

---

---

# Script zur Vorlesung

## Schwarzweiss - Photographie

---

---

WS 2001/02

Institut für Medienwissenschaften  
Abteilung für Bild- und Medientechnologien  
Universität Basel

PD Dr. R. Gschwind

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
<b>1. Geschichtlicher Ueberblick</b>	<b>4</b>
1.1. Die Camera obscura	
1.2. Frühe photochemische Versuche	
1.3. Die Erfindung der Photographie	
1.4. Gelatine und Trockenplatte	
1.5. Entwickler und Verarbeitungschemikalien	
 <b>Wie entsteht ein photographisches Bild?</b>	 <b>11</b>
<b>2. Die photographische Emulsion</b>	<b>11</b>
2.1. Fällung	11
2.2. Die physikalische Reifung (Ostwald'sche Reifung)	12
2.3. Abkühlen, Ausflocken	12
2.4. Chemische Reifung (Nachreifung)	13
2.5. Zusätze	13
2.6. Guss der Emulsion	13
<b>3. Grundstoffe einer photographischen Emulsion</b>	<b>15</b>
3.1. Wasser	15
3.2. Gelatine	15
3.3. Silbernitrat	15
3.4. Halogensalze	16
<b>4. Eigenschaften der Silberhalogenidkristalle</b>	<b>17</b>
4.1. Physikalische Eigenschaften	17
4.2. Ionenleitfähigkeit	18
4.3. Photoleitfähigkeit	18
4.4. Photolyse, Auskopierschwärzung, direkte Schwärzung, latentes Bild	19
<b>5. Die photographische Schicht</b>	<b>20</b>
5.1. Schicht als Emulsion und Träger bei photographischen Filmen	20
5.2. Verschiedene Schichttypen	21
5.3. Aufbau der lichtempfindlichen Schicht (Emulsion)	23
<b>6. Die photographische Entwicklung</b>	<b>25</b>
6.1. Chemische und Physikalische Entwicklung	27
6.2. Das Polaroidverfahren	29
6.3. Zusammensetzung eines Entwicklers	29
6.4. Das Unterbrechungsbad	34
6.5. Das Fixierbad	34
6.6. Die Wässerung	35
6.7. Trocknen	36
<b>7. Schwärzungsmessung bei Durchsichts- und Aufsichtsmaterialien (Densitometrie)</b>	<b>38</b>

<b>8. Die Schwärzungskurve</b>	<b>41</b>
8.1. Bedeutung und Definition	41
8.2. Aufnahme der Schwärzungskurve	42
8.3. Die sensitometrischen Kennzahlen	44
8.3.1 Gradation ( $\gamma$ -Wert)	45
8.3.2. Kontrastindex (C.I.-Wert)	46
8.3.3. Schleierdichte	47
8.3.4. Belichtungsumfang	47
8.3.5. Höchstdichte	49
<b>9. Die Lichtempfindlichkeit von Silberhalogenidschichten</b>	<b>50</b>

# 1. Geschichtlicher Ueberblick

## 1.1. Die Camera obscura:

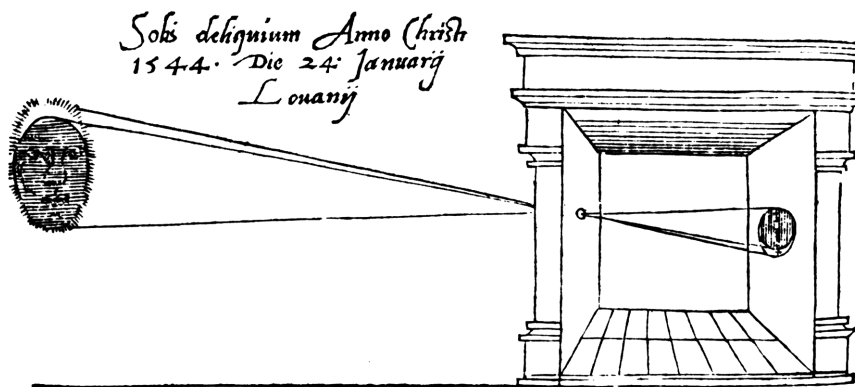
384 - 322 v. Chr. **Aristoteles** beschreibt die Entstehung eines Bildes bei Lichteinfall durch eine kleine Oeffnung in einen dunklen Raum (Lochkameraprinzip)

965 - 1038 n. Chr. Der arabische Naturforscher **Ibn al Haitham** erwähnt zum ersten Mal die Camera obscura.

1452 - 1519 **Leonardo da Vinci** befasst sich verschiedentlich mit der Camera obscura, doch werden seine Schriften erst 1797 wieder gefunden.

1558 **Giovanni Battista della Porta** veröffentlicht die erste genaue Beschreibung einer Camera obscura.

1568 **Danielo Barbaro** ersetzt die Oeffnung durch eine Linse.



**Abb. 1:** Erste veröffentlichte Darstellung einer Camera obscura, verwendet zur Beobachtung einer Sonnenfinsternis im Januar 1544.

Die **Camera obscura**, zuerst so gross wie ein Zimmer, wurde mit der Zeit immer kleiner. Künstler und Naturwissenschaftler benutzten sie, um Gegenstände zu projizieren und dann nachzuzeichnen. Ein reines Zeichengerät erfand

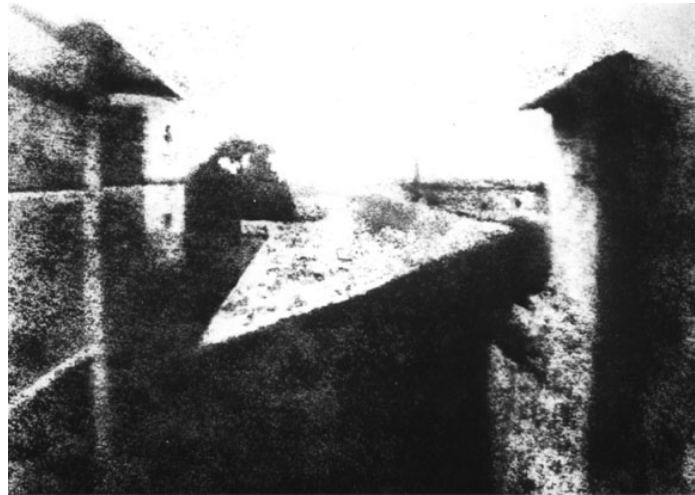
1806 **W.H. Wollaston** mit seiner Camera lucida, die statt mit einer Linse mit einem Prisma ausgestattet ist.

## 1.2. Frühe photochemische Versuche:

13. Jh.            **Albertus Magnus** beschreibt Zersetzung von Silbernitrat.
- 1565            Der deutsche Chemiker **Georg Fabricius** entdeckt das AgCl.
- 1663            **Roger Boyle** schreibt über die Farbänderung des AgCl, die er jedoch dem Einfluss der Luft zuschreibt.
- 1727            **Johann Heinrich Schulze** führt die Schwärzung von Silbernitrat auf den Einfluss des Lichts zurück.
- 1757            **Beccarius** entdeckt die Lichtempfindlichkeit des AgCl.
- 1777            **Carl Wilhelm Scheele** entdeckt, dass durch Licht geschwärztes AgCl in Ammoniak nicht mehr völlig löslich ist und feinverteilt, schwarzes Silber hinterlässt, das sich nicht weiter verändert.
- 1793            Erster Bericht der Gebrüder **Claude und Joseph Nicéphore Niépce** über die Idee ein photographisches Verfahren zu entwickeln.
- 1802            Bericht von **Thomas Wedgwood und Humphrey Davy** über ein Kopierverfahren auf der Basis von Silbernitrat.
- 1810            **J.T.Seebeck**, Jena, versucht ein Sonnenspektrum auf einer nassen Silberchloridschicht farbig zu registrieren.
- 1814            **Humphrey Davy** entdeckt die Lichtempfindlichkeit von AgJ.
- 1816            **J.N.Niépce** gelingt es erstmals, Bilder auf AgCl-Papier in der Camera Obscura herzustellen.
- 1819            Entdeckung des Natriumthiosulfats durch **F.W.Herschel**.
- 1824            Erste photographische Aufnahmen auf eine Zinkplatte mit lichtempfindlicher Asphaltenschicht in der Camera Obscura durch **J.N.Niépce**. Die Asphaltlösung verhärtet sich bei Lichteinfall, während die unbelichteten Bildstellen weich bleiben und mit einem Lösungsmittel (Terpentin) ausgewaschen werden können. Die Platten werden anschliessend tiefgeätzt und mit Druckfarben eingefärbt. Niépce nennt dieses Verfahren Heliographie.
- 1826            **Balard** berichtet über Silberbromid.

### 1.3. Die Erfindung der Photographie:

1827 Erste erhaltene Photographie von **Joseph Nicéphore Niépce** mit der Camera Obscura. Entwicklung der Heliographie.

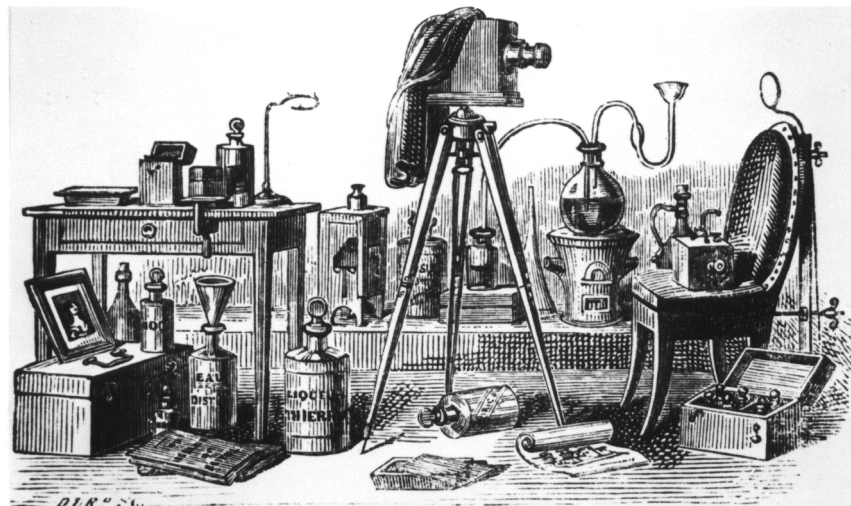


**Abb. 2:** Die älteste Photographie der Welt (Bild rechts). Sie wurde 1827 von Joseph Nicéphore Niépce (Bild links) aufgenommen und zeigt den Blick aus seinem Arbeitszimmer. Die zwei einander gegenüberliegenden Fassaden, die beide von der Sonne angestrahlt werden, beweisen, dass die Belichtungszeit mindestens 8 Stunden dauerte.

1829 Partnerschaftsvertrag zwischen **J.N. Niépce** und **Louis Jacques Mandé Daguerre**.

1833 Tod von **J.N.Niépce**.

1835 **Daguerre** entdeckt das "latente" Bild einer mit Jod sensibilisierten Silberplatte und die Entwicklungsmöglichkeit durch Quecksilberdampf (=Daguerréotypie).



**Abb 3:** Ausrüstungszubehör eines Daguerréotypisten. (Holzschnitt 1847)

1835 **Fox Talbot** entwickelt Kalotypie: photographische Aufnahmen auf Chlorsilberpapier (Neg/Pos-Prozess). Fixieren mit Kochsalz.

1837 **Daguerre** entdeckt Kochsalzlösung als Fixiermittel.

1839 Veröffentlichung der Verfahren von **Daguerre und Talbot**.



**Abb. 4a:** Louis Jacques Mandé Daguerre (1787-1851) (1800-1877)



**Abb. 4b:** William Fox Talbot (1800-1877)

1839 **Mungo Ponton** entdeckt die Lichtempfindlichkeit chromsaurer Salze in Gegenwart von Kolloiden.

1840 **Hippolyte Bayard** beschreibt Direktpositiv-Verfahren auf Papier.

1841 Entdeckung der höheren Lichtempfindlichkeit der Daguerreotypie durch Einwirkung von Brom-Jod auf die Silberplatte durch **F. Kratochwila und J.F. Goddard**.

1847 **Abel Niépce de St. Victor** stellt Glasnegative mit AgJ-Eiweiss (als Kolloid) her.

1848 Berichte über "Collodion, eine neue Kleb- und Haftflüssigkeit" (Schuessbaumwolle in Alkohol-Äther gelöst).

1851 **Frederick Scott Archer** beschreibt das **nasse Kollodiumverfahren** in verständlicher und anwendbarer Form. Dieses Verfahren ersetzt schnell die Daguerreotypie und wird bis nach dem 2. Weltkrieg in Reprobetrieben benutzt. Jodiertes Kollodium wird in Aether gelöst und auf eine Glasplatte gegossen, die nach Verdunsten des Aethers mit einer Silbernitratlösung sensibilisiert wird. Die Platte wird im nassen Zustand belichtet. Anschliessend entwickelt man in  $\text{FeSO}_4$  (Eisensulfat) und fixiert in KCN ("Zyankali"). Die Empfindlichkeit des Verfahrens liegt um den Faktor hundert höher als jene der Daguerreotypie. Wie die Daguerreotypie ist die Kollodiumplatte ein Unikat. Normalerweise wurden von Kollodiumaufnahmen Kontaktkopien hergestellt. - Um aber die Negativ-Platte selbst als ein Positiv sehen zu können, wird ein schwarzer Hintergrund (schwarzer Lack) auf die Schichtseite aufgetragen. Die Betrachtung erfolgt von der Glasseite.

1862 **Charles Rusell** erfindet die Umkehrentwicklung.

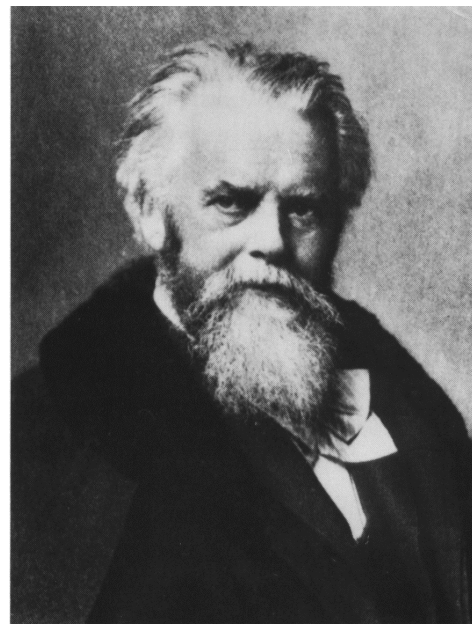


**Abb.5:**  
Ausrüstungszubehör des  
Reisephotographen mit  
Dunkelkammerzelt, um  
1865.  
Im Dunkelzelt mussten die  
Platten unmittelbar vor der  
Aufnahme präpariert und  
sofort danach entwickelt  
werden.

#### 1.4. Gelatine und Trockenplatte

1871 **Richard Leach Maddox** benützt an Stelle des Kollodiums eine Gelatinetrockenplatte mit eingelagertem Silberbromid. Er steigert die Empfindlichkeit nochmals um den Faktor 100 und erreicht damit eine Empfindlichkeit von ca. 5 ISO.

1873 **Hermann William Vogel** will den "Lichthof" der Photoplatten (Reflexion der Lichtstrahlen an der Glasplatte) vermeiden und fügt der Emulsion deswegen gelben Schirmfarbstoff zu. Weil dieser Farbstoff an den Silberhalogenidkristallen absorbiert wird, erweitert Vogel damit ungewollt die spektrale Empfindlichkeit der Silberhalogenide bis in den Grünbereich des sichtbaren Spektrums (bis ca. 600nm). Er nennt seine Platten orthochromatisch (griechisch: ortho = richtig).



**Abb. 6:** Hermann Wilhelm Vogel,  
(um 1895)



- 1878 **Charles Bennet** entdeckt die physikalische Reifung. Bei der Emulsionsherstellung wird nach der Fällung die Gelatine durch eine Wärmebehandlung empfindlicher gemacht.
- 1879 **Dé siré van Monckhoven** entdeckt die Anwendung einer Emulsion mit Ammoniak.
- 1879 **Alfred H. Harman** gründet die Britannia Works Co. in der Ortschaft Ilford in der Nähe von London. Binnen 10 Jahren wurde sie zum grössten Produzenten von Trockenplatten auf der ganzen Welt.
- 1880 **Georg Eastman** gründet die Firma Kodak.
- 1884 Panchromatische Sensibilisierung durch Hermann William **Vogel**.
- 1887 **Hannibal Goodwin** erhält ein Patent für die Herstellung von biegsamem durchsichtigem Rollfilm aus Zelluloid.
- 1888 **George Eastman** verwendet den Rollfilm in seiner Boxkamera. Erste Massenverbreitung eines photographischen Verfahrens.
- 1890 **Ferdinand Hurter** (CH) und **Vero Charles Driffield** (GB) erarbeiten die Grundlagen der Sensitometrie.
- 1925 **S.E.Sheppard**: Schwefelsensibilisierung.
- 1936 **R.Koslowsky**: Goldsensibilisierung.
- 1938 **E.Weyde** entdeckt Silbersalzdifusion. Grundlage des "Sofortbildverfahrens" und der ersten Photokopie.
- 1947 Polaroid s/w-Sofortbildverfahren durch **E. Land**.

### 1.5. Entwickler und Verarbeitungsmittel:

- 1835 Gallussäure (Talbot)
- 1844 Eisenvitriol (Robert Hunt)
- 1855 Brenzkatechin (Rudolf Wagner)
- 1877 Eisenoxalat-Entwickler (Carey Lea)
- 1880 Hydrochinon (William de Wiveleslie Abney)
- 1882 Natrium-Sulfit (Herbert Bowyer, Berkeley)
- 1888 Paraphenylendiamin (Momme Andresen)
- 1891 p-Aminophenol "Rodinal" (Momme Andresen)
- 1891 Metol (Methyl-p-Aminophenol) und Glyzin (J.Hauff, A.Bogisch)
- 1893 Kombination Metol-Hydrochinon (A.Bogisch)

- 1935 Ascorbinsäure (K.Maurer, G.Zapf)
- 1940 Phenidon (1-Phenyl-3 Pyrazolidon) (Kendall, Ilford)
- 1955 Kombination Phenidon-Hydrochinon (Ilford; GEIGY)

## Wie entsteht ein photographisches Bild ?

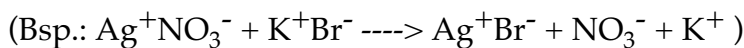
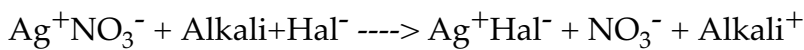
In den nachfolgenden Kapiteln will man die Frage beantworten "Wie kommt ein photographisches Bild zustande"? Dazu muss erklärt werden, wie man eine lichtempfindliche Schicht herstellt, was für Ausgangsmaterialien man dazu benötigt, welche physikalisch-chemischen Eigenschaften diese lichtempfindlichen Verbindungen haben und angeben, was bei der Belichtung solcher Stoffe passiert.

## 2. Die photographische Emulsion

Herstellung einer Emulsion

### 2.1. Fällung:

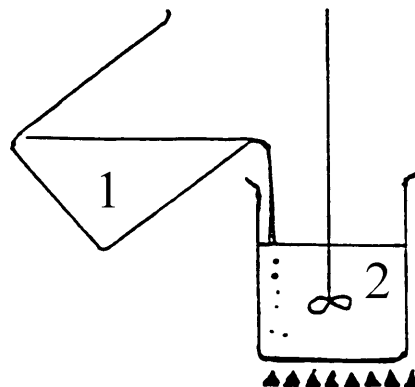
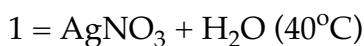
Silberhalogenidkristalle entstehen entsprechend der allgemeinen Gleichung:



Beim Zusammenfügen von Silbernitrat und Kaliumbromid in wässriger Lösung fällt das Silberbromid als käsiger Niederschlag aus. Wenn während der Fällung in der Lösung kein Schutzkolloid vorhanden ist, würden die gebildeten Silberhalogenidkristalle als Bodensatz "ausklumpen". Darum erfolgt die Umsetzung von Silbernitratlösungen mit Halogenidlösungen immer in Gegenwart von Gelatine. Dabei sind verschiedene Verfahren möglich, zum Beispiel:

**a)** Die Silbernitratlösung wird zu der Halogenidlösung und der Gelatine gegossen (normale Fällung), dabei wird immer mit Ueberschuss an Halogenid gearbeitet.

Beispiel:



Diese Suspension (Festkörper in Lösung) von  $\text{Ag}^+\text{Hal}^-$ -Kristallen in Gelatine wird in der Photographie aus historischen Gründen als Emulsion bezeichnet. (Unter Emulsion versteht man Flüssigkeit in Flüssigkeit, z.B. Milch = Fett in Wasser).

Rasches Eingießen des  $\text{AgNO}_3$  ergibt viele kleine Kristalle, d.h. eine unempfindliche Emulsion

mit steiler Gradation. Ein langsamer Einlauf (bis zu 1 Stunde) ergibt grössere Kristalle, d.h. eine empfindlichere Emulsion mit flacher Gradation.

**b)** Die Halogenidlösung wird zu der Silbernitratlösung gegossen (inverse Fällung, d.h. während des Fällens Ueberschuss an  $\text{Ag}^+$ . Am Ende muss jedoch Halogenid im Ueberschuss zugegeben werden, da die Emulsion sonst nicht stabil ist und spontan entwickeln würde)

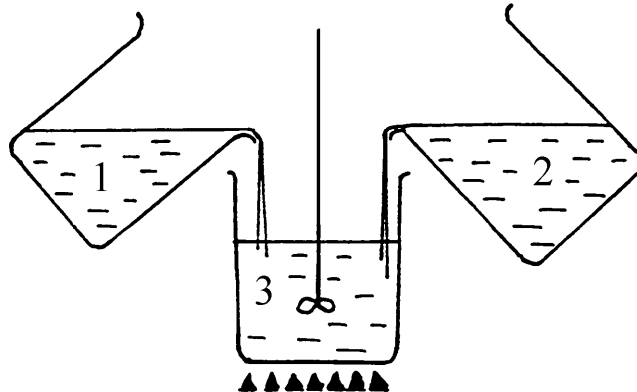
**c)** Die beiden Lösungen lässt man gleichzeitig einlaufen (Doppelinlauf, double jet)

Beispiel:

I =  $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

II =  $\text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$

III = Gelatine +  $\text{H}_2\text{O}$



Doppelinlaufemulsionen haben nur eine Korngrößenklasse (sie können monodispers sein). Die Einzelkörner sind trotzdem nicht gleich empfindlich. Je nach dem Ueberschuss des einen-, oder des anderen Reaktionspartners können unterschiedliche Kristallformen erreicht werden.

## 2.2. Die physikalische Reifung (Ostwald'sche Reifung):

Während der physikalischen Reifung (längere Wärmebehandlung) wachsen die Kristalle in ihrer Grösse. Die Teilchen koagulieren (d.h. wachsen zusammen) und rekristallisieren lokal. Hohe Gelatinekonzentrationen geben grobkörnige (grosse) Kristalle.

Nach W. Ostwald besitzen kleine Kristalle aus energetischen Gründen (relativ grosse Oberfläche) eine höhere Löslichkeit als grössere Kristalle. Da die Ionen der Kristalloberfläche durch thermische Bewegung in dauerndem Austausch mit den Ionen der Lösung stehen, trennen sich bei Anwesenheit verschieden grosser Kristalle mehr Ionen von den kleinen Kristallen ab und lagern sich entsprechend mehr Ionen an den grösseren Kristallen an. Die grösseren Körner wachsen also auf Kosten der Kleineren (Ostwald'sche Reifung).

## 2.3. Abkühlen, Ausflocken:

Um die löslichen Reaktionsprodukte beim Fällern zu entfernen, wird die Emulsion mit Eiswasser abgekühlt und zum Beispiel mit konzentriertem Natriumsulfat ( $\text{NaSO}_4$ ) "ausgeflockt" d.h. koaguliert, (früher wurde "genudelt", d.h. die Gelatine wurde in einer Art grosser "Pommes frites Maschine" zerschnitten und während 10 Stunden gewässert). Anschliessend werden die Fremdionen ( $\text{Alkali}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) ausgewaschen.

## 2.4. Chemische Reifung (Nachreifung):

Die Aufgabe der chemischen Reifung besteht darin, alle Körner in einen Zustand zu bringen, in welchem sie einerseits ohne Belichtung unter den üblichen Entwicklungsbedingungen nicht entwickelbar sind, andererseits aber nur eine minimale Lichtmenge benötigen, um entwickelbar zu werden. Die chemische Reifung dient zur "Oberflächenvergütung" und damit zur Empfindlichkeitssteigerung. Dies geschieht durch Aufschmelzen der koagulierten Emulsion, dem Zufügen von neuer Gelatinelösung und empfindlichkeitssteigernden Zusätzen wie Schwefel-, Silber- und Goldatomen.

## 2.5. Zusätze:

**a) Härtemittel** (z.B. Formalin) erhöhen den Gelatineschmelzpunkt (auf mehr als 80°C) und verhindern damit das Schmelzen der Emulsion bei der Bearbeitung der belichteten Schichten in wässrigen Lösungen.

**b) Netzmittel** erlauben eine gleichmässige Benetzung beim Giessen.

**c) Sensibilisatorfarbstoffe** müssen auf der Kristalloberfläche der AgX-Kristalle adsorbiert werden, damit sie Elektronen oder Strahlungsenergie dem Kristall zuführen können. Diese Farbstoffe ermöglichen die spektrale Sensibilisierung über das ultraviolette Strahlungsgebiet und den sichtbaren Blaubereich bis hinein ins Infrarot.

