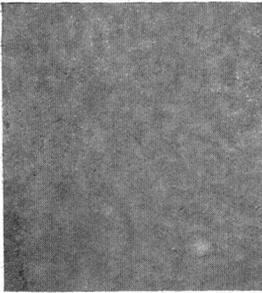


Abb. 70

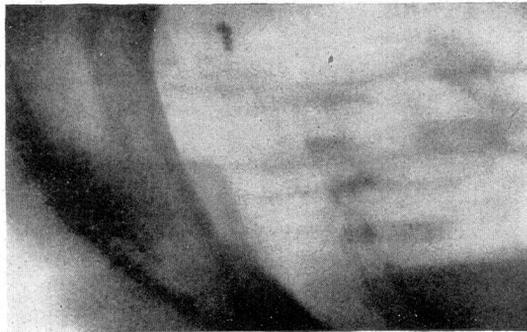


Abb. 71

Abb. 70. Einwirkung von ungeeigneter Pappe, welche zur Herstellung von Schachteln für Röntgenfilm verwendet wurde. Trotzdem der Film in der Packung nicht direkt mit dem Karton in Berührung kam, sondern noch in schwarzes Papier eingeschlagen war, hat sich dieser Fehler, von welchem hier eine Kontaktkopie vorliegt, schon nach wenigen Wochen gezeigt. Die Annahme, daß es sich um feuchte Schachteln gehandelt habe, hat sich nicht bestätigt; indessen ist nicht näher untersucht worden, welche Verunreinigungen in der Pappe für den Fehler verantwortlich waren (vgl. Kapitel II)

Abb. 71. Kopie aus einer verschleierten Röntgenaufnahme. Der fleckige Schleier ist typisch für überlagertes Filmmaterial

solche Beispiele (verschiedene Fehler mit gleicher Ursache) im vorliegenden Abschnitt ergänzend hinzuzufügen.

Andererseits sind in diesem Abschnitt auch Fehler beschrieben, welche mehr trivialer Natur sind und deshalb die Anlage eines beson-

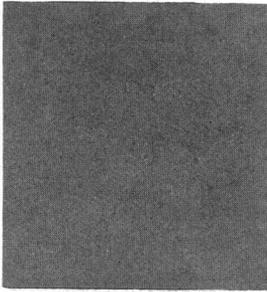


Abb. 72. Ein gleichmäßig anbelichtetes und entwickeltes Bromsilberpapier, bei welchem sich durch ungeeignete Zusätze zur Emulsion nach etwa einem Jahr Lagerung kleine, helle Flecken zeigten. Auf Reproduktion nur schlecht erkennbar

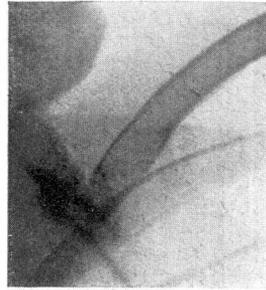


Abb. 73. Kopie aus einer Röntgenaufnahme, welche infolge Einwirkung von Bakterien während des Trocknens der Aufnahme fleckig ausfiel. Der Fehler ist darauf zurückzuführen, daß die Emulsion keine bakteriziden Zusätze enthielt

deren Kapitels nicht gerechtfertigt hätten. Es ist so eine bunte Sammlung von Fehlern entstanden, welche das Bild der ganzen Arbeit, die naturgemäß nicht vollständig sein kann, etwas abzurunden versucht.

(Abb. 68—97).