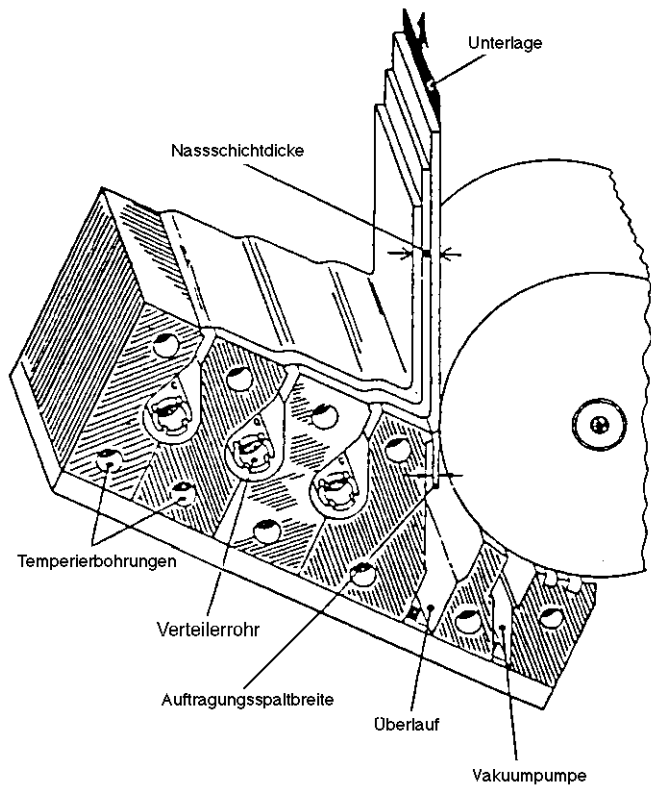
**d) Antischleiermittel** verhindern die spontane Entwicklung der AgHal-Kristalle. Durch die Antischleiermittel kann die Haltbarkeit von Filmen vergrössert werden.

**e) Stabilisatoren** erhöhen die Haltbarkeit der Schicht, indem sie ein vorhandenes latentes Bild gegen das Ausbleichen, das sogenannte "fading", schützen.

**f)** Je nach Emulsionrezept werden noch weitere Stoffe wie **Weichmacher, Kuppler, Fungizide, Schirmfarbstoffe, Mattiermittel** etc. beigelegt.

## 2.6. Guss der Emulsion:

Die fertige Emulsion kann auf Kunststoffträger (Film), Papier, Glas oder ev. Metall gegossen werden. Weil heute auch einfache Filme aus mehreren Einzelschichten bestehen, wird die flüssige Emulsion weitgehend mit der Methode des Schlitz-giessens auf den Träger gebracht:



### 3. Grundstoffe einer photographischen Emulsion

Zum Aufbau einer photographischen Emulsion sind mindestens 4 Stoffe nötig: Wasser, Gelatine, Silbernitrat und Halogensalze.

#### 3.1. Wasser:

Zur Herstellung einer Emulsion braucht es destilliertes Wasser. Gewöhnliches Brunnenwasser eignet sich nicht, da es Fremdionen wie  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc. enthält, die mit Silberionen unerwünschte Verbindungen eingehen können.

#### 3.2. Gelatine:

Die Gelatine ist ein aus Kollagen gewonnenes Eiweiss. Das Kollagen selbst, ein Protein des Bindegewebes (Skleroprotein), stammt aus verschiedenen tierischen Rohstoffen (z.B. Häute, Knochen).

Bei der Herstellung der Gelatine werden zuerst mit Säure die Calciumphosphate und -carbonate herausgelöst. Das übrig gebliebene "Ossein" (bei Knochen) und/oder "Collagen" (bei Häuten) wird mehrere Wochen in Kalkwasser ( $\text{CaOH}$ ) gelegt. Durch diese ".Aescherung" werden die Amidgruppen hydrolysiert: Die langen Kettenmoleküle werden in kurze Stücke aufgespalten (Molgewichte um 300'000) die nun wasserlöslich werden. - Noch weiter aufgeschlossene Ketten führen zu Leimen.

#### Wirkung der Gelatine:

- Schutzkolloid gegen Aneinanderfällung der  $\text{AgX}$ -Kristalle bei der Fällung, sie hält die Kristalle fein verteilt in der Lösung.
- Bei der chem. Reifung steigern geringe Mengen (ppm) von Schwefel in der Gelatine die Schichtempfindlichkeit beträchtlich.
- Stabilisierung des latenten Bildes (Halogenakzeptor bei der Belichtung).
- Erleichtert die Diffusion von wässrigen Lösungen (gute Quellmöglichkeit), zum Beispiel bei der Entwicklung.
- In Einzelfällen spektrale Sensibilisierung für grössere Wellenlängen.
- Schutz der unbelichteten Kristalle gegen Entwicklung.

#### 3.3. Silbernitrat:

Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen, ist in der SW-Photographie das Silbernitrat der wichtigste Ausgangsstoff der photographischen Emulsion. Die jährlich umgesetzte Menge beträgt weltweit einige tausend Tonnen (ca. 35% des Weltsilberverbrauchs) mit einem Gesamtwert von ungefähr einer Milliarde Franken. Weltweit wird (bei Farbprozessen) ca. 70% des Silbers durch Recycling wiedergewonnen.

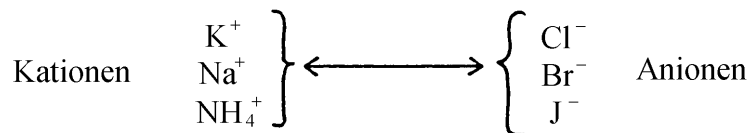
Silbernitrat in handelsüblicher Form enthält häufig Fremdionen wie  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Sb}^{++}$ , die als "Elektronenfresser" die Schicht unempfindlich machen. Darum wird das Silbernitrat vor Gebrauch drei- bis viermal umkristallisiert.

### Anteil am Weltverbrauch von Silber:

1. Fotoindustrie: 35%
2. Elektrizität und Elektronik: 20%
3. Münzen und Schmuck: 20%
4. Löt- und Schweißtechnik: 16%
5. Galvano-Technik: 5%
6. Uebrige: 4%

### 3.4. Halogensalze:

Von den Salzen der drei gebräuchlichen Halogenwasserstoffsäuren HCl, HBr und HI (HF ist nicht geeignet, weil AgF wasserlöslich ist) werden fast ausschliesslich die Alkali- und Ammoniumsalze verwendet. Am häufigsten werden NaCl,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , KBr,  $(\text{NH}_4)\text{Br}$  und KI für Emulsionszwecke gebraucht:





## 4. Eigenschaften der Silberhalogenidkristalle:

### 4.1. Physikalische Eigenschaften:

a)

Stoff	Farbe	Gitterstruktur	Löslichkeitsprodukt (25°C)	löslich in 100g H <sub>2</sub> O	Grenzabs.
AgCl	weiss	kubisch	$1,76 \times 10^{-10}$	$8,9 \times 10^{-5}$	420nm
AgBr	gelblich	kubisch	$5,32 \times 10^{-13}$	$8,4 \times 10^{-6}$	450nm
AgJ	stark gelb	hexagonal	$8,49 \times 10^{-17}$	$3,0 \times 10^{-7}$	
AgBr + AgJ	gelblich	kubisch			520nm

Gitterformen: AgCl, AgBr : NaCl-Gitter

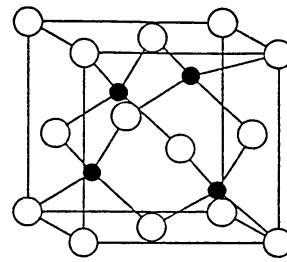
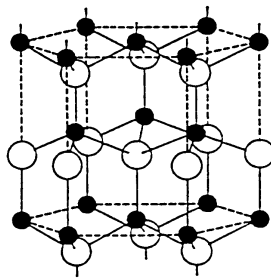
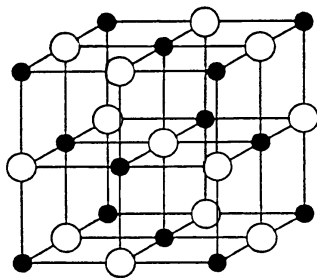
AgJ : Wurtzit-Gitter

Ag (Metall): Zinkblende-Gitter

NaCl - Gitter

Wurtzit - Gitter

Zinkblende - Gitter



● Silberion    ○ Halogenion

b) Silberhalogenide sind mechanisch sehr weiche Stoffe

c) Ionenradien: Br<sup>-</sup>  $1,95 \times 10^{-10}$  m

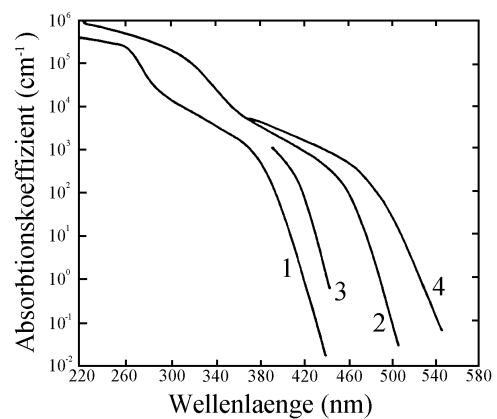
Ag<sup>+</sup>  $1,26 \times 10^{-10}$  m

$$\frac{1,95 \times 10^{-10} \text{ m} + 1,26 \times 10^{-10} \text{ m}}{2} \times 2 = 3,21 \times 10^{-10} \text{ m} \times 2 = 6,42 \times 10^{-10} \text{ m}$$

AgBr effektiv  $5,79 \times 10^{-10}$  m

d) Langwellige Grenz-Absorption (bei 20°C)

1. AgCl
2. AgBr
3. AgCl mit 10 mol% AgBr
4. AgBr mit 3 mol% AgJ

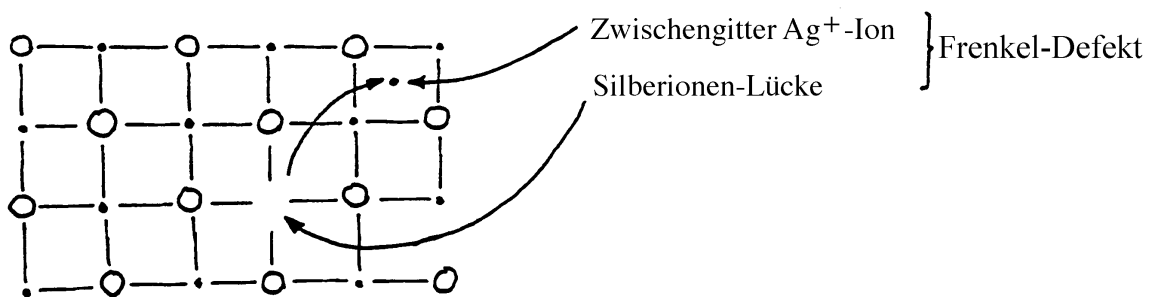


Grössere AgJ-Anteile vermindern die Empfindlichkeit.

Reines AgJ kommt in der aktuellen Photographie nicht vor, weil das Redoxpotential üblicher Entwickler für die Reduktion nicht ausreicht (siehe Entwicklung).

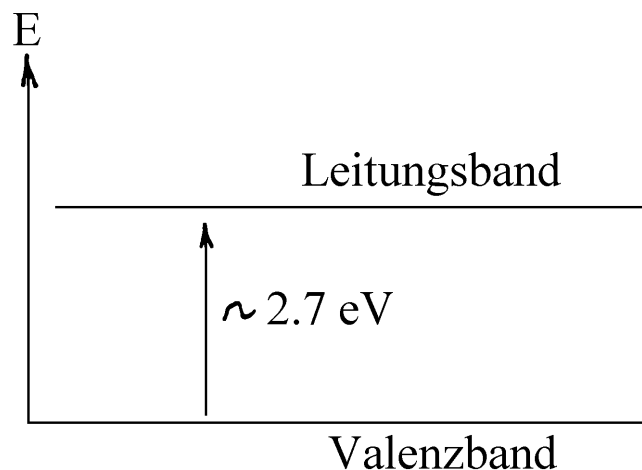
#### 4.2. Ionenleitfähigkeit:

Bei  $-193^{\circ}\text{C}$  (T der flüssigen Luft) ist die elektrische Leitfähigkeit von AgBr gleich Null. Bei **Raumtemperatur** besitzt AgBr im Dunkeln eine **sehr geringe** Leitfähigkeit. Es sind freie  $\text{Ag}^{+}$ -Ionen auf Zwischengitterplätzen (sogenannte **Frenkeldefehlstellen**), welche den Strom leiten. Diese Dunkelleitfähigkeit ist stark temperaturabhängig. Obschon in AgX-Einkristallen Frenkeldefekte kaum auszumachen sind, gibt es in photographischen Emulsionen deren 100 – 1000 pro Emulsionskristall.



#### 4.3. Photoleitfähigkeit (= Elektronenleitfähigkeit):

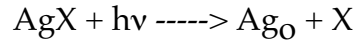
Im Gegensatz zu der Ionenleitfähigkeit ist die Photoleitfähigkeit **unabhängig** von der Temperatur. Gleich wie beim metallischen Körper leiten Elektronen den Strom. Diese Elektronen erhalten durch **Lichtquanten** (nicht durch thermische Quellen) die nötige Energie, um vom Valenzband in das (leere) Leitungsband zu treten. Der "Isolator" Silberhalogenid wird bei der Belichtung wegen der **Freisetzung von Elektronen** zum "Leiter". An diesem Sachverhalt erkennt man seine **Halbleiter-eigenschaft**.



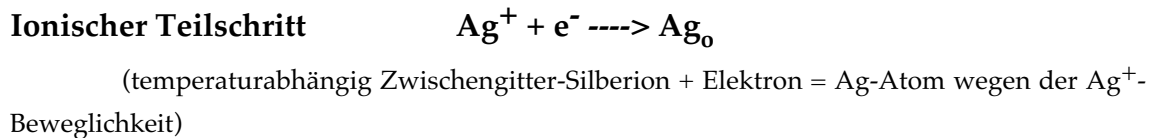
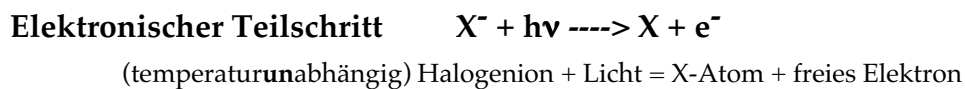
Die Belichtung entspricht demzufolge einer Absorption von Lichtquanten. Die Energieübertragung bzw. das Freisetzen von Elektronen ist eine **photochemische** Reaktion.

#### 4.4. Photolyse, Auskopierschwärzung, direkte Schwärzung, latentes Bild:

Schulze's und Daguerre's Versuche zeigten, dass die Silbersalze bei **starker** Lichteinwirkung dunkel werden. Diese Schwärzung ist auf das freiwerdende Silber zurückzuführen. Der gleiche Prozess läuft schon bei sehr geringen Belichtungen ab, obschon man dann von Auge am Silberhalogenid keine Veränderung wahrnehmen kann:



Die **Entstehung des latenten Bildes** lässt sich also in der atomistischen Betrachtungsweise folgendermassen beschreiben:



In der obigen Betrachtung ist ein einziges Silberatom entstanden. Es braucht aber mindestens **4 Silberatome** (= 4  $\text{Ag}_0$ ) am gleichen Ort im Halogensilberkristall (Cluster von mindestens 4 Silberatomen), damit ein **latenter Bildkeim** entstehen kann, der in der Lage ist die Entwicklung zu **katalysieren**.

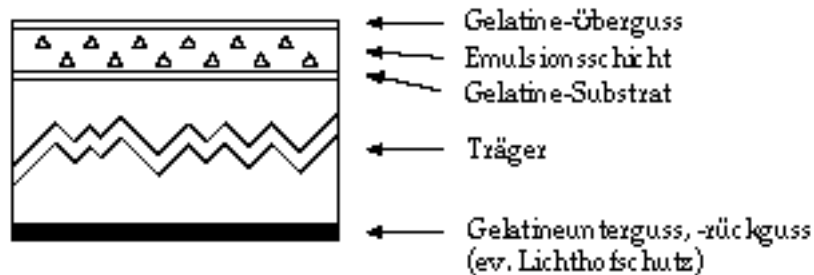
## 5. Die photographische Schicht:

In der Photographie hat der Begriff "Schicht" eine doppelte Bedeutung:

1. Schicht als Emulsion und Träger
2. Schicht nur als Emulsion (= lichtempfindliche Schicht)

### 5.1. Schicht als Emulsion und Träger bei photographischen Filmen:

Generell ist ein normaler schwarz-weiiss- Film folgendermassen aufgebaut (Die Betrachtung erfolgt von der Schichtoberseite nach unten):



#### Ueberguss

Diese dünne Schicht aus reiner Gelatine dient zum Schutz der Emulsion, da mechanisch verletzte Silberhalogenidkristalle spontan entwickelbar sind.

#### Emulsionsschicht

Die Emulsion besteht aus Gelatine mit eingelagerten AgX-Kristallen. Die photographischen Eigenschaften des Films hängen erheblich von der Schichtdicke ab. Deshalb muss ein gleichmässiger Beguss gesichert sein. Meist werden mehrere Emulsionsschichten übereinander gegossen, um filmspezifisch ideale Materialeigenschaften (Schwärzungskurven!) zu erhalten.

#### Gelatine-Substrat

Diese dünne Schicht aus reiner Gelatine ermöglicht die Haftung zwischen Trägeroberfläche und Emulsion.

#### Träger

Heute werden folgende Stoffe als Trägermaterial verwendet:

- Cellulosetriacetat
- Polyester
- Papier oder PE-beschichtetes Papier
- (Glas)

## Gelatineunter-, -rückguss

Diese gefärbten Gelatineschichten haben zur Aufgabe, die durch die Emulsionsschicht hervorgerufene Rollneigung zu kompensieren (NC-Schicht = non curling). Sie dienen auch als Blitz- und Lichthofschutz. Blitzschutzschichten setzen den Oberflächenwiderstand der Filme herab und verhindern dadurch statische Aufladungen beim Filmtransport und die damit verbundenen Entladungserscheinungen ("verblitzen"). Die Lichthofschutzschicht (Anti-Haloschicht) absorbiert das gestreute, durch den Träger durchdringende Licht und verhindert die Entstehung eines Reflexionslichthofes. Damit keine Totalreflexion entsteht, muss der Brechungsindex des Trägermaterials gleich sein wie der Brechungsindex des Rückgusses.

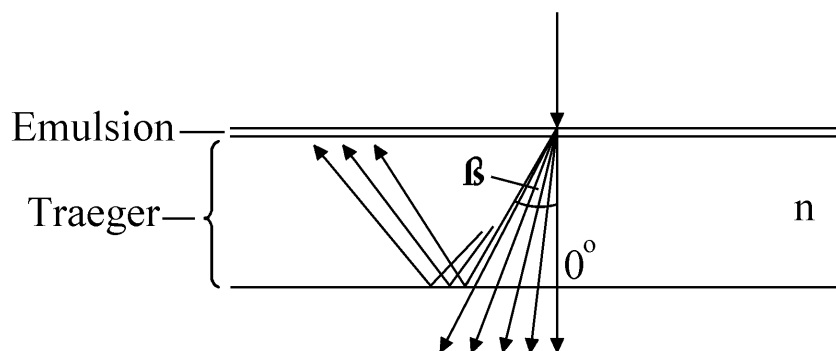
**Für die Totalreflexion gilt:**

$$\sin B = 1/n$$

n = Brechungsindex des Mediums

(Bsp. bei n = 1,5 = 42°)

B = Grenzwinkel der Totalreflexion



## 5.2. Verschiedene Schichttypen:

### Kleinbildfilm

Der Filmträger selbst wird grau eingefärbt und wirkt damit als Lichthofschutz. Diese Farbe verschwindet während der Entwicklung nicht. (s.u.)

### **Berufskinofilm**

Es gibt 35 mm Kameras, die es erlauben bei Verwendung von schwarz-weiss-Filmen die Scharfstellung des Bildes direkt auf den Film vorzunehmen. In diesem Falle darf der Lichthofschutz nicht dunkel eingefärbt sein.

### **Röntgenfilm**

Diese höchstempfindliche Schicht mit grossen Kristallen (Korndurchmesser 10  $\mu\text{m}$ ) und geringer Maximalschwärzung ist zweiseitig begossen. Während der Bestrahlung ist er zwischen "Verstärkerfolien" (Lumineszenz-Schirmen wie z.B.  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4\text{Ba(CN)}$ ,  $\text{Pt(CN)}$ ,  $\text{ZnCdS}$ ,  $\text{ZnSiO}_4$  eingebettet. Diese Lumineszenzschirme haben die Eigenschaft, absorbierte Röntgenstrahlung in kurzwelliges (meist blaues oder grünes) Licht zu verwandeln. Röntgenfilme sind meist blauempfindlich heute aber zum Teil auch orthochromatisch sensibilisiert.

### **Baryt-Papier (S/W-Papier)**

Der Name "Baryt-Papier" kommt von der Bariumsulfat-Schicht ( $\text{BaSO}_4$ ) zwischen Emulsion und Papier-Träger. Dieses herkömmliche S/W-Papier wird heute noch für künstlerische und für Archivzwecke verwendet.

### **RC-/PE-Papier**

RC-(Resin Coated)- bzw. PE-(Poly-Aethylen)- Papier wird heute als Unterlage für alle Farb- und für 90% aller S/W-Vergrösserungen verwendet. Der Papierfilz ist zwischen zwei PE-Schichteneingebettet. Die eine davon, die Titanoxid  $\text{TiO}_2$  enthält, liegt zwischen Emulsion und Papierträger, die andere PE-Schicht auf der Rückseite des Papierfilzes (dort kein  $\text{TiO}_2$ ).

#### **Vorteile gegenüber dem Barytpapier:**

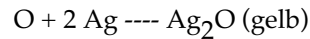
- keine Wasseraufnahme im Träger (Papierfilz)
- geringe Verschleppung der Chemie
- kurze Wässerung und Trocknung
- keine Hochglanzprobleme

#### **Nachteile:**

Waren anfänglich beim schwarz-weiss Papier aufgetreten. Dort kann die folgende Reaktion ablaufen: Titanoxid wirkt als Halbleiter und gibt bei starker Lichteinwirkung atomaren Sauerstoff

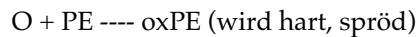
ab!

- Sauerstoff verbindet sich mit Silber zu  $\text{Ag}_2\text{O}_X$ :



Diese Reaktion hat eine Vergilbung des Bildes zur Folge, zudem ist  $\text{Ag}_2\text{O}$  wasserlöslich.

- Sauerstoff oxidiert das Polyäthylen:



Der Ausdehnungskoeffizient des mit Sauerstoffvernetzten Kunststoffs unterscheidet sich von demjenigen der Gelatine, was bei grossen Temperaturunterschieden zur Schuppenbildung und Ablösung der Emulsion führen kann.

Die Haltbarkeit des Bildes ist also von Temperatur, Feuchtigkeit und Lichteinwirkung abhängig. Heute wird der Papierfilm mit Reduktionsmitteln versetzt, um die Haltbarkeit entsprechend zu vergrössern.

### 5.3. Aufbau der lichtempfindlichen Schicht (Emulsion):

<b>Gewichtsverhältnis</b>	Das Verhältnis $\text{AgX}$ : Gelatine variiert von 0,6 (bei normalen Emulsionen) bis zu 1,1 (bei Lithemulsionen).
<b>Schichtdicke</b>	Bei S/W-Filmen: 4-15 $\mu\text{m}$ (20-40 Kornlagen) Bei Farbfilmen: 9-30 $\mu\text{m}$ (12-18 Emulsions-schichten)
<b>Haftsubstrat, Überguss</b>	Gelatineschichtdicke 0,5 bis 1 $\mu\text{m}$ (Film) resp. 1 - 3 $\mu\text{m}$ (Papier)
<b>Silbergehalt</b>	2-5 $\text{g}/\text{m}^2$ (= 3,6 - 9g $\text{AgBr}$ oder 2,5 - 6,4g $\text{AgCl}$ )
<b>Kristalldurchmesser</b>	Röntgensichten: 0,8 - 1 $\mu\text{m}$ Halbtonfilme : 0,5 - 0,7 $\mu\text{m}$ Lithfilme : 0,2 - 0,3 $\mu\text{m}$ Hellraumfilme : 0,02 - 0,03 $\mu\text{m}$

## Einzelkristall

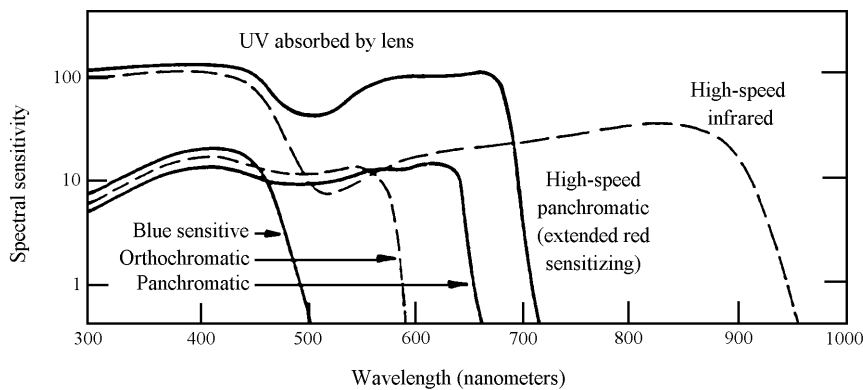
107 bis 109 Ionenpaare

Mittlerer Korndurchmesser: 1  $\mu\text{m}$

Dicke : 0,2  $\mu\text{m}$

## Spektrale Sensibilisierung

ca. 1/3 der Kornoberfläche ist mit Farbstoffen bedeckt, was ungefähr 20 -100 mg Farbstoff pro Mol Ag+Hal- entspricht. Farbstoffe, welche die an sich blauempfindlichen Silberhalogenid-kristalle für den Grünbereich sensibilisieren nennt man **ortho-**, solche, welche auch erlauben den langwelligen Bereich lichtempfindlich zu machen **panchromatische Sensibilisatoren**.