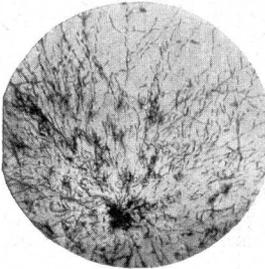


Abb. 74. Mikroaufnahme von Schimmelpilz in einem Gelatinerückguß. Die Gelatine enthielt zu wenig bakterizide Zusätze. Abbildungsmaßstab 100:1

### Zusammenfassung

Es ist versucht worden, die bei der Fabrikation photographischer Schichten auftretenden Fehler und deren Ursachen zu beschreiben sowie durch eigene Beobachtungen und Untersuchungen zu der Behebung der Schwierigkeiten beizutragen. Die aus dem Schrifttum bekannten Fehlerbeschreibungen wurden mit den eigenen Beobachtungen verglichen. Die Ergebnisse der in zehn unabhängige Kapitel aufgeteilten Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde untersucht, welche Wirkung verschiedene Staubarten auf photographische Schichten ausüben. Dabei ist festgestellt worden, daß einzelne Staubarten auf Grund des von ihnen erzeugten Fehlers er-

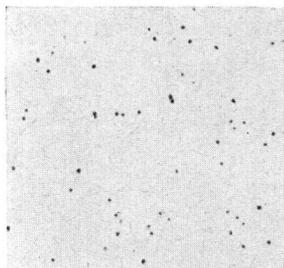


Abb. 75

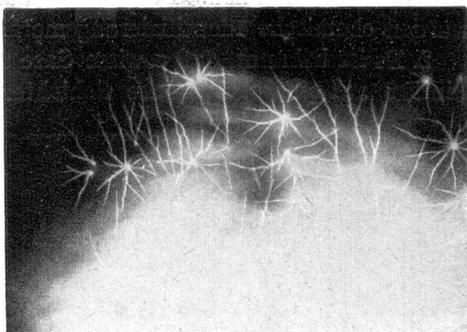


Abb. 76

Abb. 75. Kontaktkopie eines in tropischem Klima verarbeiteten Halbtonfilms. Nach dem Fixieren in saurem Fixierbad zeigten sich auf dem Film eine Menge aufgesprungener Bläschen. Beim Entwickeln quoll die zu wenig gehärtete Schicht übermäßig stark und nahm eine verhältnismäßig große Menge der Alkalikarbonat enthaltenden Entwicklerflüssigkeit auf. Das durch das saure Fixierbad frei gewordene Kohlendioxyd bildete dann in der sehr weichen Schicht diese Bläschen

Abb. 76. Kontaktkopie aus einer verblitzten Röntgenaufnahme. Die Entladung erfolgte unter deutlich wahrnehmbarem Knistern beim Abheben des Durchschußpapiers vom Film. Die Verästelungen der Blitzfiguren lassen darauf schließen, daß der Film negativ<sup>1)</sup> aufgeladen war (vgl. Kapitel IX)

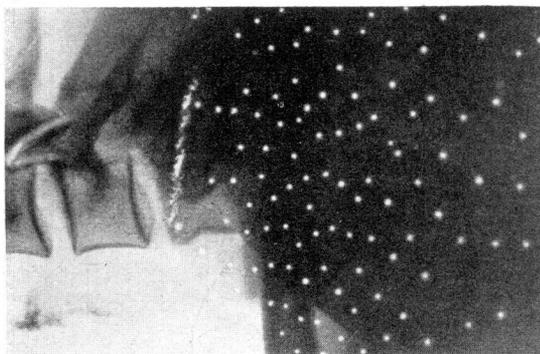


Abb. 77. Figuren von positiven Entladungen auf einer Röntgenaufnahme, welche sich beim Herausziehen des Filmes aus der Packung gebildet haben. Obwohl es falsch ist, einen Film ohne sein Durchschußpapier aus der Packung zu ziehen, so muß es doch als Fabrikationsfehler gelten (Übertrocknung, mangelnde Blitzschutzschicht), wenn der Film so stark verblitzt wird (vgl. Kapitel IX). Abbildungsmaßstab 0,7 : 1

<sup>1)</sup> Die Entladungsfiguren von positiv und negativ aufgeladenen Filmen sind verschieden.

kannt werden können. Für andere auf die Schicht gelangte Stäube wurden chemische Identifizierungsmethoden beschrieben.

2. Es ist bekannt, daß gewisse Gase und Dämpfe einen schädigenden Einfluß auf photographische Schichten ausüben können. Besonders

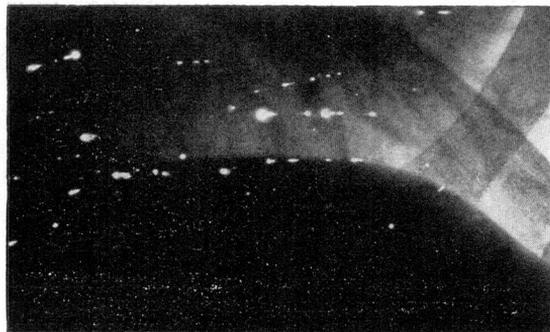


Abb. 78. Kontaktkopie eines positiv verblitzten Röntgenfilms, welcher beim Einlegen in die Kassette durch gleitendes Darüberstreichen mit den Fingerspitzen verblitzt wurde. Auch hier liegt der gleiche Fabrikationsfehler vor wie bei der vorhergehenden Abbildung 77 (vgl. Kapitel IX)

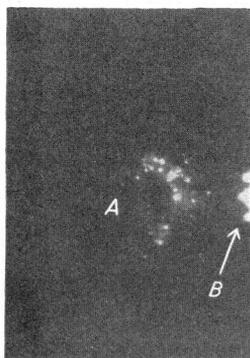


Abb. 79

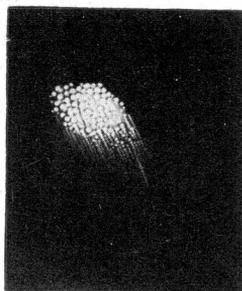


Abb. 80

Abb. 79. Kopie eines verblitzten Röntgenfilms. Die Entladungsfiguren sind beim Schneiden von der Rolle entstanden, und zwar rühren die Flecken *A* vom Messerbalken her, während die an der Schnittkante vorhandenen Flecken *B* am Messer selbst entstanden sind. Ursache des Fehlers war die zu geringe Feuchtigkeit der Luft im Schneidraum (vgl. Kapitel IX)

Abb. 80. Beim Berühren der Rückseite eines einseitig begossenen und stark positiv aufgeladenen Films mit dem Handballen im Trockensaal entstand diese merkwürdige Blitzfigur. Die Belichtung erfolgte von der Rückseite her, was aus der Schwärzung der Schicht im Querschnitt deutlich hervorgeht (vgl. Kapitel IX). Abbildungsmaßstab 0,7 : 1

gefährlich sind Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsperoxyd. Die Vermutung, daß die schleiernde Wirkung frisch entstandener Metalloberflächen einer Strahlung zuzuschreiben sei, hat sich nicht bestätigt; verantwortlich dafür ist wahrscheinlich das an solchen Oberflächen sich bildende Wasserstoffsperoxyd.

3. In letzter Zeit häufen sich die Fehler, welche durch unerwünschte Strahlung radioaktiver Substanzen auf photographischen Schichten verursacht werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß infolge der ver-



Abb. 81. Diese Entladungsflecken sind beim Abziehen eines Klebebandes von der Rückseite eines einseitig emulsierten Films entstanden. Auch hier erfolgte die Belichtung durch den Schichtträger (vgl. Kapitel IX)  
Abbildungsmaßstab 0,7 : 1