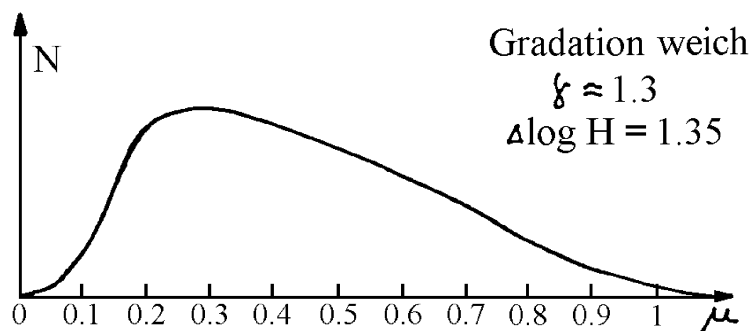
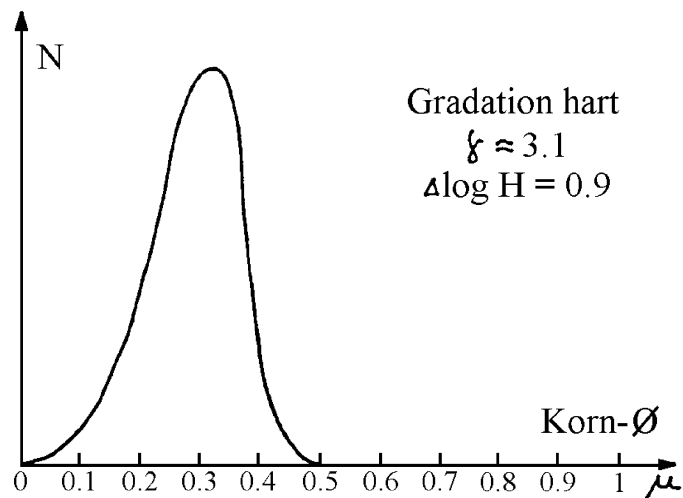


## Mono-/Polydispers

Die Bezeichnung Mono- oder Polydispers hängt von der Korngrößenverteilung ab. Monodisperse Emulsionen besitzen praktisch nur eine Größenklasse von Silberhalogenid-kristallen, polydisperse hingegen haben eine grosse Korngrößenverteilung.

Die Korngrösse von Silberhalogenid-Einzelkristallen wird heute durch elektrische Reduktion von Emulsions-Ausstrichpräparaten bestimmt, wobei man mittels aufgesetzter Sonden den Reduktionsstrom für jeden Einzelkristall misst. Die Zahl der umgesetzten Silberionen entspricht der Anzahl der nötigen Elektronen für die Reduktion.





## 6. Die photographische Entwicklung:

Der Begriff "Entwicklung" hat in der photographischen Sprache zwei Bedeutungen:

a) Sammelbegriff für den Verarbeitungsprozess allgemein

1. Entwicklung
2. Unterbrechungsbad
3. Fixierbad
4. Wässerung
5. Trocknung

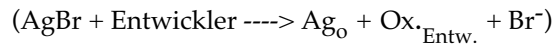
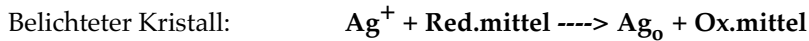
b) Nur der erste Teilschritt

### Die Entwicklung:

Die Entwicklung ist ein selektiver Reduktionsprozess von  $\text{Ag}^+$  zu  $\text{Ag}$  in Gegenwart von Gelatine. Das latente Bild wirkt als Katalysator, d.h. belichtete  $\text{AgX}$ -Kristalle werden schneller reduziert als unbelichtete (ca. Faktor 10'000 x).

Durch die Entwicklung wird die Lichteinwirkung um den Faktor 108 - 109 verstärkt!!

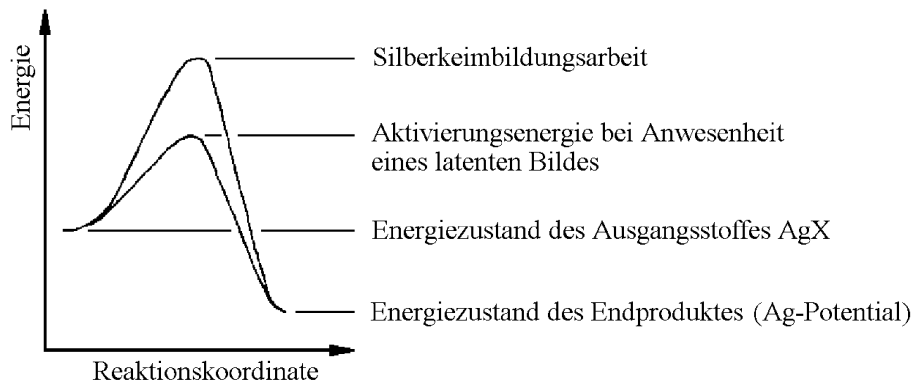
## Grundreaktion der Entwicklung:



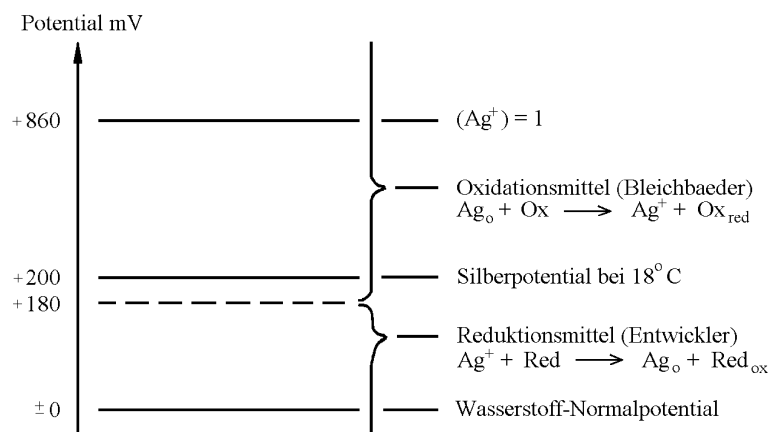
(Hemmstoff)

Damit eine Entwicklung überhaupt zu Stande kommt, müssen folgende Punkte erfüllt sein:

- Die **Energiebilanz** muss "positiv" sein, d.h. bei der Entwicklung wird Energie freigesetzt. Der Energiezustand des Ausgangsproduktes  $\text{Ag}+\text{X}$ - ist also höher als der Energiezustand des Endproduktes  $\text{Ag}$ . Die Energiebilanz bestimmt die Richtung einer Reaktion und deren Geschwindigkeit, bzw. ob sie überhaupt zu Stande kommt oder nicht.
- Die **Aktivierungsenergie** zur Silberkeimbildung muss vorhanden sein. Sie kann durch einen Katalysator vermindert werden. Das latente Bild hat bei der Entwicklung die Wirkung eines **Katalysators**.



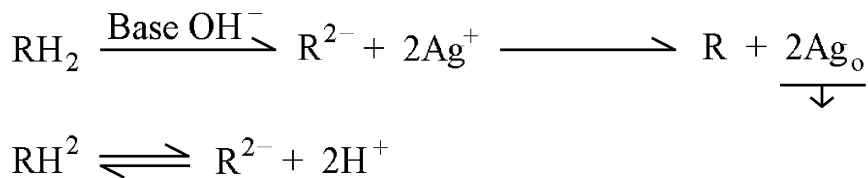
- Das **elektrische Potential** (Redoxpotential) des Entwicklers muss niedriger sein als + 180 mV (kleiner als das Silberpotential), sonst findet keine Reduktion, sondern eine Oxidation von  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$  statt.



Das Redoxpotential eines Entwicklers ist stark abhängig von:

- der **Silberionenkonzentration**  $[Ag^+]$ ; je höher die Konzentration von  $Ag^+$  im Kristall ist, umso grösser (negativer) wird das Redoxpotential und umso schneller geht die Entwicklung.
- der **Art des Silberhalogenids**; die Potentialdifferenz  $\Delta E$  Entwickler/AgX nimmt in folgendermassen ab:  $AgCl > AgBr > AgJ$ .
- dem **pH-Wert**; je höher der pH der Entwicklungslösung, umso grösser wird das Redoxpotential (+1 pH-Wert = -40mV).
- der **Temperatur**; der pH-Wert steigt bei höherer Temperatur (z.B. bei einer Temperaturänderung von 5° C auf 25° C steigt der pH-Wert um +1,5 Einheiten, was einer Redoxpotentialvergrößerung von ca. -60mV entspricht). Der Entwickler wird also aktiver.

Die heutzutage praktisch ausschliesslich verwendeten Entwickler sind organische Reduktionsmittel, die nach folgendem Mechanismus reagieren:



Das Redoxpotential ist in dieser Substanz vom pH abhängig. Je basischer desto negativer wird es (+1pH-Wert = -40mV), und desto aktiver wird der Entwickler.

**Entwicklerlösungen sind alkalisch!**

N.B. Es hat frühe Studien gegeben, Entwicklungen mit Metallsalzen durchzuführen, z.B.  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oder  $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ . Solche Entwickler mussten aus Stabilitätsgründen im stark sauren Milieu (keine unlöslichen Metalloxide) verwendet werden und sind **nicht** pH abhängig.

### 6.1. Chemische und physikalische Entwicklung:

Der Name ist rein historisch bedingt, es handelt sich natürlich in beiden Fällen um eine chemische Redoxreaktion.

Die beiden Entwicklungsarten unterscheiden sich durch die Herkunft des zu reduzierenden Silberions:

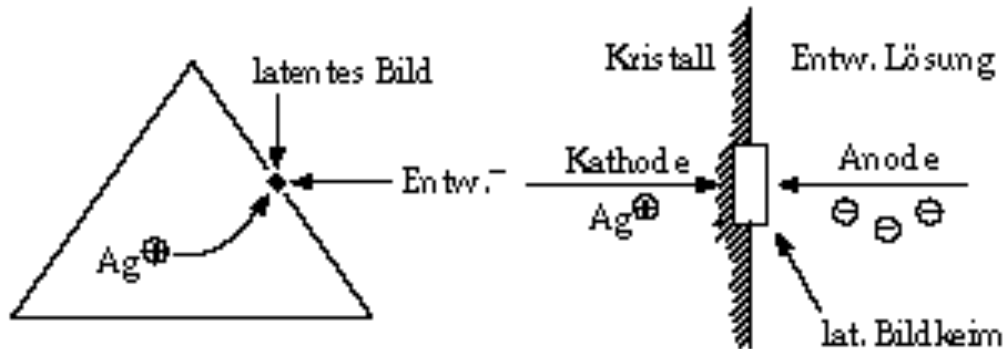
**Chemische Entwicklung :** Reduktion des  $Ag^+$  aus dem AgX-Kristall

**Physikalische Entwicklung:** Reduktion des  $Ag^+$  aus dem Entwickler

(d.h. der Entwickler enthält  $\text{Ag}^+$ -Ionen).

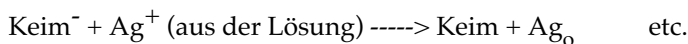
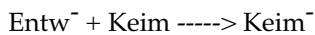
**a) Die chemische Entwicklung** ("Normalentwicklung" = "Total-Entwicklung"):

Die chemische Entwicklung erfolgt nach der Elektrodentheorie. Der  $\text{Ag}_0$ -Keim (latentes Bild) an der Kristalloberfläche wirkt als Elektrode. Aus der Entwicklerlösung werden Elektronen zugeführt und aus dem Kristall Silberionen. Alle Silberionen des Kristalls wandern in die Nähe des Entwicklungskeims und werden dort zwischen latentem Bild und  $\text{AgX}$ -Kristall zu Silber reduziert. Diese Akkumulation von Silber an der Oberfläche hat eine Formveränderung und Fadenbildung des entwickelten Korns zur Folge.



**b) Die physikalische Entwicklung:**

Ein physikalischer Entwickler unterscheidet sich von einem chemischen Entwickler durch die Tatsache, dass sich in der Entwicklerlösung freie Silberionen befinden. Bei der physikalischen Entwicklung werden die Silberionen aus der Lösung an das latente Bild abgeschieden (= Entwicklungskeim):



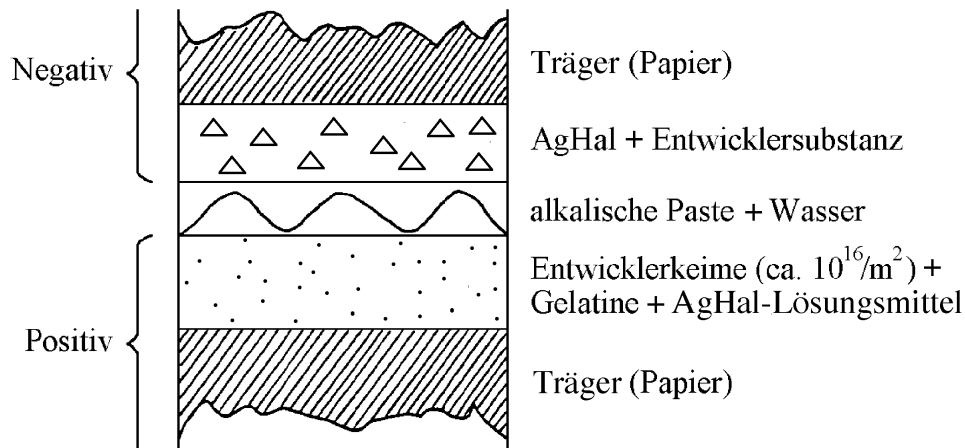
Dieser Vorgang wiederholt sich und man erhält ein kontinuierliches Wachstum der Teilchen. Die ursprüngliche Form bleibt erhalten.

Eine rein physikalische Entwicklung ist strenggenommen nur dann möglich, wenn Silberhalogenide durch die vorangehende Fixierung entfernt werden und nur die Silberaggregate des latenten Bildes in der Schicht zurückbleiben. An diese Keime lagern sich dann die Silberionen aus der Entwicklerlösung an. Mit diesem Verfahren lassen sich also irrtümlich zuerst fixierte und erst dann chemisch "entwickelte" Bilder noch retten. Die entwickelten Kristalle sind kugelförmig.

Die physikalisch entwickelten Bilder sind sehr feinkörnig. Diese Feinkörnigkeit wird bei den  $\text{AgX}$ -lösenden Feinkornentwicklern ausgenutzt. Diese haben chemische und physikalische Entwicklereigenschaften. Sie lösen Silberhalogenide aus dem Kristall und haben somit freie Silberionen zur Verfügung, die sich wiederum an den Entwicklerkeim anlagern können.

## 6.2. Das Polaroidverfahren (1947 Land):

Praktische Bedeutung hat die physikalische Entwicklung bei den Silberdiffusionsverfahren (Direkt-Positiv-Prozessen) wie z. B. Polaroid, Copy-proof, PMT-Verfahren (und früher: Copyrapid, Gevacopy, etc).



### Verarbeitung:

1. Die belichteten Teile des Negativs werden chemisch entwickelt.
2. Das AgHal-Lösungsmittel (z.B.  $Na_2S_2O_3$ ) diffundiert in die Negativschicht und löst die nichtreduzierten AgHal auf:  $Ag^+$  (Silberionen) werden frei.
3. Die Entwicklersubstanz diffundiert in die Positivschicht und lädt die Entwicklerkeime negativ auf.
4.  $Ag^+$  von 2. diffundieren in die Positivschicht und werden an den negativ geladenen Entwicklerkeimen entladen. Man erhält ein Positivbild in der Positivschicht.

## 6.3. Zusammensetzung eines Entwicklers:

Die Bestandteile eines chemischen Entwicklers sind:

- Wasser
- Entwicklersubstanz
- Alkali
- Oxidationsschutz
- Antischleiermittel

### Wasser

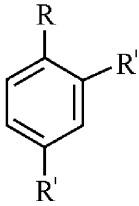
Filtriertes Trinkwasser genügt im allgemeinen (enthält  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_2$  und Festkörper wie Rost und Sand). Als Kalkbindemittel werden Phosphate (z.B. Calgon = Natriummetahexaphosphat) oder ein Komplexion (z.B. EDTA(Na) = Aethylendiamintetraacetat-

Natriumsalz) verwendet. Deionisiertes Wasser kann ohne Kalkbindemittel gebraucht werden.

**Entwicklersubstanz**

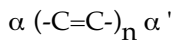
Eine Entwicklersubstanz ist ein Reduktionsmittel. Im Prinzip kann jede Substanz mit einem Redoxpotential von kleiner als +180mV verwendet werden. Grundsätzlich werden aber folgende Stoffe gebraucht:

**- Regel von Andresen-Lumiè re-Kendall:**



R oder R' wird in ortho(1,2)- oder para(3,4)-Stellung durch Gruppen -OH -NH<sub>2</sub>, -NHR' oder -NR substituiert. (Metaständige Radikale (1,3) ergeben keine Entwickler)

**- Erweiterte Regel von Kendall:**

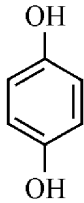


$\alpha$  und  $\alpha'$  sind -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR oder -NRR' Radikale.

n ist eine ganze Zahl oder Null.

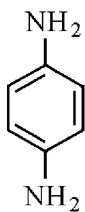
**Folgende Verbindungen werden heute am häufigsten als Entwicklersubstanzen verwendet:**

**- Hydrochinon (1880 Abney)**



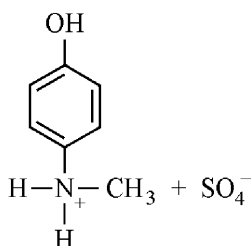
Arbeitet erst bei pH-Werten grösser als 10

**- Para-Phenylen-Diamin (1888 Anderson)**



Eine sehr feinkörnig arbeitende Entwicklersubstanz, die aber unscharfe Bilder (geringe Konturenschärfe) ergeben kann. Derivate vom p-Phenyldiamin werden in der chromogenen Farbphotographie verwendet.

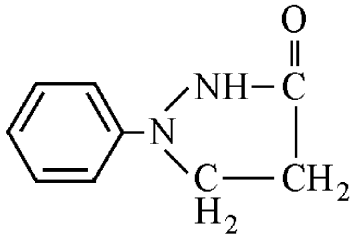
**- Monomethylparaamiophenolsulfat (1891 Bogich + Hauff)**



Wird meist nur in Verwendung mit Hydrochinon gebraucht, arbeitet allein bereits in einem pH-Bereich von kleiner als 7. Andere Bezeichnungen für diese Substanz

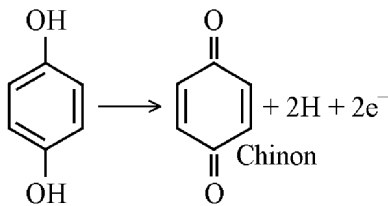
sind Metol (Agfa), Elon (Kodak) und Rhodol und viele mehr).

**- Phenidon (1-phenyl-3-pyrazolidon) (1940 Kendall)**



Heute meistens an Stelle des leicht toxischen Metols verwendet, da es stabilere Lösungen ergibt und in geringeren Mengen gebraucht wird. Phenidon hat zusammen mit Hydrochinon ebenfalls die superadditiven Eigenschaften wie das Metol.

**Entwicklungsvorgang:**

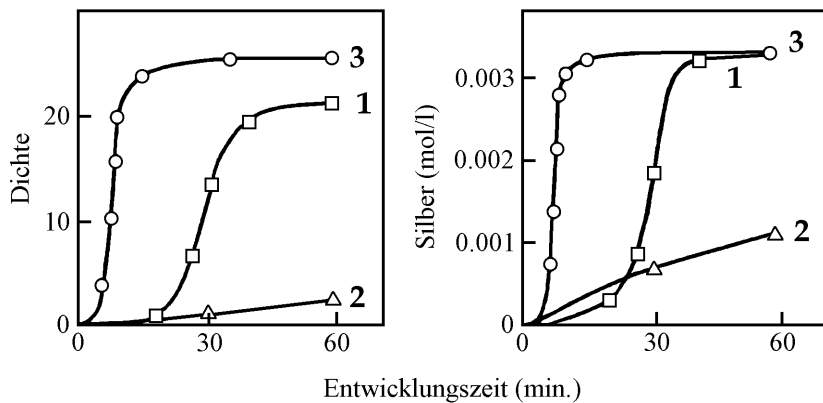


Pro Liter Entwickler benötigt man 0,5-5 g Entwicklersubstanz.

**Die Superadditivität der Entwicklung:**

In vielen Entwicklerrezepten findet man, dass nicht nur ein Reduktionsmittel, sondern deren zwei eingesetzt werden. So ist die Kombination von Hydrochinon und Metol und auch jene von Hydrochinon mit Phenidon recht häufig anzutreffen.

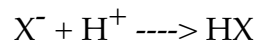
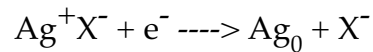
Durch die Kombination dieser Entwicklerstoffe erreicht man eine erhebliche Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit. Der Grund für dieses Verhalten dürfte darin liegen, dass Metol und Phenidon schneller entwickeln als das Hydrochinon. Bei Gegenwart und auf Kosten des Hydrochinons regenerieren sich diese Stoffe aber schnell.



Superaditivität der Entwicklung. Nuclei  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $2,8 \times 10^{-6} \mu\text{M}$ : (1) Hydrochinon 4.8mM; (2) Phenidon 0.6 mM; (3) Hydrochinon 4.8 mM + Phenidon 0.6 mM

## Alkali

Je höher der pH-Wert (je kleiner  $[H^+]$ ) einer Entwicklerlösung ist, umso leichter kann diese ihre Elektronen abgeben. Die Entwicklung wird damit beschleunigt. Am besten eignen sich Puffersysteme, welche die Eigenschaft haben, eine Lösung bei einem konstanten pH-Wert zu halten, denn mit zunehmender Entwicklung wird auch (Hal-Wasserstoff-Säure) frei, welche den pH-Wert senkt:



Die pH-Werte eines Entwicklers liegen zwischen 7,5 und 14.

Verwendet werden als Puffersysteme **Na- und K-Salze**.

- der Kohlensäure  $\rightarrow$  Karbonate
- der Phosphorsäure  $\rightarrow$  Phosphate
- der Borsäure  $\rightarrow$  Borate

**Bsp:** Soda ( $NaCO_3$ ), Pottasche ( $K_2CO_3$ ), Borax ( $Na_2B_4O_7 \times 10 H_2O$ ), "Kodalk" bzw. Na- metaborat ( $Na_2B_2O_4 \times 8 H_2O$ ), etc.

Reines Alkali wie **KOH** und **NaOH** werden ebenfalls verwendet. Sie sind zwar stark alkalisch (pH 14), aber nur kurz haltbar. Der pH sinkt rasch wegen der Aufnahme von  $CO_2$  aus der Luft.

Die übliche Menge von Alkali in Entwicklern liegt zwischen 20-100 g/l.

## Oxidationsschutz

Folgende Substanzen eignen sich als Oxidationsschutz:

- Natriumsulfit ( $Na_2SO_3$ )
- Kaliumsulfit ( $K_2SO_3$ )
- Kaliummetabisulfit ( $K_2S_2O_5$ )
- Ascorbinsäure ( $C_6H_8O_6$ )

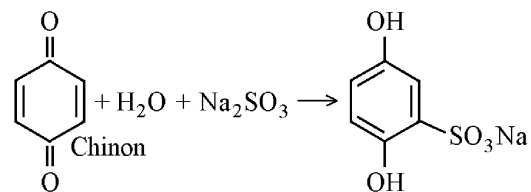


### Das Sulfit hat vier Aufgaben:

**a) Oxidationsschutz vor Luftoxidation:**

Ein rein basischer Entwickler allein oxidiert schnell mit dem Luftsauerstoff. In Gegenwart von Sulfit ist die Oxidation viel langsamer, ausserdem wird dabei Sulfit zu Sulfat aufoxidiert (reine Sulfitlösungen allein sind ebenfalls unbeständig gegen Luftoxidation. Es ist erst die Kombination Entwickler + Sulfit, die relativ stabil ist).

**b) Bildung von Sulfonsäurederivate mit dem Entwickleroxidationsprodukt.** Chinon (eine gelbliche Substanz) ist chemisch sehr reaktiv und kann mit sich selber reagieren. Dabei bildet sich farbige "Huminsäure", die sich als brauner Bodensatz bemerkbar macht. Das Sulfit reagiert mit dem Chinon zu einem farblosen Sulfonsäurederivat.



**c) Steigt die Sulfit-Konzentration in der Entwicklerlösung über 10%, dann wirkt das Sulfit wie ein **Ag<sup>+</sup>X<sup>-</sup> Lösungsmittel**, d.h. es entstehen freie Silberionen im Entwickler (physikalische-, Feinkornentwicklung).**

**d) Sulfit kann auch als Alkali wirken.**

### Antischleiermittel

Das Antischleiermittel dient als Hemmstoff oder Verzögerer zur Abnahme der Silberionen-Konzentration und verhindert damit die spontane Entwicklung von unbelichteten Kristallen.