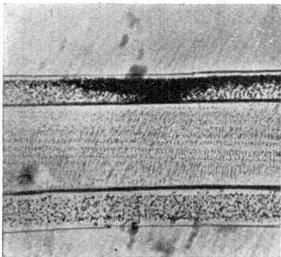


Abb. 82

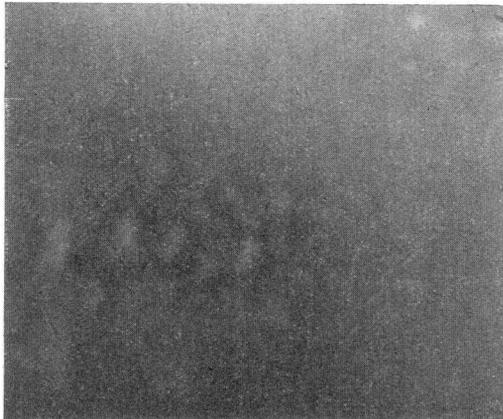


Abb. 83

Abb. 82. Querschnitt durch einen Röntgenfilm mit negativen Blitzfiguren (Tännchen). Die Entladung hat auf der geschwärzten Seite (im Bild oben) des Films selbst stattgefunden, was an der gegen den Schichtträger hin deutlich abnehmenden Schwärzung zu erkennen ist. Mikroaufnahme, Abbildungsmaßstab 60 : 1 (vgl. Kapitel IX)

Abb. 83. Kopie eines Filmfehlers, welcher durch Unebenheiten des Schichtträgers entstanden ist, indem die Schichtdicke an den vertieften Stellen der Unterlage größer ausfällt und entsprechend größere Schwärzung erzeugt (im Bild als helle Flecken erkennbar). Abbildungsmaßstab 0,7 : 1

mehrten Verwendung künstlicher radioaktiver Präparate die Gefahr besteht, daß solche Substanzen den Weg in die Fabrikation und in das Verpackungsmaterial photographischer Schichten finden. Es ist an einem in der Praxis aufgetretenen Beispiel die Wirkung radioaktiver Verunreinigungen untersucht worden.

4. Druckeinwirkung auf photographische Schichten erzeugt verschiedene Fehler, je nachdem die Einwirkung vorwiegend statischem oder scherendem Druck (Reibung) zuzuschreiben ist. Die aus dem Schrifttum bekannten Beobachtungen weichen voneinander ab, was wohl auf die verschiedenen angewandten Drücke zurückzuführen ist. Die eigenen Feststellungen stimmen mit denen von Moore (14) überein,

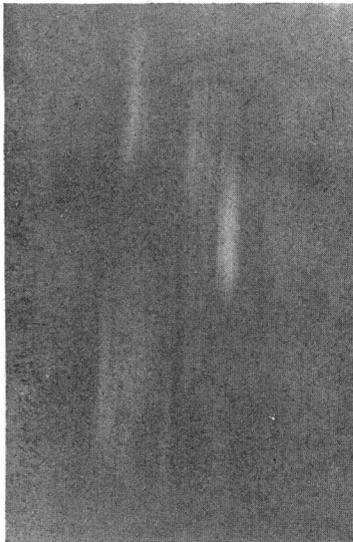


Abb. 84

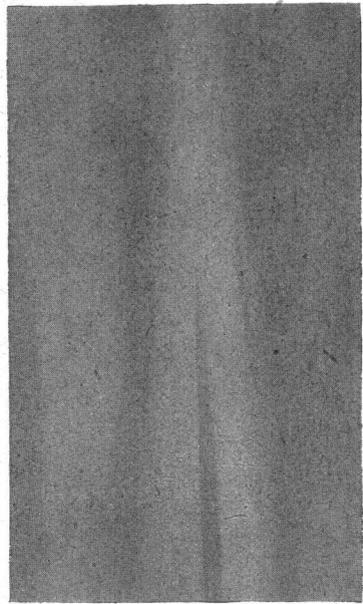


Abb. 85

Abb. 84. Scheuermarken von der zu nahe an den Schichtträger angestellten Anspülwalze auf Röntgenfilm. Beim Gleiten der Filmbahn auf der sich in entgegengesetzter Richtung drehenden, versilberten Anspülwalze wurden Spuren von metallischem Silber auf die Filmunterlage übertragen. Diese Stellen machten sich dann nach der Verarbeitung des Films als streifige, gelbe Flecken bemerkbar (Kontaktkopie)

Abb. 85. Streifiger Guß auf Dokumentenpapier, welcher dadurch entstanden ist, daß die Emulsion in der Mulde bezüglich Empfindlichkeit nicht homogen war. Die hellen und dunklen Streifen auf dem gleichmäßig anbelichteten Papier haben gleichen Silbergehalt, aber nicht gleiche Empfindlichkeit. Ähnliche Fehler entstehen bei ungleichmäßiger Verteilung der Sensibilisierungsfarbstoffe in der gußfertigen Emulsion (vgl. Kapitel VIII)

welcher findet, daß zwischen statischem und scherendem Druck kein prinzipieller, sondern nur ein gradueller Unterschied besteht. Es sind einige in der Praxis aufgetretene Fehler beschrieben worden, welche durch mechanische Einwirkung verursacht worden sind.