Bsp.: - **KBr** (0,2-2 g/l)

- Benzotriazol (Antifog 1)

- p-Nitrobenzimidazol (Antifog 2)

Als zusätzliche Hilfsstoffe werden noch Antiquellmittel und eventuell Silber-

halogenidlösungsmittel beigefügt.

#### 6.4. Das Unterbrechungsbad:

Um die Entwicklungsreaktion zu stoppen, bringt man die Schichten in eine saure Lösung. Der pH-Sturz verhindert schlagartig jede Weiterentwicklung. Vor allem beim S/W-Prozess verzichtet man aus Nachlässigkeit oft auf Unterbrechungsbaden. Als Ersatz für das Stoppbad kann eine einfache Wässerung nicht helfen, wenn man reproduzierbare Ergebnisse anstrebt; das Wasserbad wird nämlich sofort zum verdünntem Entwickler. - Bringt man beispielsweise entwickelte Papiere ohne vorheriges Stoppbad in das Fixierbad, dann können ausserdem durch eine physikalische Entwicklung violett-braune Flecken entstehen, die nicht mehr löslich sind.

Als Stoppbad eignet sich eine 2%-ige Essigsäurelösung (20ml auf 1l H<sub>2</sub>O). Der pH-Wert liegt bei 5,8. Eine zu hohe Konzentration der Essigsäure führt zu CO<sub>2</sub>-Austritt aus der Gelatine. (Schäumen)

#### 6.5. Das Fixierbad:

Die fertig entwickelten Schichten enthalten an unbelichteten Stellen noch unverändertes Silberhalogenid und müssen erst gegenüber weiterer Lichteinwirkung stabilisiert werden. Dies geschieht durch Behandlung der Schicht mit

**Natriumthiosulfat** Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ("Hypo"): 200 g bzw. 1,25mol/l H<sub>2</sub>O

oder

**Ammoniumthiosulfat** NH<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schnellfixiersalz): 100 g bzw. 0,7mol/l H<sub>2</sub>O

Vorteile des Ammoniumthiosulfats:

- grössere Lebensdauer, bessere Ausnutzung
- doppelt so schnelle Klärzeit
- bessere Auswaschbarkeit
- kleinere Quantität (halbe Menge)
- keine zusätzliche Ansäuerung

Nachteile:

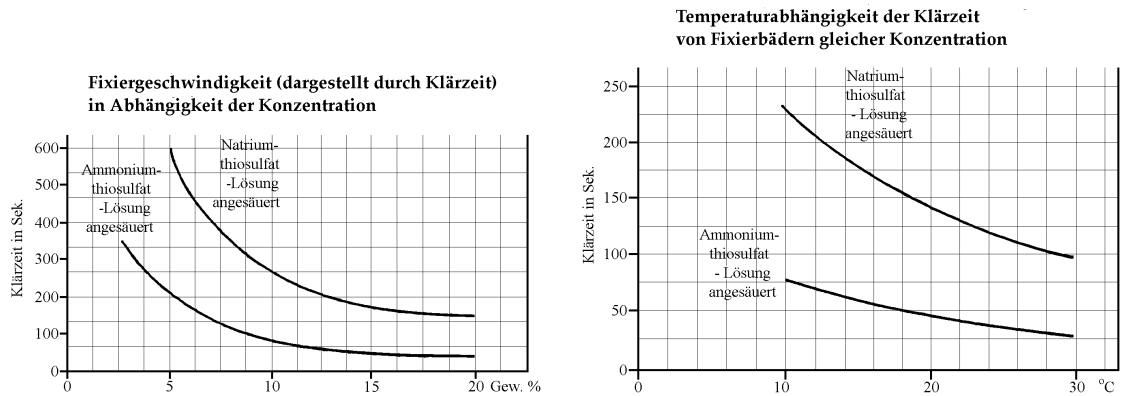
- vierfacher Preis des Natriumthiosulfats

**Angesäuert** wird das Fixierbad mit **Natriumbisulfit** NaHSO<sub>3</sub> (20g oder 0,2mol/l) oder **Kaliummetabisulfit** K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (20g oder 0,09mol/l). Es resultiert ein pH-Wert von 4,2 - 5.

Das Thiosulfat bildet mit den Silberhalogeniden zuerst unlösliche Komplexe der Form Na[Ag<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O und Na<sub>5</sub>[Ag<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] x 2H<sub>2</sub>O. Diese unlöslichen Komplexe haben den gleichen Brechungsindex wie Gelatine, der Film erscheint klar (Klärzeit). Anschliessend gehen sie in die lösliche Form Na<sub>3</sub>[Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] x 2H<sub>2</sub>O über. Deshalb beträgt die Fixierzeit immer die doppelte Klärzeit. Ein Fixierbad kann so lange benutzt werden, bis sich die Klärzeit eines

bekanntem Filmmaterial verdoppelt hat.

Die Fixierzeit hängt von verschiedenen Faktoren ab. Sie ist umso kürzer, je dünner die Schichten sind, je weniger Silberhalogenid sie enthalten und je intensiver sie im Bad bewegt werden. Temperaturerhöhungen wirken beschleunigend. Bromid-Schichten klären langsamer als Chlorid-Schichten.

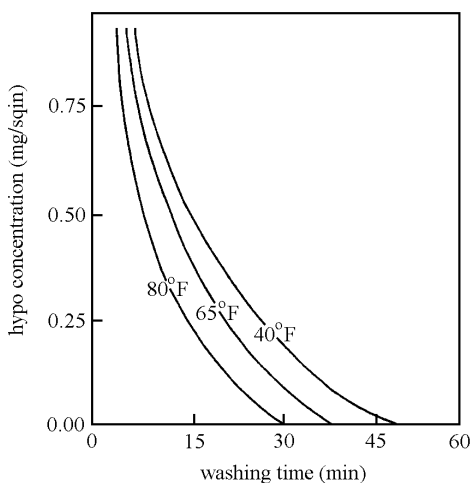


## 6.6. Die Wässerung:

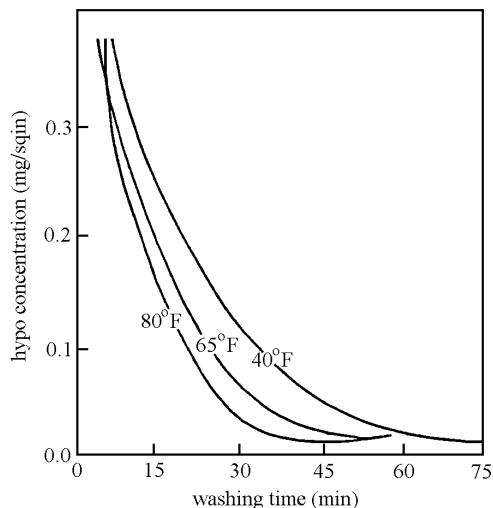
Für die Haltbarkeit der photographischen Materialien ist eine gute Wässerung nach dem Fixieren unerlässlich. Sie wäscht Chemikalien aus der Gelatine und dem Papierfilz. Je länger eine Aufnahme aufbewahrt werden soll, umso tiefer muss der Rest-Thiosulfatgehalt werden. Die Wässerung wird durch ein 2%-iges Natriumsulfit- (Soda-) Zwischenbad verkürzt. Das Sulfit-Ion wirkt als effizienter Ionenaustauscher. Das Waschwasser muss eine gewisse Härte aufweisen. Mit destilliertem Wasser kann man keine korrekte Wässerung durchführen.

Erwärmtes Wasser beschleunigt die Wässerung, allerdings sollte die Temperatur 30° C nicht überschreiten. Ebenfalls sind Temperaturschwankungen die grösser sind als +/- 5° C (gegenüber der "Vor"-Lösung) zu vermeiden, da sonst "Runzelkorn" auftreten kann. Das heutige Filmmaterial ist jedoch ausserordentlich resistent gegen Runzelkornbildung.

Eine ungenügende Wässerung kann die Haltbarkeit der photographischen Filme und Bilder in dem Sinne beeinträchtigen, indem das Natriumthiosulfat ein Schwefelatom abspaltet und so nach wenigen Tagen in schweflige Säure oder Schwefelsäure zerfällt. Diese Säuren können die Zerstörung des Films zur Folge haben. Die zulässige Rest-Thiosulfatmenge beträgt  $0,8 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$  bei Filmmaterialien.



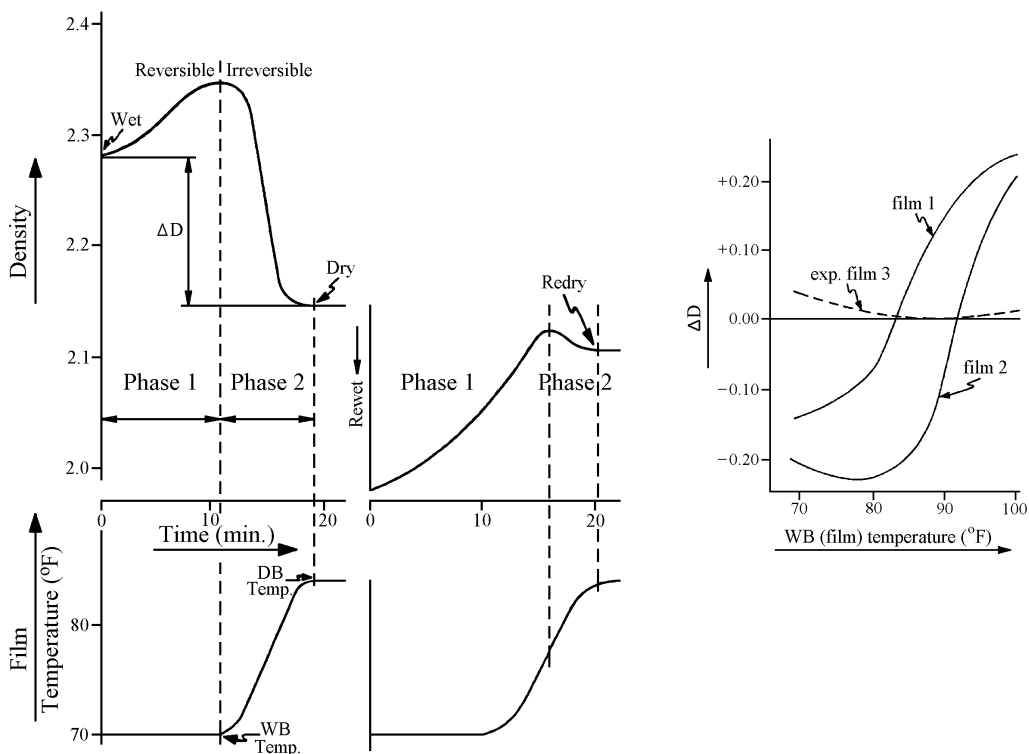
Relation of residual hypo concentration in film to washing time at various temperatures



Relation of residual hypo concentration in paper prints to washing time at various temperatures

### 6.7. Trocknen:

Filme und Papiere sollten in einem staubfreien Raum getrocknet werden. Hohe Temperaturen (30° -40° C) bringen oft eine Zunahme der im Nasszustand gemessenen Schwärzung. Tiefe Temperaturen (Raumtemperatur) bewirken das Gegenteil. Damit sich beim Trocknen auf dem Film keine Wasserflecken bilden, behandelt man ihn nach dem Wässern mit einem Netzmittelbad.



Legende zur Abbildung Seite 35 rechts:

ΔD als Funktion der Trocknungstemperatur. Nass-Schwärzung 2.0. Filme 1 und 2 mit Gelatine, Film 3 = keine Gelatine.

Die Schwärzung eines zum zweiten Mal gewässerten Films ist tiefer als der vorherige Wert.

## **Ansatz von Lösungen:**

Praktische Hinweise:

- keine Metallgefäße (ausser rostfreiem Stahl), sondern Glas oder Kunststoff.
  - nicht in der Dunkelkammer ansetzen, da unerwünschte Schwebeteilchen in der Luft bleiben (Thiosulfatpest)
  - Ansatztemperatur: S/W kleiner als 50° C; Farbe kleiner als 35° C
  - Reihenfolge der Auflösung der Chemikalien beachten
  - Genauigkeit allgemein bei +/- 5% der Sollmenge
  - keine Luft in den Entwickler einrühren
  - im Dunkeln unter Luftabschluss aufbewahren (braune Glasflaschen)
  - nach der Verarbeitung: Gefäße, Dosen, Flaschen gut ausspülen.
- Eingetrocknetes Fixierbad gibt kaum mehr zu entfernende Kristallniederschläge.

## 7. Schwärzungsmessung bei Durchsichts- und Aufsichtsmaterialien (Densitometrie):

In der Densitometrie will man die Absorption von Licht an irgend welchen Stoffen messen.

Man unterscheidet dabei zwei Arten von Messgut, nämlich Stoffe, die einen Teil des auffallenden Lichtes durch sich hindurchdringen lassen = **transparente Materialien** wie Glas, Luft, photographische Filme usw. und solche, die für Licht undurchlässig sind d.h. **Aufsichtsmaterialien** wie Stein, Metall, photographische Papiere usw. **In beiden Fällen** wird ein Teil des auftreffenden Lichtes von den Stoffen **absorbiert** und der andere Anteil entweder durchgelassen (bei transparenten Medien) oder reflektiert (bei opaken Medien). Man spricht deshalb von den Messarten: **Durchsichtsmessung und Aufsichtsmessung**. In jedem Falle wird der eintreffende Lichtstrom  $I_o$  abgeschwächt:

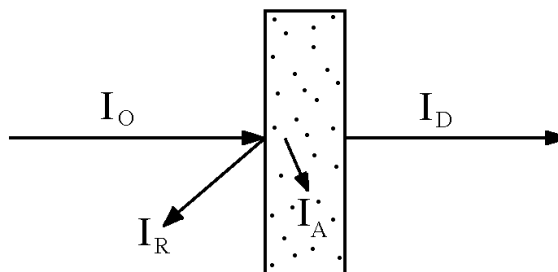
$I_o$  = einfallender Lichtstrom

$I_R$  = reflektierter Lichtstrom

$I_A$  = absorbierter Lichtstrom

$I_D$  = durchgelassener Lichtstrom

$$I_o = I_R + I_A + I_D$$



Als Messgrößen treten in der Densitometrie drei Masszahlen auf, die abhängig sind vom Verhältnis des einfallenden Lichtstroms  $I_o$  zum durchgelassenen-, oder reflektierten-Lichtstrom  $I_{D,R}$ , nämlich Transparenz (resp. Reflexion), Opazität und optische Dichte (oder Schwärzung):

### 1a. Transparenz T

(Transmissionsgrad  $\tau$ )

$$T = \frac{I_D}{I_o} \quad 0 \leq T \leq 1$$

### 1b. Reflexion R

(Reflexionsgrad  $\rho$ )

$$R = \frac{I_R}{I_o} \quad 0 \leq R \leq 1$$

### 2. Opazität O (=Filterfaktor)

$$O = \frac{I_o}{I_{D,R}} \quad 1 \leq O \leq \infty$$

### 3. Schwärzung S (bei Silberfilmen) Optische Dichte D (bei Farbfilmen)

$$D, S = \log \frac{I_o}{I_{D,R}} \quad 0 \leq D, S \leq \infty$$

Die **optische Dichte/Schwärzung** ist also das logarithmische Mass für die Abschwächung eines einfallenden Lichtstromes infolge Absorption durch das betreffende Material.

**Zusammenfassung:**

$$\text{Transparenz } T = \frac{I_D}{I_o} = \frac{1}{\text{Opazität}} = 10^{-D}$$

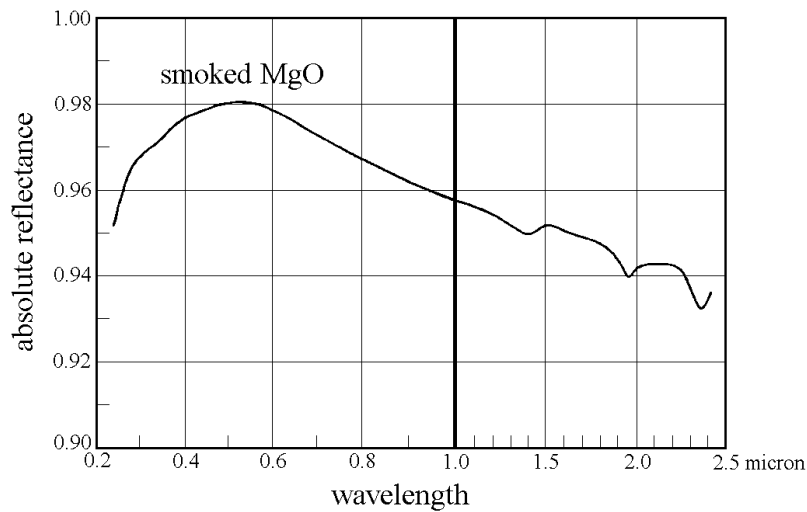
$$\text{Opazität } O = \frac{I_o}{I_D} = \frac{1}{\text{Transparenz}} = 10^D$$

$$\text{Opt. Dichte } D = \log \frac{I_o}{I_D} = \log \text{Opazität} = \log \frac{1}{\text{Transparenz}} = -\log T$$

Für die Dichtemessung von Durchsichts- und Aufsichtsmaterialien stehen spezielle Geräte - sogenannte **Densitometer** - zur Verfügung, die aus dem Verhältnis von einfallendem zu durchgelassenem bzw. reflektiertem Lichtstrom direkt logarithmische Dichtewerte ermitteln. Dabei gibt es zwischen der Aufsichts- und Durchsichtsmessung folgende entscheidenden Unterschiede:

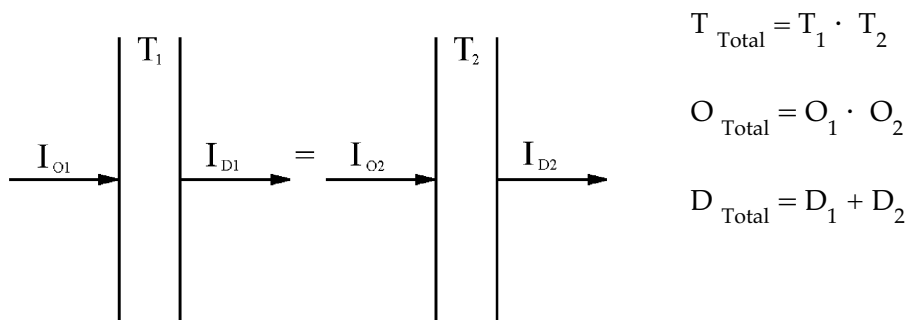
	<b>Aufsichtsmessung</b>	<b>Durchsichtsmessung</b>
<b>Abnullen</b>	Der <b>Bezugsnullpunkt</b> gilt eine weisse, unabhängig von der Wellenlänge stark streuende aus Magnesiumoxid (MgO). Wenn der IR-Bereich wichtig ist, wird BaSO <sub>4</sub> (Bariumsulfat) als Referenz verwendet	Das Abnullen geschieht <b>ohne Filter</b> im Strahlengang
<b>Strahlengang</b>	Zweifacher Durchtritt des Lichtstroms durch das Material	Einfacher Durchtritt durch das Material
<b>Maximaldichte</b>	Abhängig von der Oberflächengüte	Abhängig von der Masse des Silbers
<b>Messwerte</b>	Gemessen wird die Reflexion R	Gemessen wird die Transparenz T

Reflexion einer Magnesiumoxidoberfläche bei Einstrahlung von Licht verschiedener Wellenlänge (1 micron = 1/1000 mm = 1000 nm).



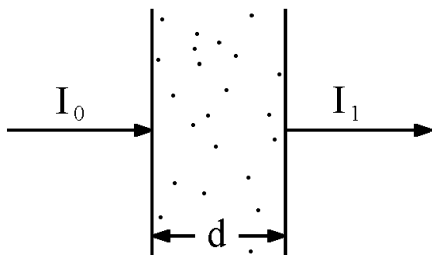
### Kombination von absorbierenden Durchsichtsmaterialien

Werden verschiedene Durchsichtsmaterialien hintereinandergebracht (zB: mehrere schwarz/weiss-Filme übereinander gelegt, oder mehrere Filter vor ein Objektiv gebracht), so berechnet sich der Dichtewert des Gesamtsystems folgendermassen:



Die Gesamtschwärzung ist also die **Summe** der Einzelschwärzungen.

Das Arbeiten mit optischen Dichten hat noch eine weitere Begründung:



Die optische Dichte ist proportional der Schichtdicke:  $D = k \cdot d$  ( $k = \text{Konstante}$ ) und ausserdem proportional der Konzentration  $c$  des absorbierenden Stoffes:

$D = \epsilon \cdot c \cdot d$  Beer-Lambert'sche Beziehung  
 $\epsilon = \text{Extinktionskoeffizient (Materialkonstante)}$

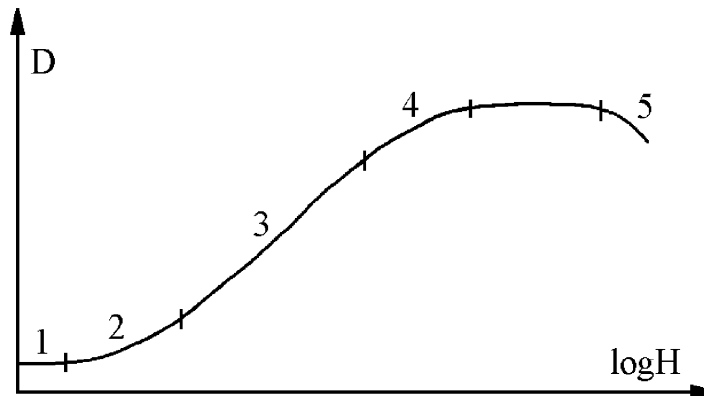


## 8. Die Schwärzungskurve:

### 8.1. Bedeutung und Definition:

Die Schwärzungskurve (auch Dichtekurve, Charakteristische Kurve oder H + D Kurve (nach Hurter und Driffield) genannt), stellt den Zusammenhang zwischen der Belichtung und der daraus resultierenden optischen Dichte/Schwärzung auf einem bestimmten photographischen Material graphisch dar:

Allgemeines Verhalten einer photographischen Negativschicht:



Auf der Schwärzungskurve werden die folgenden Abschnitte definiert:

- 1 Schleierdichte
- 2 Kurvenfuss
- 3 Geradliniger Teil
- 4 Schulter
- 5 Abbau (Solarisation)

Die Belichtungsachse (Abszisse) wird **logarithmisch** aufgezeichnet. Dies hat folgende Gründe:

- Durch die logarithmische Darstellungsform wird ein grosser Belichtungsbereich erfassbar
- Auf der Belichtungsachse haben wir dadurch das gleiche Mass wie auf der Ordinate ( $S = \log O$ )
- Wenn dem Auge Lichtreize in einer geometrisch (resp. logarithmisch gleichmässig) steigenden Reihe vorgestellt wird, dann empfindet es diese Abstufung als gleichabständig.

**Masszahlen der Belichtungsachse:**

- Meistens wird die Belichtung in  $\text{lux} \cdot \text{s}$  angegeben, wodurch sie als photometrische Grösse, und damit als  $V_\lambda$ -abhängig (vom Auge abhängig) definiert ist
- Betrachtet man jedoch Strahlung ausserhalb des sichtbaren Bereiches von 400 - 700 nm, so werden strahlungsphysikalische Grössen nötig, weil die photometrischen Werte Null sind:

Zum Beispiel:  $Ws / m^2$   
 $cal / m^2$   
 $erg / m^2$   
 $eV / cm^2$

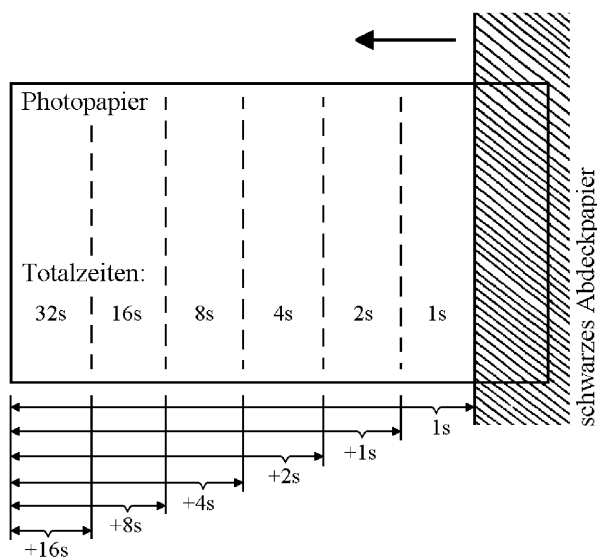
- Bei Kameraaufnahmen (dort ist die Belichtungszeit  $t$  an jeder Bildstelle gleich gross) wird die Belichtungsachse als  $\log L$  (Leuchtdichte der Szene) oder  $\log E$  definiert.
- Bei Laboruntersuchungen wird die Schwärzung des mitbelichteten Keils gegen-läufig zur Belichtungsachse aufgetragen.