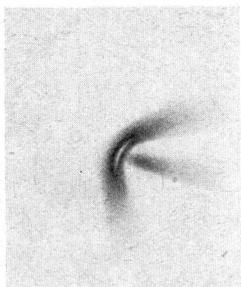


Abb. 86

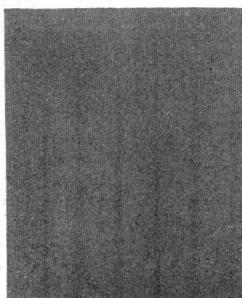


Abb. 87

Abb. 86. Knick auf einseitig begossenem Röntgenfilm, welcher während des Trocknens des ersten Emulsionsauftrages, also vor der Belichtung, entstanden ist. Auf der Kontaktkopie ist deutlich erkennbar, daß die Emulsion an den schwächer deformierten Stellen desensibilisiert, an der stärker deformierten Stelle (heller Halbmond) aber geschwärzt worden ist (vgl. Kapitel IV)

Abb. 87. Kontaktkopie eines Röntgenfilms mit hellen, silberarmen Streifen. Diese sind dadurch entstanden, daß sich während des Emulsionsauftrages grobkörniges Silberbromid auf der Anspülwalze abgesetzt hat (vgl. Kapitel VIII)

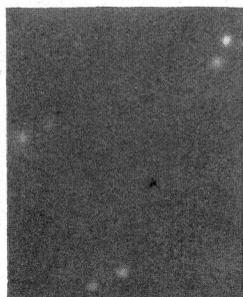


Abb. 88

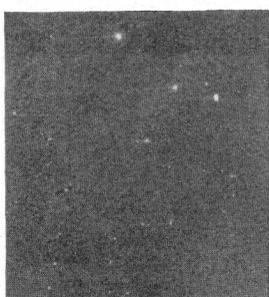


Abb. 89

Abb. 88. Dunkle, diffuse Flecken auf Röntgenfilm, welche durch radioaktive Verunreinigungen im Verpackungsmaterial hervorgerufen wurden. Kontaktkopie (vgl. Kapitel III)

Abb. 89. Eisenpartikel, welche sich vor dem Aufguß der Dokumentenemulsion auf dem Rohpapier befanden, erzeugten helle Flecken, teilweise mit Schweif (vgl. Kapitel I)

5. Beim ungleichmäßigen Trocknen photographischer Schichten treten bisweilen Fehler — „Trockenzonen“ — auf, welche sich auf dem verarbeiteten Material als Schar von abwechslungsweise hellen und dunklen Streifen zu erkennen geben. Es ist versucht worden, die Entstehung solcher Streifen zu deuten und den Weg zu weisen, wie sie praktisch verhindert werden können.

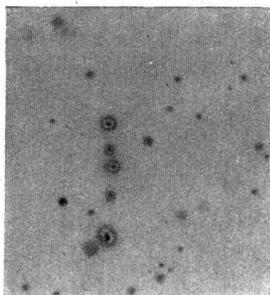


Abb. 90. Ringförmige Flecken auf einer Prozeßemulsion, welche durch feinen Messingstaub, der auf die erstarrte Emulsion gelangte und darauf haften blieb, erzeugt wurden. Kontaktkopie (vgl. Kapitel I)

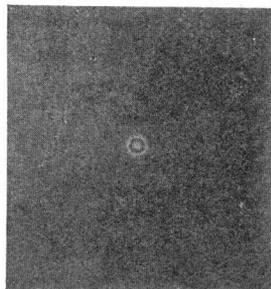


Abb. 91. Gleicher Fehler wie Abb. 90, aber auf Dokumentenpapier (vgl. Kapitel I)