## 8.2. Aufnahme der Schwärzungskurve:

### a) Die Zeit-Schwärzungskurve:

$E = \text{const.}, t = \text{variabel}$

Das Material wird zum Beispiel streifenförmig mit verschiedenen Zeiten belichtet, ohne dass die Beleuchtungsstärke sich dabei ändert (Herstellung von Probestreifen beim Vergrösserungsprozess):

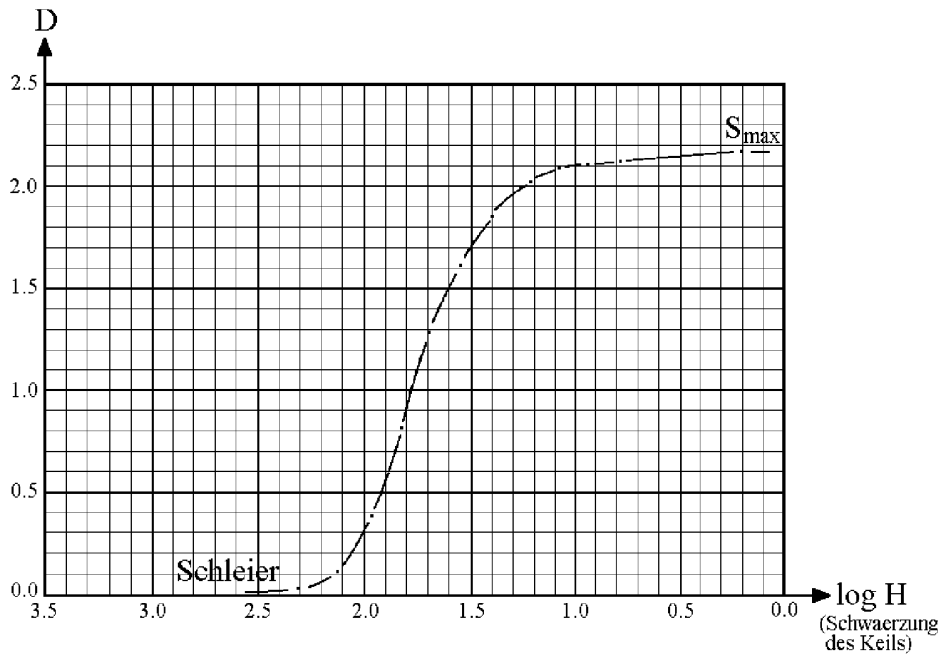


### b) Die Beleuchtungsstärke-Schwärzungskurve:

$t = \text{const.}, E = \text{variabel}$

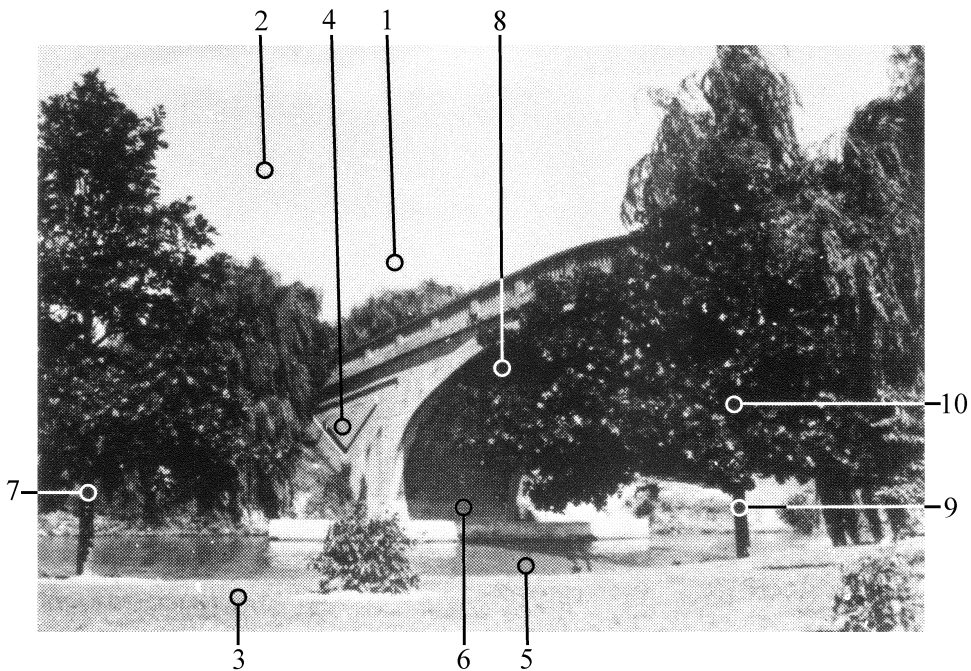
Das lichtempfindliche Material wird zum Beispiel durch einen Graukeil belichtet, wobei die Belichtungszeit konstant gehalten wird. Durch die unterschiedlichen Schwärzungen der Keilstufen ergeben sich auch unterschiedliche Beleuchtungsstärken:

Emulsion: *Ilfospeed Gradation 4* Belichtung: 30 sec.  
 Entwicklung: *Agfa 115 1:1 70°C*  $t_E = 2$  min.

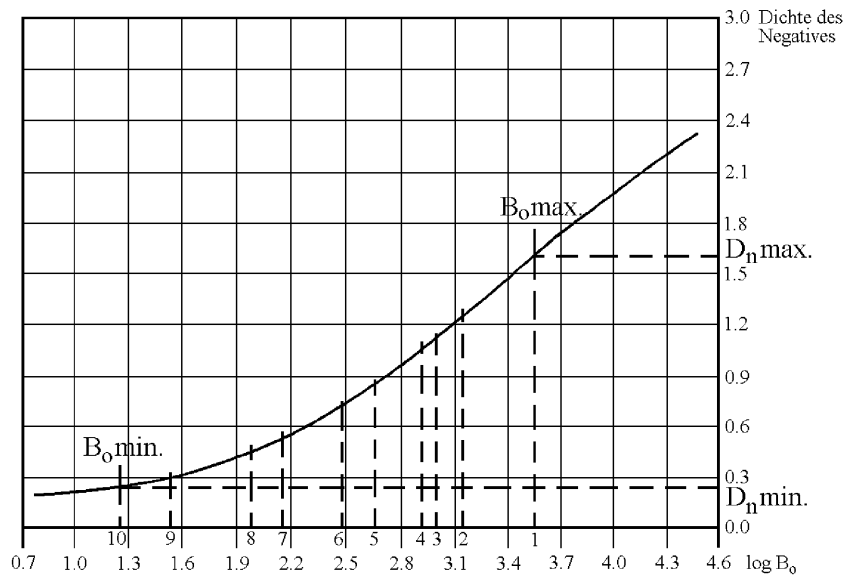


Die Kameraaufnahme einer natürlichen Szene kann ebenfalls als Beleuchtungsstärke-Schwärzungskurve verstanden werden. Die verschiedenen Leuchtdichten der Szene entsprechen dabei den verschiedenen Keilstufen:

### Luminances in an Outdoor Scene



Identification Number	Description	Luminance in Candelas m <sup>-2</sup>
1	White Cloud	12400
2	Blue Sky	4600
3	Grass	3420
4	Bridge in sun	2730
5	Water in sun	1580
6	Bridge in open shade	1030
7	Tree trunk on left	461
8	Bridge in heavy shade	335
9	Tree trunk on right	114
10	Shaded Portion of tree	64



**Achtung:** Unter der Voraussetzung, dass für jeden Punkt der Belichtungsachse das Produkt aus  $E \cdot t = \text{konst.}$  gilt, ergibt sich bei Aufnahme der Beleuchtungsstärke-Schwärzungskurve eine andere Kurvenform als bei der Aufnahme der Zeit-Schwärzungskurve (siehe Reziprozitätsfehler).

### 8.3. Die sensitometrischen Kennzahlen:

Die Schwärzungskurve gibt Auskunft über folgende sensitometrische Kennzahlen einer photographischen Schicht:

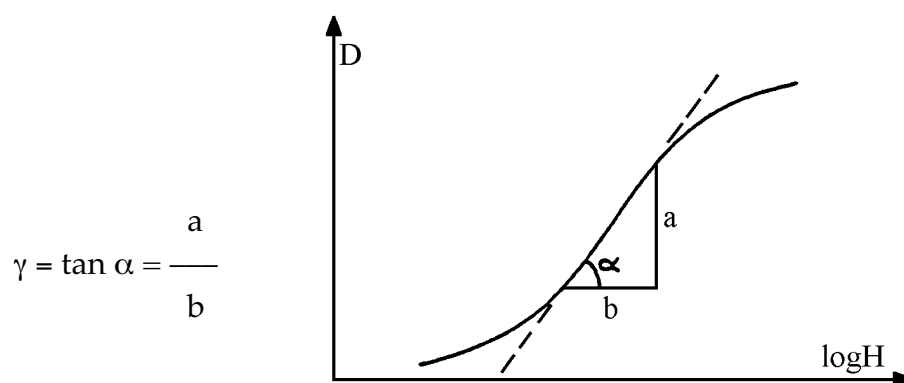
- Gradation ( $\gamma$  - Wert)
- Kontrastindex (CI - Wert)
- Schleierdichte

- Belichtungsumfang (Belichtungsspielraum)
- Höchstdichte ( $S_{\text{Max}}$ )
- Empfindlichkeit

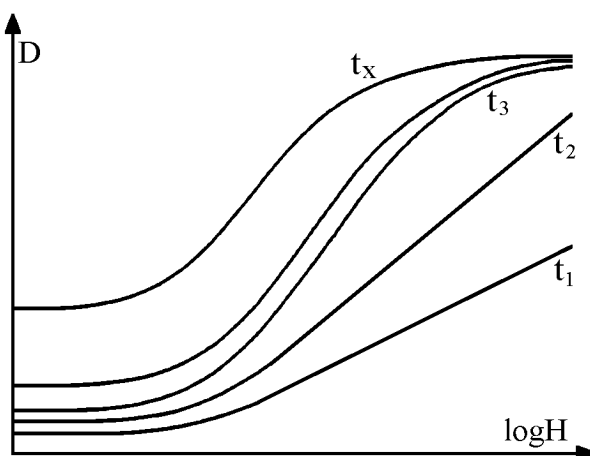
Die Größen der sensitometrischen Kennzahlen haben nur für das betrachtete Photomaterial und für die vorgegebenen Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen ihre Gültigkeit.

### 8.3.1. Gradation ( $\gamma$ - Wert):

Unter der Gradation versteht man die Steigung des geradlinigen Teils der Schwärzungskurve. Der Betrag dieser Steigung wird durch den  $\gamma$ - Wert ausgedrückt:

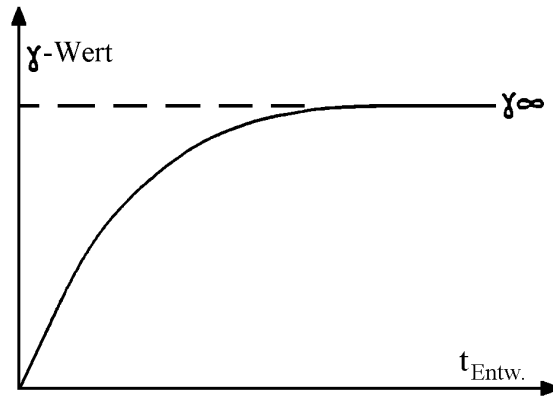


Der  $\gamma$  - Wert eines Materials ist keine Konstante, sondern er ist stark von der Art des verwendeten Entwicklers, der Entwicklungsmethode und vor allem der **Entwicklungszeit abhängig**:



Film unterschiedlich lang entwickelt:

Nach einer bestimmten Entwicklungszeit kann der  $\gamma$  - Wert nicht mehr erhöht werden, auch wenn die Entwicklung fortgesetzt wird. In diesem Fall ist  $\gamma^\infty$  erreicht.  $\gamma^\infty$  muss klar von  $\gamma = \infty$ , also einer unendlich steilen Gradation, wie wir sie bei Lithfilmen antreffen, unterschieden werden.

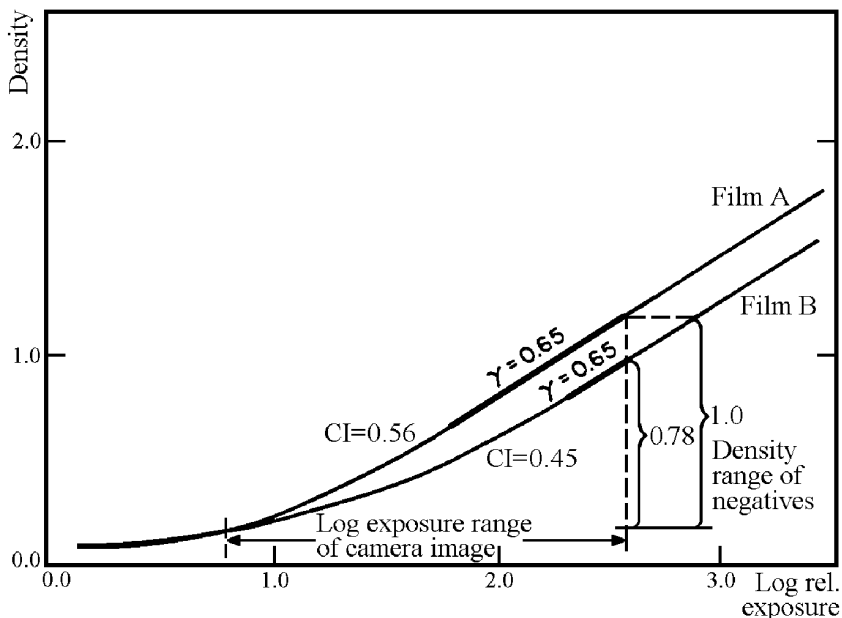


Aufsichtsmaterialien (photographische Papiere) erreichen  $\gamma^\infty$  schon nach sehr kurzen Entwicklungszeiten ( $t_e = 45''$ ). Das Erreichen kleinerer  $\gamma$  - Werte durch Anwendung kürzerer Entwicklungszeiten ist mit den üblichen Papierentwicklern nicht möglich, da sonst Unregelmässigkeiten in der Entwicklung (Flecken) zu Tage treten.

Der oben beschriebene  $\gamma$  - Wert wird vorallem von der Firma Agfa für die Charakterisierung ihrer Materialien verwendet.

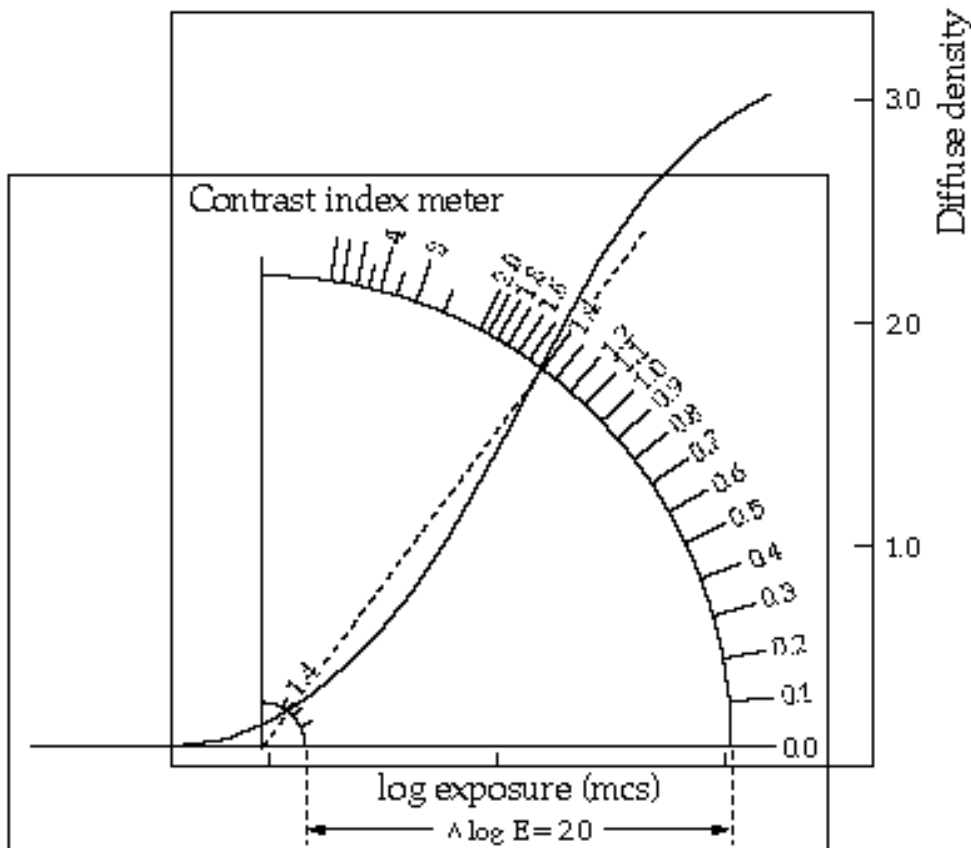
### 8.3.2. Kontrastindex (C.I.- Wert):

Wegen unterschiedlichem Kurvendurchhang können zwei gleiche Vorlagen ( $\Delta \log H = \text{const.}$ ) auf zwei Filmen gleicher Gradation ( $\gamma$  -Wert = const.) unterschiedliche Schwärzungsdifferenzen  $\Delta S$  hervorrufen:



Die Firma Kodak versuchte deshalb den  $\gamma$  - Wert durch eine andere Kennzahl zu ersetzen, die dem verschieden ausgestalteten Kurvendurchhang mehr Rechnung trägt. So kam es zur Definition des Kontrastindex (auch mittlerer Gradient G genannt).

Der Kontrastindex (C.I.- Wert) ist die Neigung der Geraden zwischen zwei Punkten auf der Schwärzungskurve (Dichteunterschied von  $S = 2.0$ ). Der untere Punkt entspricht einer minimalen Dichte von 0.2 über dem Schleier. Die beiden Punkte befinden sich somit auf zwei konzentrischen Bogen und können mit einem transparenten Kontrastindexmeter leicht bestimmt werden:



### 8.3.3. Schleierdichte:

Das latente Bild wirkt bei der Entwicklung als Katalysator. Hier kann das Reduktionsmittel ansetzen und den Silberhalogenidkristall vollständig zu Silber reduzieren. Es gibt aber in der Schicht immer auch Kristalle, welche sich ohne das Vorhandensein eines latenten Bildes entwickeln lassen und eine Schwärzung (Schleierdichte) bilden. Je länger ein Entwicklungsvorgang dauert, umso grösser wird dieser Dichtewert. Solche spontan entwickelnden Schleierkeime sind in überalterten Filmen und Papieren besonders häufig.

### 8.3.4. Belichtungsumfang $\Delta \log H$

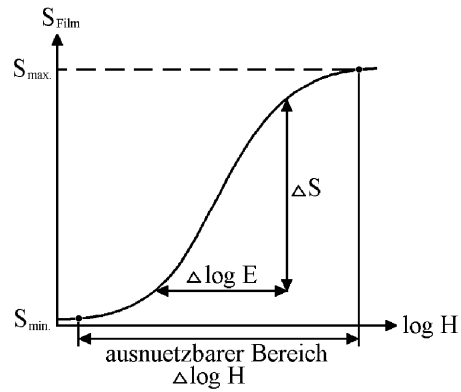
#### a) Bei Filmen:

Der ausnutzbare Belichtungsbereich ( $\Delta \log H$ ) ist keine konstante Grösse, sondern unter anderem abhängig vom  $\gamma$ -Wert der Schicht:

### Belichtungsspielraum :

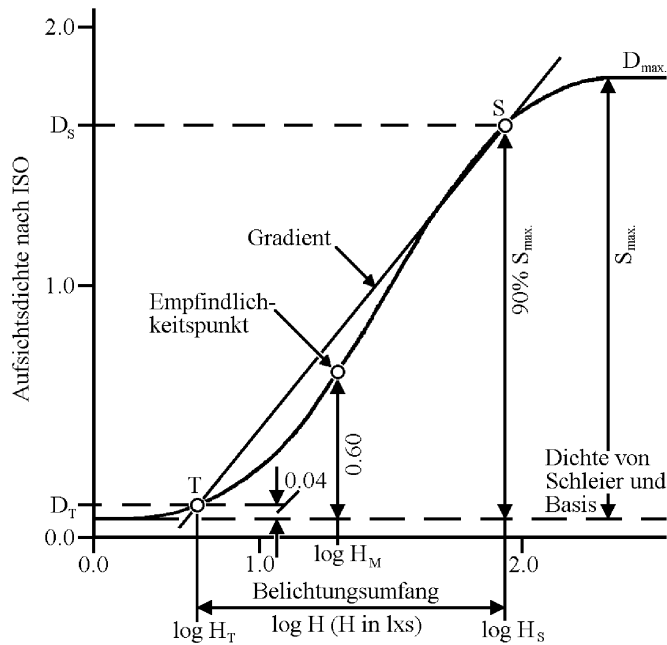
$$\Delta \log H - \log E$$

$\Delta \log E =$  Beleuchtungsstärkeverhältnis der Szene in der Bildebene



### b) Bei Papieren:

Da bei Papieren immer zu  $\gamma^\infty$  entwickelt wird, ist auch der ausnutzbare Belichtungsumfang  $\Delta \log H$  eine Konstante. Wenn beim Kopierprozess die Bedingung erfüllt werden soll  $\Delta S_{\text{Neg}} = \Delta \log H_{\text{Papier}}$  braucht es für verschiedene Negative (verschiedene Dichteunterschiede  $\Delta S$ ) in der Gradation unterschiedliche Kopierpapiere:



Der Belichtungsumfang (in diesem Fall auch Kopierumfang genannt) ist definiert durch  $S_1 = 0.04$  über Schleier und  $S_2 = 90\% S_{\text{max}}$ .

Die  $\Delta \log H$ - Werte der verschiedenen Papiergradationen bewegen sich in folgenden Größenordnungen (nach Hersteller verschieden):

Gradationsbezeichnung	0	1	2	3	4	5
	extra weich	weich	normal	hart	sehr hart	extra hart
$\Delta \log H$	1.7	1.5	1.4	1.2	1.1	1.0
				0.9	0.7	0.5



### 8.3.5. Höchstdichte ( $S_{\max}$ ):

Die Höchstdichte eines Materials ist abhängig von:

- Der Silbermenge in der Schicht
- Bei Aufsichtsmaterial: Der Oberflächenstruktur des Materials. Höchstdichte bei matter Oberfläche ist kleiner als Höchstdichte bei glänzender Oberfläche.
- Bei Transparentmaterial: Die Deckkraft kann durch Emulsions- und Entwicklerzusätze erhöht werden.

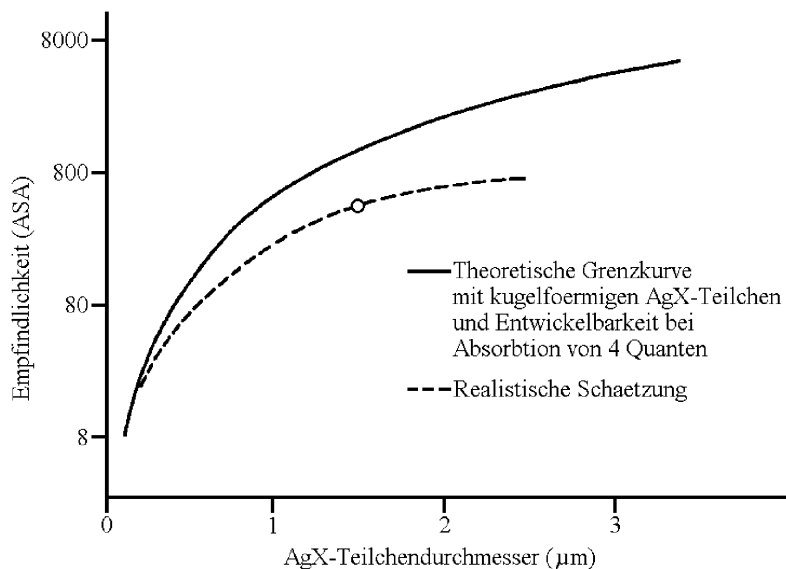
## 9. Die Lichtempfindlichkeit von Silberhalogenidschichten:

Unter Empfindlichkeit versteht man ganz allgemein den Reziprokwert der Energie die benötigt wird, damit eine erwartete Wirkung eintritt. In der Photographie versteht man unter **grosser** Empfindlichkeit eine Schicht, welche mit **kleiner** Belichtung (Arbeit) eine vorgegebene optische Dichte (erwartete Wirkung) erreicht.

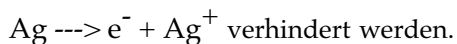
Damit in einem Silberhalogenidkristall ein latentes Bild entsteht, das entwickelt werden kann, braucht es die Absorption von mindestens vier Lichtquanten (Photonen). Diese lösen den **photographischen Primärprozess** aus :



Je grösser ein Silberhalogenidkristall ist, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass er während der Belichtung diese vier minimal benötigten Lichtquanten einfangen kann. Deshalb ist die **Empfindlichkeit** eines Halogensilber-Kristalls einmal **proportional zu seiner Grösse**:



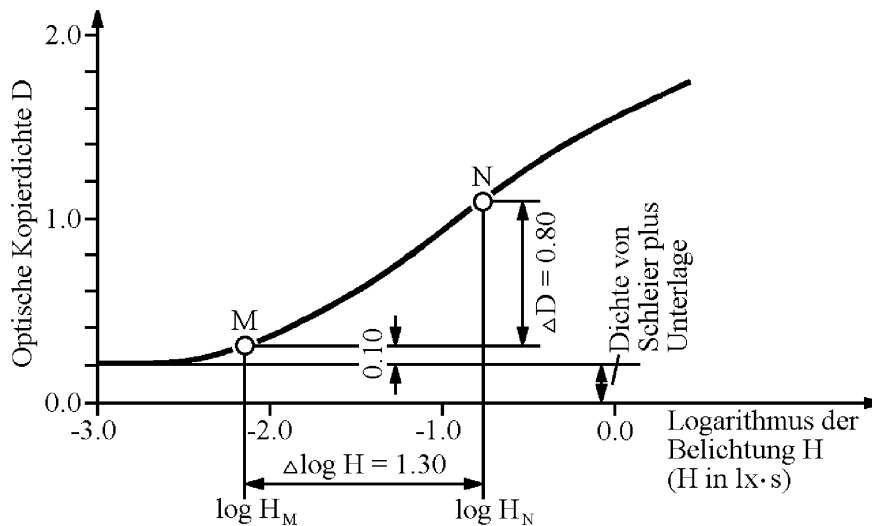
Die Empfindlichkeit wird aber noch von verschiedenen anderen Faktoren beeinflusst. So ist es zum Beispiel wichtig, dass sich die vier gebildeten Silberatome an **einer** Stelle auf dem Kristall befinden und dort für den Entwickler frei zugänglich sind. Auch muss die Rückreaktion



Je empfindlicher eine Emulsion ist, desto grösser sind im allgemeinen die Silberhalogenidkristalle und um so unterschiedlicher ist zugleich ihre Grössenverteilung (polydisperse Schichten mit flacher Gradation).