Abb. 92

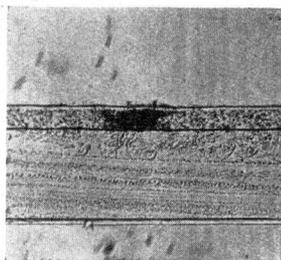


Abb. 93

Abb. 92. Auf dem Haftsubstrat der Unterlage festklebender Schnittstaub von Triazetatfolien. Die die Partikel umsäumenden dunklen Höfe (auf der Kontaktkopie hell) sind durch die an diesen Stellen größere Schichtdicke entstanden, sie sind also nicht einer chemischen Wirkung zuzuschreiben (vgl. Kapitel I)

Abb. 93. Mikroaufnahme eines Querschnittes durch einseitig begossenen Röntgenfilm. Der schwarze Fleck rührt von einem Schnittstaubpartikel einer panchromatischen Emulsion her. Bei Verarbeitung in völliger Dunkelheit traten diese Flecken nicht auf, wohl aber bei der Verarbeitung bei der für diese Filmsorte vorgesehenen rotbraunen Dunkelkammerbeleuchtung. Abbildungsmaßstab 60 : 1 (vgl. Kapitel I)

6. Gewisse photographische Schichtträger zeigen die Neigung, die Sensibilisierungsfarbstoffe der daraufgegossenen, sensibilisierten Emul-



Abb. 94. Typische Flecken auf einem unbelichteten Film, welcher in einem Paraformaldehydentwickler verarbeitet wurde und der gegen Luftschleier zu wenig stabilisiert war. Um den Fehler deutlicher zu zeigen, wurde die Entwicklungszeit dreimal verlängert

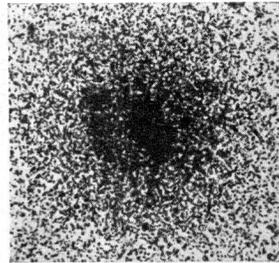


Abb. 95. Mikroaufnahme eines durch ein Rostpartikel auf Röntgenfilm hervorgerufenen Fleckens bei größerem Abbildungsmaßstab (80:1) (vgl. Kapitel I)

sionen zu adsorbieren. Es ist gezeigt worden, daß die Adsorption von der Art des Schichtträgers sowie von der Konstitution der verwendeten Farbstoffe abhängig ist.

7. Photographische Filme zeigen oft, nachdem ihre lichtempfindliche Schicht einige Zeit in innigem Kontakt mit der Lichthofschutzschicht gewesen ist, Bänder von hellen Flecken. Diese Flecken entstehen durch die desensibilisierende Wirkung der in der Rückschicht enthaltenen Antihalofarbstoffe. Es ist untersucht worden, welche Umstände das Auftreten solcher Fehler zu begünstigen oder zu verhindern vermögen.

8. Die beim Emulsionieren von Folien auftretenden „Abstößer“ sind auf schlechte Benetzbarkeit infolge zu hoher Oberflächenspannung der Emulsion zurückzuführen. Es ist untersucht worden, wie die zur Erzielung abstößerfreier Güsse notwendigen Netzmittelmengen auf einfache Weise ermittelt werden können. Das Auftreten von Wolken und Streifen konnte auf unzulässig große Temperaturdifferenzen innerhalb

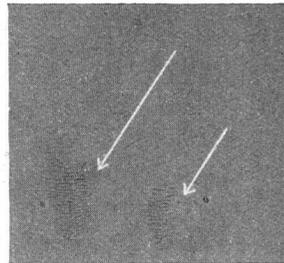


Abb. 96. Kontaktkopie eines Fehlers, welcher bei der Berührung der angetrockneten Emulsion (Negativfilm) mit den Fingern entstanden ist

der Gießmulde zurückgeführt werden. Verschiedene andere Umstände, welche zu ungleichmäßigem Aufguß führen, sind beschrieben worden.