### Bestimmung der Empfindlichkeit eines SW-Negativfilms:

Gemäss den Angaben der DIN - Norm 4512 wird ein Keil in einem Belichtungsgerät (Sensitometer) auf das SW-Material aufbelichtet. Die nachträgliche Entwicklung muss so durchgeführt werden, dass die resultierende Schwärzungskurve durch die von der DIN - Norm festgelegten Punkte M und N verläuft:



$H_M$ : Belichtung in lux s, um die kleinste noch kopierbare Schwärzung (= 0.1 über Schleier) zu erhalten

$H_N$ : Die Entwicklung soll so durchgeführt werden, dass bei Einwirkung der zwanzigfachen Lichtmenge (also bei  $H_N$ ) eine Dichtezunahme von  $S = 0.8$  entsteht. Der Gammawert beträgt in diesem Fall  $\gamma = 0.62$

**Aus dem Kehrwert der Belichtung  $H_M$  berechnet sich die Empfindlichkeit:**

$$\text{Empfindlichkeit in ISO}^\circ / \text{DIN} = 1 + 10 \cdot \log \frac{H_o}{H_M} \quad (\text{Formel I})$$

$H_o$  = Eichwert für SW-Materialien = 0,8 lux s

Die ISO/ASA-Norm geht von den gleichen Belichtungs- und Entwicklungsbedingungen aus, wie die oben beschriebene ISO<sup>o</sup> /DIN-Norm:

$$\text{Empfindlichkeit in ISO/ASA} = \frac{H_o}{H_M}$$

**Daraus folgt:**

Wird die Empfindlichkeit in ISO<sup>o</sup> /DIN angegeben, so handelt es sich um eine **logarithmische Skala**:

Eine Erhöhung um 3 ISO<sup>o</sup> /DIN entspricht einer Verdoppelung der Empfindlichkeit. Will man mit dieser logarithmischen Skala eine Verzehnfachung der Empfindlichkeit ausdrücken, so ergibt sich nach Formel I eine Zunahme der Empfindlichkeit um 10 ISO<sup>o</sup> /DIN.

Wird die Empfindlichkeit in ISO/ASA angegeben, so handelt es sich um eine **arithmetische**

**Skala:**

Eine Verdoppelung der ISO/ASA -Zahl entspricht einer Verdoppelung der Empfindlichkeit.

Daraus ergeben sich die folgenden Beziehungen:

1 DIN = 1 ASA	und:	-9 ISO° =	0,1 ISO
4 DIN = 2 ASA		1 ISO° =	1 ISO
7 DIN = 4 ASA		11 ISO° =	10 ISO
10 DIN = 8 ASA		21 ISO° =	100 ISO
13 DIN = 16 ASA		31 ISO° =	1000 ISO
16 DIN = 32 ASA		41 ISO° =	10000 ISO
19 DIN = 64 ASA			
22 DIN = 125 ASA	usw.		

**Umrechnungen:**  $ISO^\circ / DIN = 1 + 10 \cdot \log(ISO/ASA)$

$$ISO/ASA = 10^{\frac{(ISO^\circ / DIN) - 1}{10}}$$

Die Empfindlichkeitsbestimmung von photographischen Filmen wurde früher von den Normierungsanstalten jedes Landes vorgenommen. Heute hält man sich an die Normen der "International Standard Organization", die ISO-Normen, in denen die verschiedensten Anwendungen und Filmarten festgelegt sind. Für schwarz-weiss Negative in ISO 6-1974, für Farbnegative in ISO 5800-1979, für Farbumkehr-filme in ISO 2240-1982, Filme für Röntgen und Gammastrahlenuntersuchungen in ISO 7004-1987, für Luftaufklärungsfilme in ISO 7829-1986, sowie für Direktpositivfilme (Instant-print) in ISO 7187-1983.

**Anhang:**

## **Die objektive Studie der Wirkung von Licht auf fotografisches Material wird Sensitometrie genannt.**

Es soll zu Beginn bemerkt sein, dass der Eindruck den ein Bild beim Menschen erzeugt, nicht nur von physikalischen Faktoren abhängt.

Physiologische und psychologische Faktoren spielen eine grosse Rolle. Sensitometrische Messungen sollten also immer unter diesem Aspekt betrachtet werden.

## Inhaltsverzeichnis: Anhang

<b>10. Definition einiger Begriffe</b>	56
Motivumfang / Motivkontrast	
Lichtstärke	
Lichtstrom	
Beleuchtungsstärke	
Belichtung	
Transmission	
Opazität	
Transmissionsdichte	
<b>11. Methoden zur Messung der Dichte</b>	57
Gerichtete Dichte	
Diffuse Dichte	
Doppelt diffuse Dichte	
<b>12. Callier Koeffizient</b>	59
<b>13. Farbdichten</b>	59
Spektrale Dichte	
Visuelle Dichte	
Aufbelichtungsdichte	
Willkürliche Dichte	
<b>14. Charakteristische Kurve der Negative</b>	60
Kurvenfuss	
Linearer Teil	
Kurvenschulter	
Solarisation	
Maximaldichte	
Minimaldichte	
Gamma	
Schwellwert	
Inertia	
Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von verschiedenen Materialien	
Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von der Entwicklung	
<b>15. Gamma</b>	62
Gamma-Zeit Kurve	
Wirkung verschiedener Wellenlängen auf Gamma	
<b>16. Positionierung des Motivumfangs auf der charakteristischen Kurve</b>	64
<b>17. Mittlerer Gradient</b>	64
<b>18. Kontrastindex</b>	64
<b>19. Empfindlichkeit</b>	65
Empfindlichkeitswert nach ASA	
Empfindlichkeitswert nach DIN	
<b>20. Dichteumfang der Negative</b>	66

<b>21. Belichtungsumfang der Negative</b>	67
<b>22. Belichtungsspielraum der Negative</b>	67
<b>23. Charakteristische Kurve der Papiere</b>	68
Reflexion	
Reflexionsdichte	
Kurvenfuss	
Linearer Teil	
Kurvenschulter	
Solarisation	
Minimaldichte	
Maximale Schwärzung der Papiere (= $D_{\max}$ )	
Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von der Emulsion	
Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von der Entwicklung	
<b>24. Dichteumfang der Papiere</b>	71
<b>25. Belichtungsumfang der Papiere</b>	71
<b>26. Belichtungsspielraum der Papiere</b>	72
<b>27. Anforderungen an Papierabzüge</b>	72
<b>28. Papiergradation</b>	73
<b>29. Probleme bei Motiven mit hohem Kontrast</b>	73
<b>30. Tonwertreproduktion</b>	74
<b>31. Quadrantendiagramm / Jones Diagramm</b>	75
<b>32. Reziprozitätsgesetz</b>	76
Reziprozitätsfehler	
Intermittenz	
<b>33. Sensitometrie in der Praxis</b>	77
<b>34. Sensitometer</b>	77
<b>35. Densitometer für S/W-Materialien</b>	77
Einzelstrahl-Densitometer mit direkter Messung	
<b>36. Farbdensitometer</b>	78
Status A Dichten	
Status M Dichten	
<b>37. Literatur</b>	79

## 10. Definition einiger Begriffe

### Motivumfang / Motivkontrast

Er hängt von den Helligkeiten und Farben der Gegenstände und von der Beleuchtung ab. Die Helligkeiten und Farben eines Gegenstandes werden durch dessen Oberflächenbeschaffenheit und durch den Betrachtungswinkel bestimmt. Die Beleuchtung wird durch Farbe, Intensität und Richtung charakterisiert.

Der Motivumfang wird als Verhältnis der dunkelsten bildwichtigen zur hellsten bildwichtigen Stelle im Motiv angegeben.

Folgende Tabelle zeigt einige typische Motivkontraste :

### Motiv      Motivkontrast

Landschaft im Gegenlicht	1:100'000 bis 1:1'000'000
offene Landschaft	1:40 bis 1:60
Person (schwarz-weisses Kleid)	1:300
Portrait von dunkelhaariger Person	1:100
Portrait von blonder Person	1:10
Reprovorlage, Druck, Schrift	1:3 bis 1:7

In der Sensitometrie wird nun versucht, eine Beziehung zwischen den Helligkeiten und Farben des Motivs und denjenigen des Abzuges herzustellen.

### Lichtstärke (cd)

Ein Candela ist definiert als die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung einer Strahlungsquelle, die monochromatische Strahlung der Frequenz  $540 \times 10^{12}$  Herz aussendet und deren Strahlstärke in dieser Richtung  $(1/683)$  Watt durch Steradian beträgt.

### Lichtstrom (lm)

Der Lichtstrom von 1 Lumen ist der Strom, den eine punktförmige, nach allen Seiten gleichmässig mit der Lichtstärke von 1cd strahlende Lichtquelle, in den Raumwinkel von einem Steradian sendet. Der gesamte Lichtstrom einer solchen Lichtquelle beträgt somit  $4\pi \frac{r^2}{r^2} = 12.56 \text{ lm}$ .

### Beleuchtungsstärke (lx)

Lux =  $\text{lm}/\text{m}^2$ . Sie beträgt 1lx, wenn der Lichtstrom von einem Lumen senkrecht und gleichmässig verteilt auf eine Fläche von  $1\text{m}^2$  fällt.

### Belichtung = H (lxs)

Sie ist, in gewissen Grenzen (siehe Kapitel Reziprozitätsfehler), proportional zum Produkt aus Beleuchtungsstärke (E) und Belichtungszeit (t).

$$H(\text{lxs}) = E(\text{lx}) \times t(\text{s})$$



Die Schwärzung eines Negativs kann numerisch auf verschiedene Arten ausgedrückt werden. Als Transmission, Opazität oder Transmissionsdichte.

### Transmission

$$T = I_T / I_0 \qquad I_T = \text{transmittierter Lichtstrom}$$

$$\qquad I_0 = \text{auftreffender Lichtstrom}$$

Die Transmission ist immer kleiner als 1 und wird oft in Prozent ausgedrückt. Sie ist aber für die Sensitometrie ungeeignet, da sie nicht der logarithmischen Empfindung des Auges entspricht.

### Opazität

$$O = 1/T = I_0 / I_T \qquad I_T = \text{transmittierter Lichtstrom}$$

$$\qquad I_0 = \text{auftreffender Lichtstrom}$$

Für die Opazität gilt dasselbe wie für die Transmission, nur dass sie immer grösser als 1 ist.

### Transmissionsdichte

$$D = \log_{10} 1/T = \log_{10} I_0 / I_T$$

Die Dichte hat gegenüber den vorher beschriebenen Grössen zwei Vorteile. Sie verhält sich proportional zur Menge Silber oder Farbstoff in der Schicht, und weil das Auge annähernd logarithmisch funktioniert, entspricht sie unserer Empfindung. Die Dichte ist eine Grösse, welche praktisch nur in der Sensitometrie gebraucht wird.

Folgendes Diagramm zeigt den Zusammenhang von Transmission, Opazität und Transmissionsdichte :

Transmission	Opazität	Transmissionsdichte
100%	1	0
50%	2	0.3
25%	4	0.6
10%	10	1
1%	100	2
0.1%	1000	3

## 11. Methoden zur Messung der Dichte

Der Lichtstrom wird, nachdem er auf den Film auftrifft, an der Emulsion gestreut. Dies ist vor allem bei S/W-Filmen der Fall, da diese noch Silberkörner enthalten. Infolge der Lichtstreuung an der Emulsion werden je nach Messgeometrie verschiedene Werte der Transmissionsdichte gemessen.

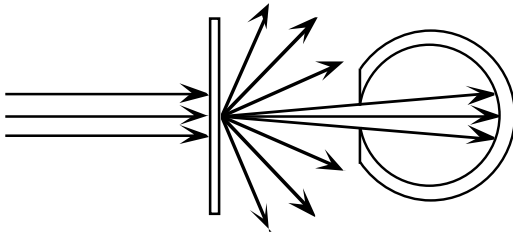
Der numerische Wert der Dichte hängt von der räumlichen Verteilung des auftreffenden Lichtes ( $I_0$ ) und der Messgeometrie der Apparatur ab.

Es werden 3 Messmethoden unterschieden:

**1. Gerichtete Dichte** (z.B. Vergrößerung auf Kondensatorvergrößerer)

Beleuchtung : paralleles Licht

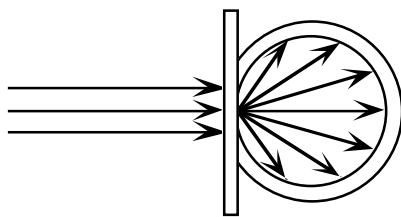
Messung : senkrecht auftreffendes Licht (Messwinkel von  $\approx 10^\circ$ )



**2.a. Diffuse Dichte** (z.B. Kontaktkopie mit paralleler Beleuchtung)

Beleuchtung : paralleles Licht

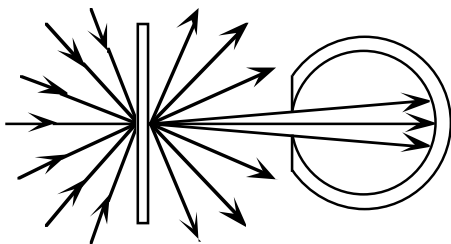
Messung : gesamtes auftreffendes Licht (senkrecht oder gestreut)



**2.b. Diffuse Dichte** (z.B. Vergrößerung auf Diffusorvergrößerer)

Beleuchtung : diffuses Licht

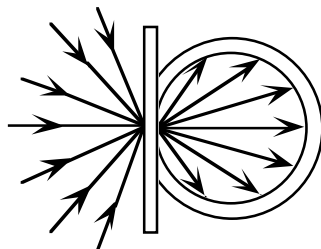
Messung : senkrecht auftreffendes Licht (Messwinkel von  $\approx 10^\circ$ )



**3. Doppelt diffuse Dichte** (z.B. Kontaktkopie mit diffuser Beleuchtung)

Beleuchtung : diffuses Licht

Messung : gesamtes auftreffendes Licht (senkrecht oder gestreut)



Es resultiert das selbe Ergebnis, ob die Messung nach der Methode 2.a. oder 2.b. erfolgt. Messungen der gerichteten Dichte ergeben immer grössere Werte, als solche der diffusen oder doppelt diffusen Dichten. Letztere unterscheiden sich jedoch kaum. Negativdichten werden meist in diffusen Dichten angegeben.

## 12. Callier Koeffizient (=Q):

Q = gerichtete Dichte / diffuse Dichte

Der Callier Koeffizient hängt von der Korngrösse, der Form und der Menge des entwickelten Silbers ab. Je kleiner zum Beispiel das Korn ist, desto kleiner wird die Streuung, und somit liegt der Wert von Q näher bei 1.

Die vorher genannten Grössen hängen ihrerseits stark von der Art des Entwicklers und vom Grad der Entwicklung (= Kontrast, siehe später) ab. Hält man alle Faktoren konstant und variiert nur den Kontrast, so zeigt sich Folgendes : Bei kleinem Kontrast bleibt ab  $D \approx 0.3$  der Wert von Q annähernd konstant. Nimmt der Kontrast zu, so kann Q kein bestimmter Wert mehr zugeordnet werden. Es kann also keine einfache Korrektur am Densitometer angebracht werden, um diffuse in gerichtete Dichten umzurechnen.

Ein Effekt des Callier Koeffizientes besteht darin, dass Tonwerte in den Schatten des Bildes auf dem Kondensorvergrösserer härter (siehe später) als auf dem Diffusorvergrösserer (= Farbvergrösserer) wiedergegeben werden. Dies gilt nur für S/W-Filme, da Farbfilme das Licht kaum streuen und somit einen Callier Koeffizient von nahezu 1 besitzen.

## 13. Farbdichten:

Farbdichtemessungen hängen nicht nur von den bisher genannten Faktoren, sondern auch von der Farbe des Beleuchtungslichtes und der Farbempfindlichkeit der Messapparatur ab.

Auch hier werden verschiedene Messmethoden unterschieden. In den meisten Fällen wird jedoch die diffuse visuelle Dichte gemessen.

### Spektrale Dichte

Es wird mit monochromatischem Licht (nur eine Wellenlänge) beleuchtet.

### Visuelle Dichte

Man misst mit einem Empfänger, der die spektrale Sensibilisierung des Auges hat.

### Aufbelichtungsdichte (engl. printing density)

Für die Beleuchtung wird Kunstlicht verwendet. Gemessen wird mit einem Empfänger, der die spektrale Sensibilisierung von Fotopapier hat.

### Willkürliche Dichte

Beleuchtet wird mit Kunstlicht. und man misst mit einer ungefilterten Fotozelle.

## 14. Charakteristische Kurve der Negative:

Sie zeigt den Zusammenhang zwischen dem in eine beliebige fotografische Schicht eingestrahlt Licht (oder sonstiger elektromagnetischer Strahlung), und der beim Entwickeln entstandenen Schwärzung.

In der Praxis wird die charakteristische Kurve zur Kennzeichnung folgender Größen benutzt :

- Der lichtempfindlichen Schicht (Empfindlichkeit, Gradation und Belichtungsspielraum)
- Der Wirkung des Entwicklers
- Der Wirkung des Beleuchtungslichtes (Farbe und Zeit)
- Der Wirkung chemischer Nachbehandlungen (Abschwächen und Verstärken)

Auf der Abszisse wird nicht die Belichtung sondern der Logarithmus der Belichtung aufgetragen. Das hat folgende Gründe :

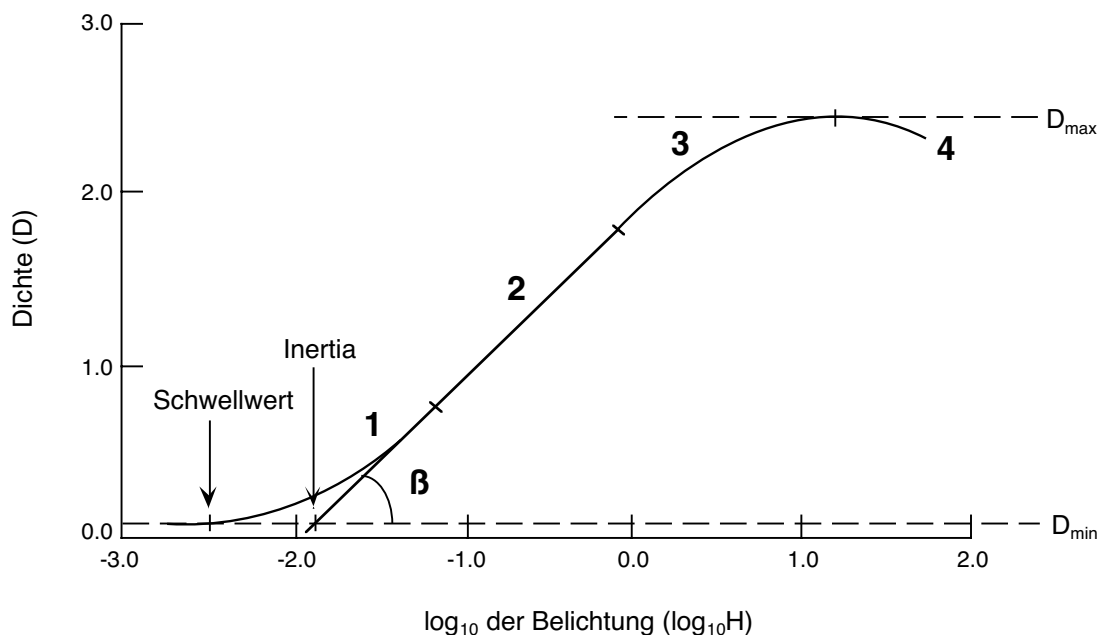
In der Praxis wird meist eine geometrische Belichtungsabstufung benutzt (z.B. Kamerabelichtungszeiten von 1/500,1/250,1/125). Eine logarithmische Kurve repräsentiert deshalb das Verhalten der Belichtung bei Änderungen der Dichte am besten.

Die Beziehung Dichte/Belichtung kann für sehr niedrige Werte besser dargestellt werden, was für die Bestimmung der Empfindlichkeit von Bedeutung ist.

Da beide Achsen logarithmisch sind, können bei der charakteristischen Kurve des Fotopapieres auf der Abszisse gerade die Dichten des Negativs eingetragen werden. Dies vereinfacht die Beziehungen zwischen Gegenstand, Negativ und Fotopapier (siehe Quadrantdiagramm).

Oft wird auch der relative Logarithmus der Belichtung aufgetragen, was auf die Form der Kurve keinen Einfluss hat.

Grundsätzlich sieht die charakteristische Kurve eines normalen Negativs folgendermassen aus :



Man teilt die Kurve in 4 Regionen ein :

**1 = Kurvenfuss**

Region der Unterbelichtung.

**2 = linearer Teil**

Dichteänderungen im Negativ sind direkt proportional zu den vom Auge empfundenen Helligkeitsänderungen im Motiv.

**3 = Kurvenschulter**

Region der Überbelichtung

**4 = Solarisation**

Sie tritt etwa beim Tausendfachen der normalen Belichtungszeit auf und ist bei heutigen Materialien kaum von Bedeutung. Die Solarisation ist nicht zu verwechseln mit der Pseudosolarisation, die auf einer Nachbelichtung des Fotomaterials während der Entwicklung beruht.

$D_{\max}$  = Maximal erreichbare Dichte. Sie hängt von der Schichtdicke und der Silberhalogenidkonzentration ab.

$D_{\min}$  = Kleinste erreichbare Dichte. Sie ergibt sich durch die Dichte des Trägers und den Schleier, der durch die Entwicklung unbelichteter Silberkörner entsteht. Diese Dichte ist von der Empfindlichkeit, dem Alter und der Lagerung des unentwickelten Materials abhängig. Der höchste tolerierbare Wert von  $D_{\min}$  beträgt  $D=0.3$ .

**Gamma =  $\tan(\beta)$**  (siehe später)

**Schwellwert**

Dies ist der Punkt auf der Kurve, welcher der ersten messbaren Dichteänderung von  $D_{\min}$  entspricht ( $\approx 0.01$ ).

**Inertia**

Entspricht dem Belichtungswert an der oben eingezeichneten Stelle auf der Kurve

**Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von verschiedenen Materialien**

Die relative Position der charakteristischen Kurve zur Abszisse wird durch die Empfindlichkeit des Materials bestimmt. Je höher die Empfindlichkeit ist, desto weiter links liegt die Kurve.

Die Kurvenform verschiedener Materialien unterscheidet sich hauptsächlich durch unterschiedliche Länge und Steigung des geradlinigen Teils und durch die Zunahmerate von Gamma in Abhängigkeit der Entwicklungszeit und der Entwicklungstemperatur.

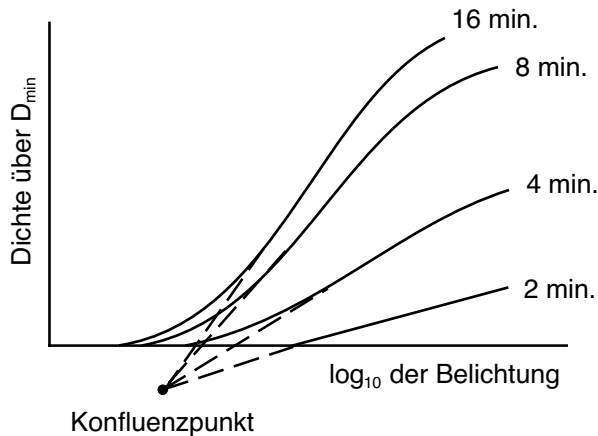
Heutige Negativmaterialien besitzen bei normaler Entwicklungszeit ein Gamma von 0.45-0.7. Ihre charakteristische Kurve zeichnet sich durch einen langen Fuss und einen kurzen linearen Teil aus.

Repromaterialien können Gammas von 1-10 erreichen. Sie besitzen einen kurzen Fuss und einen

langen, aber sehr steilen linearen Teil.

## Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von der Entwicklung

Nicht nur die Art des Entwicklers, sondern vor allem der Grad der Entwicklung (Zeit und Temperatur) spielt eine grosse Rolle, was im folgenden Diagramm dargestellt ist. Ausser der Entwicklungszeit wurden alle Faktoren konstant gehalten :



Diese Darstellung charakterisiert ein Material besser, als eine einzelne Kurve. Man sieht, dass die Kurven bei Verlängerung der Entwicklungszeit steiler werden, das Gamma also zunimmt. Sie verschieben sich auch nach links, d.h. die Empfindlichkeit nimmt zu. (Die Inertia nähert sich einem limitierenden Wert = Regression der Inertia.)