9. Im Laufe der Fabrikation von photographischen Filmen zeigen die Filmfolien die Tendenz, sich elektrisch aufzuladen. Neben der Gefahr der dadurch begünstigten Verstaubung besteht die Möglichkeit, daß aufgeladene Filme bei der Weiterverarbeitung „verblitzt“ werden und dann die als Entladungsfiguren gefürchteten Fehler aufweisen. Es ist

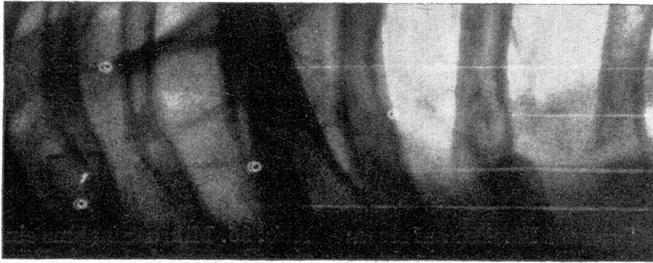


Abb. 97. Kopie eines Fehlers, welcher dadurch entstanden ist, daß die Emulsion auf die „Tränen“ eines Gelatineuntergusses gegossen wurde. (Solche „Tränen“ entstehen, wenn ein Guß unterbrochen wird, indem die noch nicht erstarrte Gelatinelösung im senkrechten Aufstieg auf die noch unbegossene Filmbahn zurückfließt und dann erstarrt.) Die hellen Linien entstanden durch die zurückgelassene „Spur“ des fließenden Gelatine-tropfens, der runde Fleck liegt in der Fortsetzung der Spur an der Stelle, an welcher der Tropfen zum Stillstand kam und eintrocknete

untersucht worden, welchen Einfluß das Folien- und Walzenmaterial, die Gieß- und Trocknungsgeschwindigkeit sowie die Zusammensetzung der Emulsion auf die Aufladbarkeit ausüben. Daraus ließ sich ableiten, welche Wege beschritten werden müssen, um eine Aufladung der Folien zu vermeiden.

10. Es sind etliche Fehler verschiedener Art zu einem besonderen Kapitel zusammengestellt worden mit der Absicht, das Bild der ganzen Arbeit etwas abzurunden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Dr. ing. e. h. JOHN EGGERT

für seine wertvollen Anregungen und Ratschläge, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, sowie für seine wohlwollende Unterstützung meinen allerwärmsten Dank auszusprechen.