Damit der Schleier bei längerer Entwicklungszeit nicht zu stark ansteigt, wird heutigen Materialien Antischleiermittel beigegeben. Aus dem gleichen Grund werden dem Entwickler Bromidionen zugegeben. Sie unterdrücken zwar den Schleier, hemmen aber auch die Entwicklung, weshalb die Empfindlichkeit erst bei höheren Gammas ausgenützt werden kann. Dennoch erhöht sich  $D_{min}$  bei längeren Entwicklungszeiten.

## 15. Gamma = $\tan(\beta)$ : (siehe Kapitel Charakteristische Kurve der Negative)

Diese Grösse misst den sensitometrischen Kontrast. Sie ist durch die Steigung zwischen zwei beliebigen Punkten auf dem geradlinigen Teil der Kurve definiert (bei gleichen Skalen der Achsen). Anders ausgedrückt, entspricht Gamma dem Dichtezuwachs bei Erhöhung der Belichtung um das 10-fache. Gamma charakterisiert zwar nur den geradlinigen Teil der Kurve, kann jedoch einfach abgeschätzt werden. Mit zunehmender Steilheit des geradlinigen Teils der Kurve wächst Gamma an.

Die vorangehende Beschreibung von Gamma gilt streng genommen nur für Negativmaterialien. Die Berechnung des Gammas der Papiere ist jedoch sehr ähnlich und wird in diesem Skript nicht erklärt.

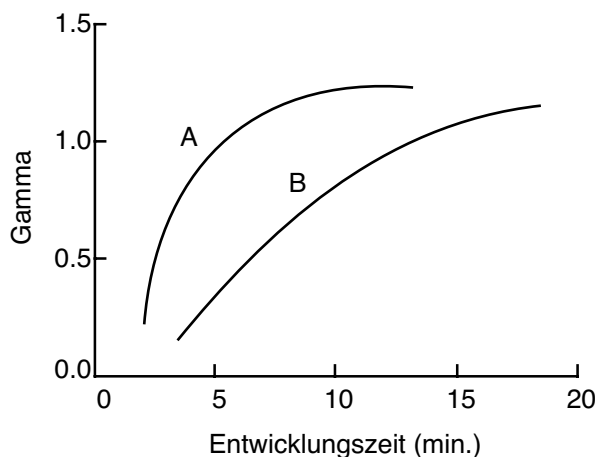
## Gamma-Zeit Kurve

Die Gamma-Zeit Kurve hängt vor allem von Emulsion und Entwickler ab. Wenn man Gamma

als Funktion der Entwicklungszeit aufträgt, stellt man Folgendes fest :

Bei normalen Entwicklern steigt der Wert von Gamma zu Beginn stark an. Später flacht die Kurve ab, bis ein Maximum erreicht ist. Dieses Maximum ist für eine bestimmte Film/Entwickler Kombination eine typische Grösse, und beträgt bei normalen Negativen  $\text{Gamma}_{\text{max}} \approx 2$ . Von diesem Punkt an hat eine längere Entwicklung keinen Anstieg der Kurve mehr zur Folge. Der Kontrastgewinn wird durch einen überproportionalen Anstieg des Schleiers in den niederen Dichten kompensiert, so dass Gamma nach diesem Punkt sogar wieder abnimmt. Je höher das Maximum von Gamma liegt, desto kontrastreicher ist das Material.

Diese Abbildung zeigt die Gamma-Zeit Kurven von zwei verschiedenen Entwicklern (A und B) bei gegebener Bewegung und Temperatur für einen bestimmten Film :



Aus dem Diagramm kann z.B. bei gegebenem Gamma der Entwickler ausgewählt und die Entwicklungszeit bestimmt werden. In diesem Beispiel würde man für ein niedriges Gamma den Entwickler B nehmen, für ein hohes Gamma den Entwickler A.

Wird anstelle des Entwicklers die Entwicklungstemperatur variiert, so kann aus dem Gamma-Zeit-Diagramm die Temperaturabhängigkeit der Entwicklung abgelesen werden.

Man entwickelt den Film möglichst nicht zu maximalem Gamma, weil sonst Korngrösse und chemischer Schleier störend ansteigen. Auch der steile Teil der Kurve sollte gemieden werden, denn dort bewirken kleinste Unterschiede in der Entwicklungszeit grosse Dichteunterschiede, die als Schlieren auf dem Film sichtbar werden.

### Wirkung verschiedener Wellenlängen auf Gamma

Gamma hängt bis zu einem gewissen Grad auch von der Farbe der Beleuchtungsquelle und deren Intensität (Blitz- oder Standlicht) ab. Der Grund dafür ist, dass sich das Verhältnis der Belichtung von Sensibilisator zu der von Silberkörnern, auf Gamma auswirkt. Generell gilt, dass Gamma abnimmt, je kürzer die Wellenlängen werden, was vor allem bei UV-Aufnahmen und bei der Herstellung von Druckplatten nach Farbvorlagen relevant wird. Bei Aufnahmen im sichtbaren Bereich wirkt sich dies nur in der Farbfotografie und in der Spektrografie aus. In der Farbfotografie kann die Änderung von Gamma mit der Wellenlänge durch Zugabe von Farbstoffen in die entsprechende Schicht ausgeglichen werden.

## 16. Positionierung des Motivumfangs auf der charakteristischen Kurve:

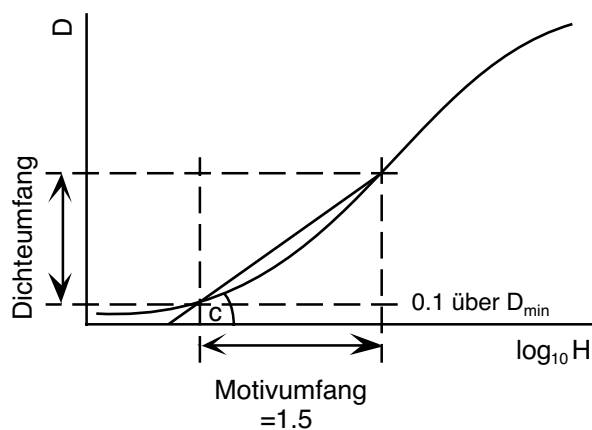
Der Motivumfang umfasst nur einen Teil der charakteristischen Kurve. Seine Position auf der Abszisse wird von den Helligkeiten und Farben der Szene, der Belichtungszeit und der Apertur der Linse bestimmt (bei Vernachlässigung von Streulicht). Ist das Negativ korrekt belichtet, so liegt er auf einem Teil des Fusses und dem unteren geradlinigen Teil der charakteristischen Kurve. Daraus folgt, dass Gamma nicht genügt, um den Kontrast einer Emulsion zu charakterisieren.

Es existiert keine allgemeine Methode zur Charakterisierung des Kontrastes. Folgende zwei Grössen sind jedoch am häufigsten anzutreffen :

## 17. Mittlerer Gradient = (G):

Er ist durch die Steigung der Geraden ( $= \tan c$ ) definiert, welche durch die beiden Punkte auf der charakteristischen Kurve geht, die den Motivumfang begrenzen. Der Motivumfang wurde von der Firma Ilford für normale Negativfilme standardisiert und beträgt  $1.5 \log_{10} H$ . Der mittlere Gradient ist immer kleiner als Gamma.

Folgendes Beispiel zeigt, wie G berechnet wird :

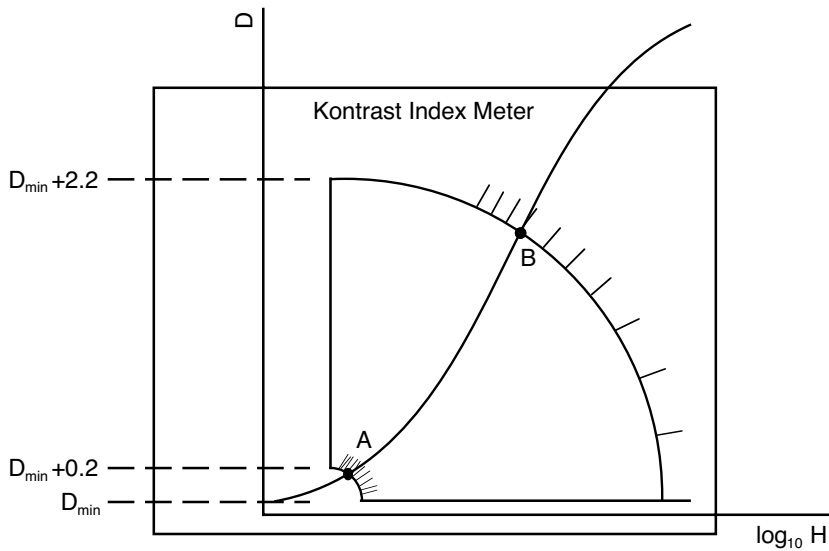


Der mittlere Gradient wurde aus der Berechnung der Empfindlichkeit nach der ISO-Norm abgeleitet.

## 18. Kontrastindex = CI:

Diese Grösse wurde von Kodak definiert und bezieht, wie G den Kurvenfuss mit ein. Der Kontrastindex trägt aber dem Kontrast des Materials Rechnung, da die den Motivumfang limitierenden Punkte keinen definierten Abstand besitzen. Er wird folgendermassen ermittelt :





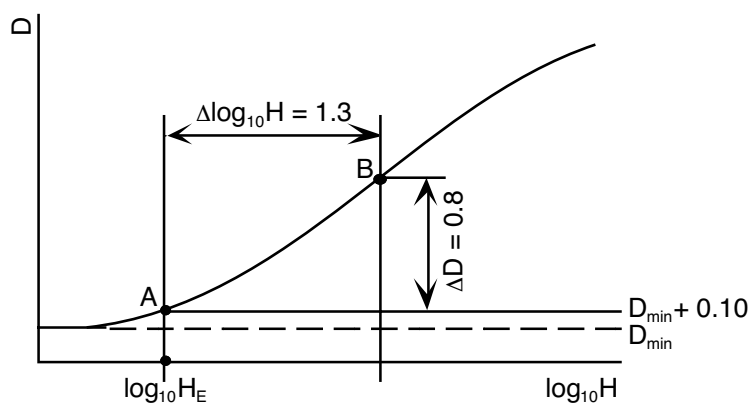
Man benötigt eine transparente Folie auf der ein Kontrast-Index-Meter (siehe Abbildung) aufgedruckt ist. Längs der Kreislinien ist der Tangens des Steigungswinkels für den entsprechenden Radius aufgetragen. Die Folie muss nun so plaziert werden, dass deren Nulllinie durch  $D_{\min}$  geht und parallel zur Abszisse liegt. Danach wird das Kontrast-Index-Meter parallel verschoben, bis die Zahl auf der Kreislinie des kleinen Radius im Schnittpunkt A, der auf dem grossen Radius im Schnittpunkt B entspricht. Die so bestimmte Zahl gibt die Steigung zwischen A und B an und wird Kontrastindex genannt.

Werden zum Beispiel zwei Negative mit dem gleichen Kontrastindex auf ein Papier derselben Gradation vergrössert, so erhält man akzeptable Abzüge.

## 19. Empfindlichkeit:

Die Empfindlichkeitsbestimmung beruht auf der Festlegung einer Belichtung, bei der die charakteristische Kurve eines Materials anzusteigen beginnt. Zur Bestimmung der charakteristischen Kurve sind Belichtungszeit, Beleuchtung und Entwickler genau vorgeschrieben.

Heute wird die Empfindlichkeit nach der ISO-Norm (International Standardisation Organisation), berechnet. Dies geschieht folgendermassen :



Der Punkt A (= Empfindlichkeitspunkt), der 0.1D über der Minimaldichte liegt, soll nach der Entwicklung einen Belichtungsunterschied von  $\log_{10}H = 1.3$  und einen Dichteunterschied von  $D = 0.8$ , zu Punkt B besitzen. Belichtungs- und Dichteunterschied wurden empirisch aus Negativen von "normalen" Motiven ermittelt. Die charakteristische Kurve wird demnach zu einem mittleren Gradienten von 0.62 entwickelt. Die Punkt A entsprechende Belichtung  $H_E$  dient zur Empfindlichkeitsbestimmung. Es muss darauf geachtet werden, dass auf der Abszisse nicht die relativen  $\log_{10}H$ -Werte aufgetragen wurden.

### **Empfindlichkeitswert nach ASA :**

$$\text{ASA-Wert} = 0.8 / H_E \quad (H_E \text{ in lxs})$$

Die Zahl ist durch Rundung in die Reihe 10-12-16-20-25-32-40-50-64-80-usw. einzufügen. Die ASA-Werte gehen arithmetisch. Eine Verdoppelung der Empfindlichkeit entspricht einer Verdoppelung der ASA-Zahl.

### **Empfindlichkeitswert nach DIN :**

$$\text{DIN-Wert} = 10 \times (\log_{10} (0.8 / H_E)) + 1 \quad (H_E \text{ in lxs})$$

Es wird auf ganze Zahlen gerundet.

Die DIN-Werte gehen logarithmisch. Eine Verdoppelung der Empfindlichkeit entspricht einer Erhöhung der DIN-Werte um 3 Einheiten.

Die vorher beschriebene Empfindlichkeitsbestimmung gilt nur für normales Negativmaterial. Für andere Film- oder Schichttypen gelten nicht die gleichen Bestimmungsmethoden.

## **20. Dichteumfang der Negative:**

Er entspricht dem Abschnitt auf der Ordinate, den man durch Projektion des Motivumfangs an der charakteristischen Kurve erhält. Der Dichteumfang wird auch Kontrast genannt.

Wird ein Negativ überentwickelt, erhält man eine steilere charakteristische Kurve. Wird diese Kurve mit der eines Negativs mit identischem Motivumfang und normaler Entwicklung verglichen, sieht man, dass der Dichteumfang/Kontrast zugenommen hat. Die Unterentwicklung bewirkt genau das Gegenteil.

Bei Unterbelichtung des Negatives und normaler Entwicklung verschiebt sich der Motivumfang in Richtung Kurvenfuss. Der Dichteumfang wird kleiner, vor allem Schattentöne werden schlechter separiert. Im Extremfall werden die geringen Belichtungen nicht mehr differenziert.

Ein überbelichtetes und normal entwickeltes Negativ besitzt einen grösseren Dichteumfang. Da der Motivumfang nun ganz im geradlinigen Teil der Kurve liegt, werden Schattentöne besser separiert. Bei extremer Überbelichtung kann ein Teil des Motivumfangs in den Schulterbereich zu liegen kommen. Dadurch verkleinert sich der Dichteumfang und Spitzlichter werden nicht mehr differenziert. Dies kommt aber bei heutigen Materialien kaum mehr vor.

## 21. Belichtungsumfang der Negative:

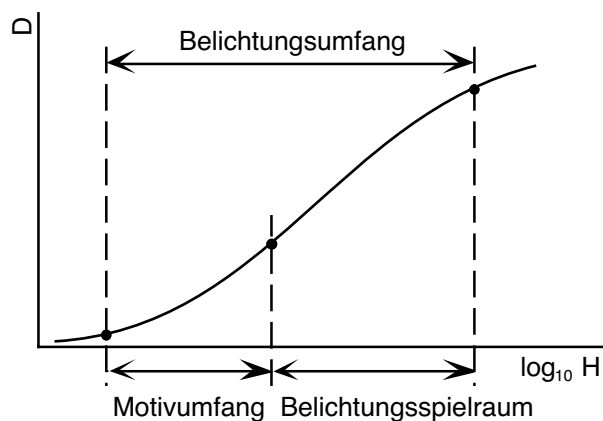
Er entspricht dem Verhältnis der kleinsten zur grössten brauchbaren Belichtung. Der Belichtungsumfang hängt vor allem von Emulsion und Kontrast ab. Allgemein gilt, dass der Belichtungsumfang mit Abnahme des Kontrastes zunimmt, und umgekehrt. Er spielt heute dank den genauen Belichtungsmessern nur noch bei hart arbeitenden Repromaterialien eine Rolle.

Die obere Begrenzung des Belichtungsumfangs ist oft durch den Verlust an Auflösung in Folge von Korngrösse und Streuung gegeben und liegt unterhalb des Schulterteils. Da die Auflösung von Filmformat und Vergrösserungsmassstab abhängt, spielen diese Faktoren auch beim Belichtungsumfang eine Rolle, was sich indirekt wieder auf den Belichtungsspielraum auswirkt. Normalerweise ist der Belichtungsspielraum bei Kleinbildaufnahmen geringer als bei Mittel- und Grossformaten.

## 22. Belichtungsspielraum der Negative:

Er wird als Verhältnis der kleinsten zur grössten Belichtung, die gerade noch innerhalb des Belichtungsumfangs des Materials liegen, definiert.

In nachfolgender Abbildung wird der Belichtungsspielraum bildlich dargestellt :



Wie man sieht, hängt der Belichtungsspielraum vom Belichtungsumfang des Materials und vom Motivkontrast ab.

Der Motivkontrast ist normalerweise kleiner als der Belichtungsspielraum. Je kleiner er ist, desto grösser wird der Belichtungsspielraum. Sind beide gleich gross, so ist nur eine richtige Belichtung möglich. Ist in Extremfällen der Motivkontrast grösser als der Belichtungsspielraum, so muss ein Verlust in den Schatten oder in den Spitzlichtern in Kauf genommen werden. Wenn der Motivkontrast sehr klein ist, muss man aufpassen, dass man nicht in den Bereich der Unterbelichtung gerät und der Motivumfang nur im Kurvenfuss liegt.

## 23. Charakteristische Kurve der Papiere:

Die charakteristische Kurve verläuft bei praktisch allen Papieren sehr ähnlich und besitzt kaum einen geradlinigen Teil.

Auf der Ordinate wird die Reflexionsdichte aufgetragen, im Gegensatz zur Transmissionsdichte beim Negativ.

### Reflexion

$$R = I_R / I_0$$

$I_R$  = reflektierter Lichtstrom

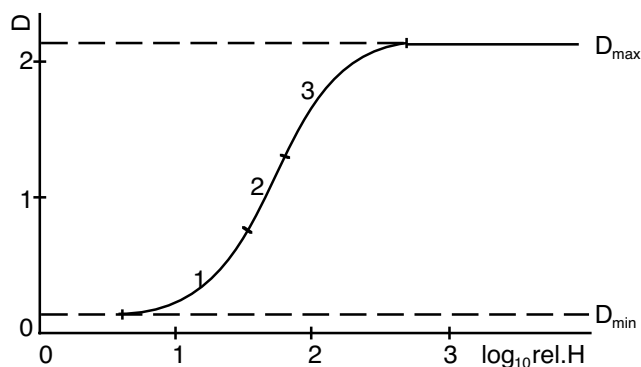
$I_0$  = von Trägermaterial oder "standardisiertem" Weiss  
reflektierter Lichtstrom

Für die Reflexion gilt dasselbe wie für die Transmission.

### Reflexionsdichte

$$D = \log_{10} 1/R = \log_{10} I_0 / I_R$$

Für die Reflexionsdichte gilt dasselbe wie für die Transmissionsdichte. Die charakteristische Kurve sieht derjenigen von Negativen sehr ähnlich :



Hauptsächlich unterscheiden sich die beiden Kurven in folgenden Punkten:

#### 1 = Kurvenfuss

Er dehnt sich bis zu relativ hohen Dichten aus.

#### 2 = linearer Teil

Dieser Teil ist aus technischen Gründen kurz bis nicht existent. Er ist meistens steiler als beim Negativ, besitzt also ein grösseres Gamma.

#### 3 = Kurvenschulter

Sie beginnt schon bei kleinen Dichten und geht in einer engen Kurve in  $D_{\max}$  über.

#### 4 = Solarisation

Beim Papier ist eine Solarisation kaum anzutreffen.

### $D_{\min}$

Unter normalen Bedingungen tritt kein Schleier auf. Es kann sein, dass die Minimaldichte ein wenig über der Dichte des Trägers liegt. Man nennt dies Vergilbung, deren Ursache in der Verfärbung der Verarbeitungsschemie liegt.

Dass sich der Fuss weiter ausdehnt und dass der lineare Teil steiler ist, hat denselben Grund. Das Licht passiert bei der Messung der Reflexionsdichte die Schicht zweimal, deshalb ist diese Dichte grösser als die Transmissionsdichte, bei der das Licht die Schicht nur einmal passiert.

### Maximale Schwärzung der Papiere (= $D_{\max}$ )

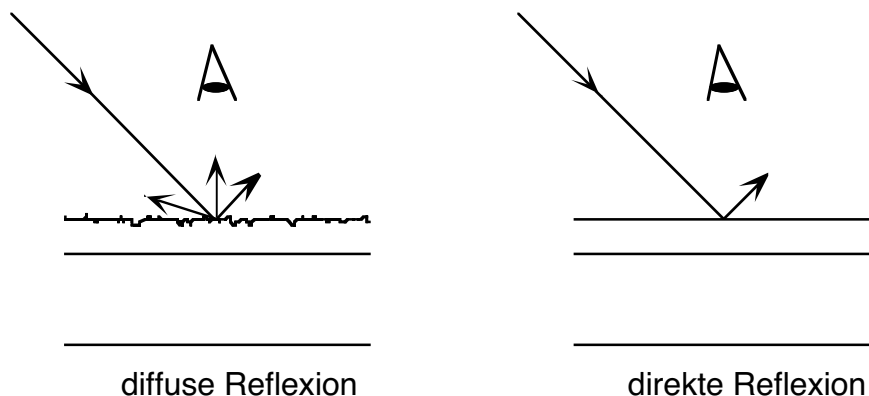
Ab einem bestimmten Wert bewirkt eine Erhöhung der Belichtungszeit keine zusätzliche Schwärzung mehr. Dieser Wert wird maximale Schwärzung des Papieres genannt. Er hängt hauptsächlich von dessen Oberflächenbeschaffenheit ab.

Licht, das auf die Papieroberfläche auftrifft, kann auf drei Arten reflektiert werden. Durch :

- Reflexion an der Oberfläche der Emulsion
- Reflexion an den Silberkörnern in der Emulsion
- Reflexion an der Oberfläche des Trägers (oder dessen Barytbeschichtung)

Die Summe dieser drei Reflexionen bestimmt die Maximale Schwärzung des Papieres. Wird die Belichtung und damit die Silbermenge in der Emulsion erhöht, dann tritt keine Reflexion an der Oberfläche des Trägers mehr auf. Die andern beiden Arten von Reflexion können so nicht eliminiert werden, sie limitieren also die maximale Schwärzung.

Bei normaler Betrachtung gelangt die direkte Reflexion nicht ins Auge. Wir haben es also nur mit der diffusen Reflexion zu tun :



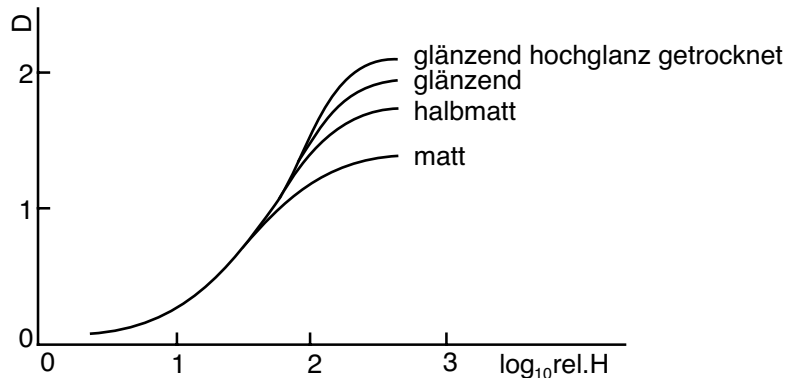
Glänzende Oberflächen reflektieren das Licht fast nur direkt, es gelangt also wenig Licht in's Auge. Die maximale Schwärzung von Glanzpapieren wird v.a. durch Reflexion an den Silberkörnern bestimmt. Diese beträgt meistens etwas weniger als 1%, was einem  $D_{\max}$  von knapp über 2.0 entspricht.

Bei matten Oberflächen wird das Licht fast nur diffus reflektiert. Es gelangt etwa 4% des auftreffenden Lichtes ins Auge. Dazu kommt noch die Reflexion an den Silberkörnern und eventuell noch an den Stärkekörnern, die in der Emulsion vieler matter Papiere vorhanden sind. (Um matte Papiere zu erhalten, werden entweder der Emulsion Stärkekörner beigegeben, oder man verändert deren Oberfläche.) Die maximal erreichbare Schwärzung ist deshalb relativ klein.

Folgende Tabelle zeigt typische maximale Dichten einiger Papiere :

<b>Oberflächenbeschaffenheit</b>	<b>maximale Dichte</b>
glänzend und hochglanz getrocknet	2.10
glänzend	1.85
halbmatt	1.65
matt	1.30

Variationen in der maximalen Schwärzung wirken sich fast nur auf die Schulter der charakteristischen Kurve aus :



Moderne kunststoffbeschichtete Papiere werden nicht mehr hochglanz getrocknet. Sie besitzen aber dank ihrer sehr glänzenden Oberfläche eine maximale Dichte von über 2.0.

Glänzendes Farbpapier besitzt eine dünne Emulsionsschicht, die kein Silber mehr enthält. Das Licht wird deshalb kaum reflektiert, so dass diese Papiere eine Maximale Schwärzung von 2.5 erreichen.

### **Abhängigkeit der charakteristischen Kurve von der Emulsion**

Es gibt drei verschiedene Arten von Fotopapieren :

- Chloridpapiere (Kontaktpapiere)
- Chlorobromidpapiere
- Bromidpapiere

Chloridpapiere sind heute jedoch kaum mehr von Bedeutung.

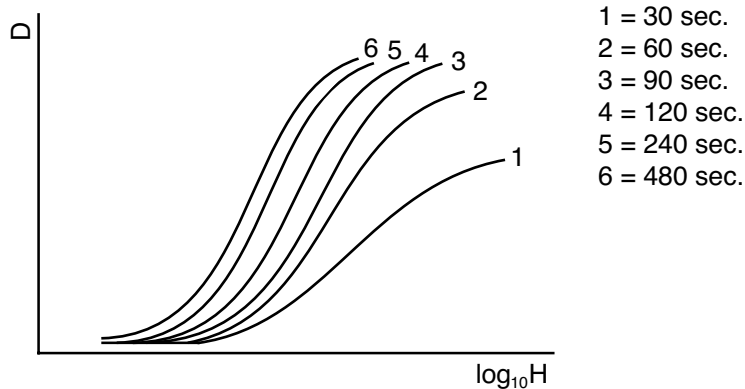
Von der Art des Silberhalogenids hängen die Empfindlichkeit, die Entwicklungsgeschwindigkeit, der Farbton und die Tonwertreproduktion ab. Die vorher genannten Papiere besitzen deshalb verschiedene charakteristische Kurven, die jedoch nur wenig variieren.

Chloridpapiere arbeiten linearer, d.h. sie separieren die Tonwerte in den Schatten und in den Spitzlichtern besser. Die charakteristische Kurve der Bromidpapiere hat eine ausgeprägtere S-Form, d.h. diese Papiere arbeiten weniger linear. Die Arbeitsweise der Chlorobromidpapiere liegt dazwischen.

## Abhängigkeit der charakteristische Kurve von der Entwicklung

Sie verläuft etwas anders, als bei den Negativen. In den meisten Fällen nimmt bei längerer Entwicklung nur die Empfindlichkeit der Papiere zu.

Folgende Abbildung zeigt die charakteristischen Kurven eines Bromidpapiers, das bei 20° C und gegebenem Entwickler, verschieden lang entwickelt wurde. Die vom Hersteller empfohlene Entwicklungszeit beträgt 120sec. :



Bromidpapiere brauchen normalerweise eine minimale Entwicklungszeit von 90sec. Bei längerer Entwicklung verschieben sich die Kurven nach links und werden etwas steiler, was einen kleinen, aber sichtbaren Kontrastanstieg bewirkt. Im Unterschied dazu, verschieben sich die charakteristischen Kurven der Chloridpapiere nur nach links. Chlorobromidpapiere zeigen ein Verhalten, das dazwischen liegt.

Man hat bei allen Papieren einen gewissen Entwicklungsspielraum zwischen Unter- und Überentwicklung. Im vorangehenden Beispiel liegt er zwischen 90sec. und 240sec. Innerhalb dieser zwei Zeiten wird die maximale Schwärzung des Papieres erreicht, ohne dass der Schleier ansteigt.

## 24. Dichteumfang der Papiere:

Er entspricht dem Abschnitt auf der Ordinate, den man durch Projektion des Motivumfangs an der charakteristischen Kurve erhält.

Papiere besitzen normalerweise einen Dichteumfang von  $\Delta D = 2$ . Dias können sogar einen Dichteumfang von bis zu  $\Delta D = 3$  erreichen.

## 25. Belichtungsumfang der Papiere:

Er entspricht dem Verhältnis der kleinsten zur grössten, bei einer normalen Vergrößerung brauchbaren, Belichtung.

## 26. Belichtungsspielraum der Papiere:

Theoretisch wäre dann ein Belichtungsspielraum vorhanden, wenn der Motivumfang kleiner als der Belichtungsumfang des Papiers ist.

Der Belichtungsspielraum muss bei Papieren jedoch in einem anderen Zusammenhang als bei Negativen betrachtet werden. Durch den visuellen Aspekt, den man mit einer Fotografie erzielen will, ist ihr Kontrast und ihr Dichteumfang, und damit auch die Belichtung, vorgegeben. Streng genommen gibt es deshalb pro Negativ nur eine richtige Belichtung. In gewissen Grenzen kann man unterbelichtete Papiere durch längere Entwicklung retten, wenn man einen Kontrastanstieg in Kauf nimmt. Das Gegenteil gilt für überbelichtete Papiere.

Belichtungs- und Entwicklungsspielraum hängen eng zusammen. Man kann nie beide zur selben Zeit ausnützen. Es ist von Vorteil, wenn man immer gleich lange entwickelt und nur die Belichtung variiert.

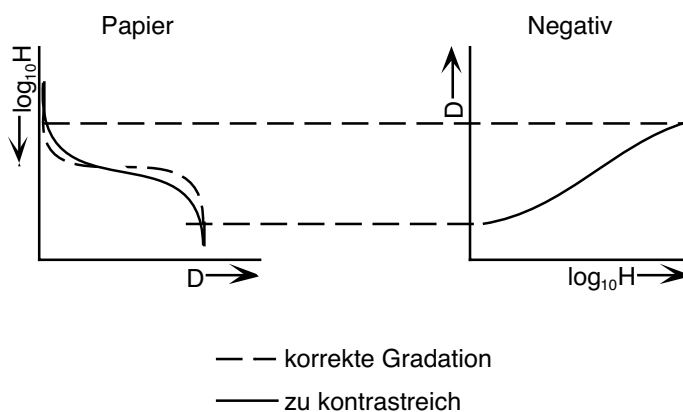
## 27. Anforderungen an Papierabzüge:

Alle wichtigen Tonwerte des Negativs sollten auf dem Papierabzug sichtbar sein.

Der Papierabzug soll den vollen möglichen Tonwertumfang des Papiers ausnützen, d.h. es sollten weisse Stellen (=  $D_{\min}$ ) und Stellen mit maximaler Schwärzung vorhanden sein.

Die Belichtung des Papiers hängt von den entsprechenden Dichten im Negativ ab. Je dichter das Negativ ist, desto geringer wird die Belichtung und umgekehrt. Die Belichtung durch die dunkelsten Stellen des Negativs (=Spitzlichter) soll dem Fuss der charakteristischen Kurve des Papiers entsprechen, die Belichtung durch die hellsten Stellen (=Schatten) dem Schulterteil. Der Belichtungsumfang des Papiers muss also dem Dichteumfang des Negativs entsprechen.

Die Abbildung zeigt den Zusammenhang der charakteristischen Kurve eines Negativs mit den charakteristischen Kurven von zwei verschiedenen Papieren :



Wie aus den vorangehenden Kapiteln hervorgeht, hängt der Dichteumfang eines Negativs vom Motivumfang, von der Emulsion, von der Belichtung und vom Entwicklungsgrad ab. Dadurch können die Dichteumfänge der Negative stark variieren. Weil der Kontrast der Papiere aber nur wenig durch die Entwicklung beeinflusst werden kann, genügt ein Papier nicht für alle Negative. In der Praxis werden Papiere in einer Serie verschiedener Gradationen mit verschiedenen Belichtungsumfängen produziert.



## 28. Papiergradation:

Eine Gradation beschreibt die Wiedergabe der Helligkeiten im Motiv in Dichteeinheiten. Bei gleicher Papiersorte und Entwicklung variieren bei den verschiedenen Gradationen nur Kontrast und Belichtungsumfang. Mit zunehmendem Kontrast nimmt der Belichtungsumfang ab. Die maximale Schwärzung bleibt gleich. Die charakteristischen Kurven verschiedener Gradationen des gleichen Materials kreuzen sich bei gleicher Dichte ( $D = 0.6-0.8$ , je nach Material). Die Belichtung, welche dieser Dichte entspricht, ergibt also bei allen Gradationen das gleiche mittlere Grau. Dies ist von grossem Vorteil, wenn beim Vergrössern die Gradation gewechselt werden muss.

Papiere mit hohem Kontrast werden als hart, solche mit mittlerem Kontrast als normal und solche mit kleinem Kontrast als weich bezeichnet. Oft werden die Papiere auch nach Gradationsnummern klassiert. Die Einteilung erfolgt nach ISO-Norm, wobei Gamma ähnlich wie bei den Negativmaterialien berechnet wird :

<b>Gamma</b>	<b>Gradationsnummer</b>
1.176 - 1.328	0
1.412 - 1.594	1
1.694 - 1.913	2
2.033 - 2.295	3
2.439 - 2.754	4
2.927 - 3.305	5

Die Bezeichnung weich heisst nicht, dass ein Papier für weiche Negative gemacht wurde. Ist ein Negativ kontrastreich, so ist sein Dichteumfang gross. Um beim Vergrössern keine Tonwerte zu verlieren, wird ein Papier mit grossem Belichtungsumfang und damit kleinem Kontrast benötigt. Für die Vergrösserung harter Negative werden deshalb normalerweise weiche Papiere gebraucht.

Negative vom gleichen Motiv, die sich nur im Kontrast unterscheiden, ergeben mit der passenden Gradation praktisch identische Abzüge.

Wird für die Vergrösserung eines Negativs ein zu hartes Papier benützt, so sind entweder die Schattenpartien unterbelichtet oder die Spitzlichter überbelichtet und man verliert an Zeichnung. Nimmt man ein zu weiches Papier, so enthält der Papierabzug entweder weisse oder satt schwarze Bildstellen, aber nicht beides gleichzeitig. Das Bild wirkt flau.

Es empfiehlt sich, Negative so zu entwickeln, dass sie auf normalem Papier vergrössert werden können. So hat man immer noch Ausweichmöglichkeiten, wenn das Negativ zu hart oder zu weich ausfällt.

## 29. Probleme bei Motiven mit hohem Kontrast:

Die schon erwähnten Anforderungen an Papierabzüge ergeben nur bei normalem Motivumfang befriedigende Resultate. Bei sehr hohem Motivumfang erhält man zu flache Papierabzüge, da der Motivumfang viel grösser als der maximale Dichteumfang des Papiers ist. Folgende drei

Lösungen sind möglich :

1. Man benützt zur Vergrößerung eine härtere Gradation und opfert in den Schattenpartien oder in den Spitzlichtern an Zeichnung. Diese Lösung ergibt oft befriedigende Resultate.
2. Wie oben wird eine härtere Gradation benützt. Damit keine Details verloren gehen, werden Schattenpartien abgewedelt und/oder Spitzlichter nachbelichtet.
3. Es wird eine Kontrastmaske erstellt, die zusammen mit dem Negativ auf eine härtere Gradation vergrössert wird.

### 30. Tonwertproduktion:

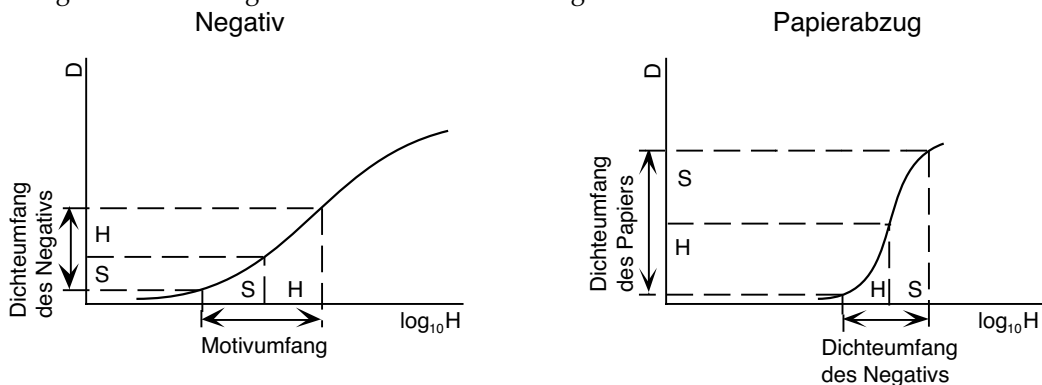
Die Beziehung zwischen den Reflexionsdichten des Papierabzuges und den entsprechenden Helligkeiten und Farben im Motiv wird Tonwertproduktion genannt.

Normalerweise besteht das Ziel in der Fotografie darin, dass auf dem Papierabzug jeder Tonwert wieder möglichst die gleiche relative Position auf der Tonwertskala einnimmt. Dies ist nicht immer möglich. Eine Tonwertseparation über die ganze Tonwertskala sollte aber mindestens beibehalten werden.

Weil der Dichteumfang des Papiers kleiner als der durchschnittliche Motivumfang ist, können die Tonwerte nicht identisch wiedergegeben werden. Ein Optimum in der Tonwertproduktion ist deshalb dann erreicht, wenn die Tonwerte über die ganze Skala proportional wiedergegeben werden.

Heutige Papiere haben charakteristische Kurven mit einem kurzen linearen Teil und einem langen Fuss. Beim Vergrössern kann deshalb nicht nur im linearen Teil gearbeitet werden und eine Verzerrung der Tonwerte ist unumgänglich. Dem kann aber entgegengewirkt werden, indem das Negativ entsprechend angepasst wird. Glücklicherweise besitzen heutige Negativmaterialien auch charakteristische Kurven mit einem langen Fuss, was eine, den Papieren entgegengesetzte, Verzerrung bewirkt.

Folgende Abbildung soll diesen Zusammenhang verdeutlichen :



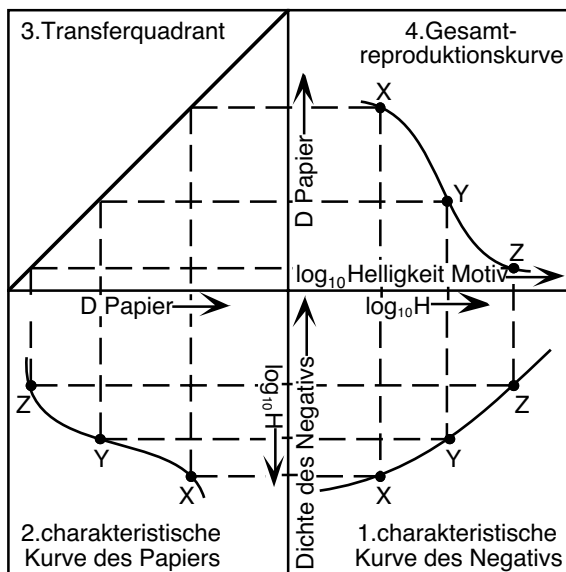
S = Schattenpartien, kleiner Kontrast  
 H = Spitzlichter, grosser Kontrast

S = Schattenpartien, grosser Kontrast  
 H = Spitzlichter, kleiner Kontrast

Beim Negativ liegen die Schattenpartien auf dem Fuss der charakteristischen Kurve und die Spitzlichter auf dem linearen Teil. Der Kontrast in den Schattenpartien ist also kleiner als in den Spitzlichtern. Genau das Gegenteil ist beim Papierabzug der Fall. Dadurch wird die Verzerrung der beiden Materialien einigermaßen ausgeglichen und man erhält eine proportionale Tonwertreproduktion über die ganze Tonwertskala.

### 31. Quadrantdiagramm / Jones Diagramm:

Es werden auch grafische Methoden für Tonwertreproduktionsstudien angewendet. Eine dieser Methoden wird Quadrantdiagramm genannt, dessen einfachste Form in der folgenden Abbildung dargestellt ist :



Man benötigt dazu vier Quadranten, einer repräsentiert das Negativ, einer das Papier, einer die Gesamtreproduktionskurve und der vierte wird als Transferquadrant benützt. Bei detaillierteren Studien können noch zusätzliche Quadranten eingeführt werden. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn die Streuung, oder die Bedingungen, unter denen das Bild betrachtet wird, berücksichtigt werden.

Im ersten Quadranten werden die Dichten des Negativs gegenüber den Helligkeiten des Motivs aufgetragen. Berücksichtigt man das Streulicht nicht, so entsprechen die Helligkeiten des Motivs den Belichtungen des Films und man erhält die charakteristische Kurve des Negativs.

Der zweite Quadrant enthält die charakteristische Kurve des Papiers. Diese wurde um 90° im Uhrzeigersinn gedreht, damit die Dichten des Negativs mit den Belichtungen des Papiers übereinstimmen.

Schlussendlich möchte man im vierten Quadranten die Dichten des Papiers gegenüber den Helligkeiten des Motivs aufgetragen haben.

Dazu legt man zum Beispiel, ausgehend vom Punkt X auf der charakteristischen Kurve des Papiers, eine Parallele zur Ordinaten und spiegelt diese an der, um 45° geneigten, Geraden im

Transferquadranten. Diese schneidet sich im vierten Quadranten mit der Geraden, die vom entsprechenden Punkt X auf der charakteristischen Kurve des Negativs ausgeht und parallel zur Ordinaten verläuft. Wird dieses Verfahren für verschiedene Punkte angewendet, so erhält man mehrere Schnittpunkte, deren Verbindung die Gesamtreproduktionskurve ergibt.

Bei exakter Reproduktion entspricht die Gesamtreproduktionskurve einer Geraden im Winkel von  $45^\circ$ . In der Praxis ist die Gesamtreproduktionskurve, durch die Nichtlinearität der charakteristischen Kurven von Negativ und Papier, meistens mehr oder weniger S-förmig. Ein Abflachen im oberen Teil bedeutet, dass die Tonwerte der Schattenpartien komprimiert werden. Dies ergibt sich aus der Nichtlinearität im Fuss der charakteristischen Kurve des Negativs. Flachet die Kurve im unteren Teil ab, so resultiert eine Tonwertkompression der Spitzlichter. Der Grund dafür liegt in der Nichtlinearität im Fuss der charakteristischen Kurve des Papiers.

### **32. Reziprozitätsgesetz:**

Das Reziprozitätsgesetz besagt, dass fotochemische Effekte für jedes fotosensitive Material proportional zur einfallenden Lichtenergie sind, d.h. zum Produkt von Intensität und Belichtungszeit.

Für fotografische Emulsionen bedeutet das, dass bei konstantem Produkt von Beleuchtungsstärke und Belichtungszeit dieselbe Dichte resultiert ( $H = E \times t$ ).

### **Reziprozitätsfehler**

Man entdeckte, dass der fotografische Effekt von den tatsächlichen Werten der Beleuchtungsstärke und der Belichtungszeit abhängt. Der daraus resultierende Fehler gegenüber der Gleichung  $H = E \times t$  wurde Reziprozitätsfehler genannt. Er liegt darin begründet, dass der Effekt der Belichtung eines fotografischen Materials vom Mass, mit dem die Energie der Emulsion zugeführt wird, abhängt. Je nach zugeführter Energiemenge besitzt das latente Bild eine unterschiedliche Topografie. Alle Emulsionen zeigen Reziprozitätsfehler, die meistens nur bei sehr hohen oder niederen Beleuchtungsstärken und Belichtungszeiten ins Gewicht fallen.

In der Sensitometrie muss der Reziprozitätsfehler aber oft berücksichtigt werden. Wird zum Beispiel ein Graukeil hergestellt, so erhält man bei Variation der Belichtungszeit nicht das gleiche Resultat wie wenn die Intensität variiert wird. Damit man eine repräsentative charakteristische Kurve erhält, muss der Graukeil den Gegebenheiten entsprechend hergestellt werden.

(Im Farbskript, in Kapitel 16, wird der Reziprozitätsfehler genau beschrieben.)

### **Intermittenz**

Eine Belichtung in Intervallen ergibt infolge des Reziprozitätsfehlers nicht immer dasselbe Resultat wie eine kontinuierliche Belichtung der gleichen Gesamtdauer. Die Abweichung der beiden Belichtungsarten bezeichnet man als Intermittenz-Effekt. Er hängt vom Material ab. Sie ist in der Sensitometrie von Bedeutung, weil einige Sensitometer mit Blitzlicht belichten. Wenn die Frequenz des Blitzes jedoch einen gewissen Wert überschreitet, tritt der Intermittenz-Effekt

nicht mehr auf. Dieser Wert hängt von der Intensität des Blitzes ab.

### **33. Sensitometrie in der Praxis:**

Eine mögliche Bestimmung der charakteristische Kurve einer Emulsion wäre, die Helligkeiten im Motiv zu messen, und diese dann gegen die entsprechenden Dichten des Negativs aufzutragen. Da dies viel zu aufwendig ist, und durch Streulicht in der Kamera verfälscht wird, werden in der Praxis Standardnegative (= Graukeile) folgendermassen hergestellt und ausgemessen :

1. Die Belichtung des Materials erfolgt in abgestuften, bekannten Belichtungen.  
Dazu wird meistens ein Sensitometer benützt.
2. Das belichtete Material wird unter Standardbedingungen entwickelt.
3. Danach werden die Dichten mit einem Densitometer ausgemessen und gegen die entsprechenden bekannten Belichtungen aufgetragen.

Dasselbe gilt für die Bestimmung der charakteristischen Kurve von Papieren.

### **34. Sensitometer:**

Das Sensitometer ist ein Instrument, mit dem fotografisches Material in abgestuften Schritten, deren Wert genau bekannt ist, belichtet wird. Es besteht im Wesentlichen aus einer Lichtquelle mit standardisierter Intensität und Farbtemperatur ( $\approx 5500$  K) und einem Mittel zur Modulation der Belichtung. Je nach Bestimmung des Materials wird die Beleuchtungsstärke oder die Belichtungszeit moduliert. Wird letztere moduliert, erhält man eine Zeitskala. Die Modulation der Beleuchtungsstärke ergibt eine Intensitätsskala, welche normalerweise die Belichtung in der Fotografie besser repräsentiert. Die Belichtungsschritte betragen meistens  $0.3 / 0.2 / 0.15 / 0.1 \log_{10}H$ .

### **35. Densitometer für S/W-Materialien:**

Densitometer sind Fotometer zur Messung fotografischer Dichten. Es gibt Transmissionsdensitometer, Reflexionsdensitometer und Densitometer, mit denen beide Arten von Dichten gemessen werden können. Sie werden nach zwei Arbeitsweisen eingeteilt :

Visuelle Densitometer, bei welchen der Detektor durch das menschliche Auge ersetzt wird. Von Auge werden zwei Lichtfelder, das des Messstrahls und das des Referenzstrahls, verglichen. Visuelle Densitometer sind zwar nur noch selten anzutreffen, haben aber den Vorteil, dass sie einfach und relativ billig sind.

Elektronische Densitometer, die heute meistens eine Fotodiode oder einen Fototransistor als Detektor besitzen. Es existiert eine grosse Vielfalt von elektronischen Densitometern.

### **Einzelstrahl-Densitometer mit direkter Messung**

Diese Densitometer sind am häufigsten anzutreffen. Sie bestehen aus einem lichtempfindlichen Detektor, der durch einen Lichtstrahl beleuchtet wird, in den die zu messende Probe gehalten wird. Die Antwort des Detektors wird auf einem Zähler angezeigt, der in Dichteeinheiten kalibriert ist. Densitometer von diesem Typus müssen linear in Bezug zu Beleuchtungsänderungen reagieren. Die Dichte  $D=0$  wird justiert, indem ohne Probe gemessen wird. Eventuell wird auch die Höchste Dichte, mit einer Standardprobe im Strahl, justiert. Bedingt durch Schwankungen in der Beleuchtung, der Elektronik und der Leistung des Detektors, muss häufig kalibriert werden, um ein Driften zu verhindern.

### **36. Farbdensitometer:**

Farbbilder bestehen bekannterweise aus drei Schichten, die je einen Farbstoff enthalten, der in einer der drei Primärfarben (Rot, Grün, Blau) absorbiert. Dichtemessungen in diesen drei spektralen Regionen genügen deshalb, um ein Farbbild zu beschreiben.

Farbdensitometer funktionieren prinzipiell gleich, wie Densitometer für S/W-Materialien, nur dass zusätzlich ein Filterradd mit den drei Farbfiltern (Rot, Grün, Blau) vor der Beleuchtungsquelle angebracht wird. Nacheinander werden durch die drei Filter die dazugehörigen Dichten gemessen. Die Filter sollten möglichst schmale Absorptionsbanden besitzen, damit nur im spektralen Absorptionsbereich der Farbstoffe gemessen wird. Auch Filter und Sensibilisierung der Fotozelle müssen sorgfältig aufeinander abgestimmt sein. Wie bei monochromen Densitometern wird das Einzelstrahl-Densitometer mit direkter Messung am häufigsten gebraucht.

In der Praxis sind folgende Dichteangaben, deren spektrale Antwort genau definiert ist, oft anzutreffen :

#### **Status A Dichten**

Sie werden mit einem standardisierten Filtersatz gemessen, der speziell für Ansichtsmaterial (Dias, Papiere) ausgelegt wurde. Misst man visuell neutrales Grau, so müssen die bei  $\approx 450\text{nm}$ ,  $\approx 550\text{nm}$  und  $\approx 650\text{nm}$  gemessenen Dichten alle gleich, und gleich gross wie die entsprechende Dichte eines S/W-Materials sein.

#### **Status M Dichten**

Der hier verwendete Filtersatz wurde den Negativmaterialien von Kodak angepasst, deren Rotempfindlichkeit stärker in Richtung Infrarot liegt. Es wird bei  $\approx 450\text{nm}$ ,  $\approx 550\text{nm}$  und  $\approx 700\text{nm}$  gemessen. Status M Dichten messen die Dichten des Negativs, wie sie vom Fotopapier gesehen werden.

Man muss sich bewusst sein, dass Farbdensitometer nur integrale Dichten messen. Dies genügt jedoch für die meisten Anwendungen. Es gibt keine Methode zur Messung analytischer Dichten, sie können nur berechnet werden.

(Im Farbskript, im Anhang, werden analytische und integrale Dichten genau beschrieben.)

**37. Literatur:**

Ralph E. Jacobson, Sidney F. Ray, Geoffrey G. Attridge :

**The Manual of PHOTOGRAPHY**

Focal Press, London and Boston, 1988