### Schrifttum

1. Eder, J. M., Ausführliches Handbuch der Photographie, Bd. III, 1. Teil; s. auch F. Wentzel, Phot. Ind. **12** (1914). — 2. Mathet, L., Les insuccès dans les divers procédés photographiques. Paris 1892. — 3. Schmid, F., Photographisches Fehlerbuch., 2. Aufl. Wiesbaden 1901. — 4. Naudet G., Insuccès photographiques. Paris 1902. — 5. Lambert, F. C. Photographic faults and failures. Their cause and cure. London 1902. — 6. Ostermaier, H., Über die desensibilisierende Wirkung von Kupfersalzen in photographischen Papieren und ihre Aufhebung durch Resensibilisatoren. Diss. T. H. Dresden 1924. — 7. Carnall, R. G., The dust problem in the photographic industry. J. Soc. Chem. Ind. September 1948. — 8. Lüppo-Cramer, Über die Wirkungsart des Wasserstoffsperoxydes auf die photographische Platte bei den Russelschen Versuchen. Phot. Korr. **39** (1902). — 9. Dombrowsky, C., Über die Einwirkung der verschiedenen Stoffe, insbesondere des Wasserstoffsperoxydes auf die photographische Platte. Borna 1908. — 10. Roikh, J. J., Production de particules photographiquement actives dans la corrosion atmosphérique des métaux. Ak. Nauk SSSR 1948, Nr. 2. — 11. Kretschmer, P. M., Photowirkung des Wasserstoffsperoxydes. Wbl. Papierfabr. 1948, Nr. 2. — 12. Webb, J. H., The fogging of photographic film by radioactive contaminants in cardboard packaging materials. Phys. Rev. **76**, Nr. 3 (1949). — 13. Baeckström, H., The influence of static pressure on the sensitivity of photographic emulsions. Ark. Matematik, Astronomi och Fysik **35 A**, Nr. 20 u. 21. — 14. Moore, A. C., The effect of pressure and frictions on photographic emulsions. Brit. J. App. Phys. **2** (1951). — 15. Crabtree, J. I., und C. E. Ives, Static markings on motion picture films. Their nature, cause and methods of prevention. Trans. Soc. Mot. Pict. Eng. **1925**, Nr. 21. — 16. Eggert, J., Einführung in die Röntgenphotographie. 7. Auflage, Zürich 1951, Verlag Hirzel. — 17. Drinker und Hatch, Industrial Dust. McGraw Hill 1936. — 18. Biehler, A. v., Staubbekämpfung in der Photofabrik. Phot. Korr. **39** (1939). — 19. Baekeland, L., Die elektrolytische Wirkung metallischer Teilchen in lichtempfindlichen Papieren. Zschr. wiss. Phot. **1** (1903). — 20. Weyde, E., Spot testing. B. I. O. S. Final report 252, Nr. 9. — Weiß, Ed. Qualitativer Nachweis von Kupferverunreinigungen in photographischen Papieren. Diss. T. H. Dresden 1924. — 21. Oudemann, Nachweis von Ferrisalzen. Zschr. analyt. Chem. **6**, 129. — 22. Sheppard und Mees, Schwermetallstaub. Untersuchungen über die Theorie des photographischen Prozesses. London 1907. — 23. Lüppo-Cramer, Schwermetalle, Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908. — 24. Eggert, J., und E. Zünd, Der Einfluß des Druckes auf die photographischen Eigenschaften wasserhaltiger und trockener Emulsionen. Referat von J. Eggert an der R. P. S. Centenary Conference London 1953. — 25. B. I. O. S. Final Report 658, Nr. 9. — 26. Waller, C., The end of photography. Phot. J. **93 A** (1953). — 27. Bogojawlensky, A., Über die Einwirkung von einigen Metallen auf eine photographische Platte. Zschr. wiss. Phot. **1** (1903). — 28. Freundlich, H., Kapillarchemie. Leipzig 1922. — 29. Liesegang, Phot. Ind. **1924**, H. 39. — 30. Wulff, P., Zschr. wiss. Phot. **23** (1925). — 31. Nauck, W., und E. Lehmann, Fabrikation und Prüfung der photographischen Materialien. Berlin 1928. — 32. Alborit, seine Verwendung beim Vergießen von Silberemulsionen. Nieder-Ingelheim a. Rhein 1935. — 33. Eggert, J., Lehrbuch der physikalischen Chemie. 7. Aufl. S. 361, Zürich 1948. — 34. Traube, J., Ber. **20**, 2644 (1887). — Kohl-

rausch, *Praktische Physik* **1**, 108 (1950). — 35. Schöntag, A., Beiträge zur quantitativen Sepktralanalyse. Diss. T. H. München 1936. — 36. Dehio, H., J. Eggert, M. Honerjäger-Sohm, H. Hörmann und H. Kaiser, Begriffliche Überlegungen zum Problem des Plattenfehlers. *Spectrochimica Acta* **3**, 5/6 (1949). — 37. Nitka, H., Über die Entstehung, die Beseitigung und die Gefährlichkeit elektrostatischer Aufladungen. Beihefte zur *Zschr. Ver. deutscher Chemiker* 1941, Nr. 42. — 38. D R P. Nr. 616007; D R P. 610432.

Anschrift des Verfassers: Burgdorf (Schweiz), Westl. Alpenstr. 4  
Bei der Redaktion eingegangen: 16. 1. 1954