CHIMIA

Volumen 10 Fasc. 8 1956 Pag. 173–202

Untersuchung der physikalischen Reifung von Bromsilbergelatineemulsionen in einfachen Systemen

Von PD Dr. H. AMMANN-BRASS

Laboratorium für photographisch-chemische Industrie, Fribourg

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. John Eggert, meinem hochverehrten Lehrer und Freund, dem verdienten Förderer der wissenschaftlichen Photographie, zur Vollendung seines 65. Lebensjahres gewidmet

Inhaltsübersicht

I. Bildung und Eigenschaften der Silberhalogenide

1. Bildung. 2. Löslichkeit. 3. Verteilungszustand. 4. Reifung

II. Methoden zur Herstellung von Bromsilbersolen bzw. -suspensionen

1. Herstellung in Abwesenheit von Schutzkolloiden. 2. Herstellung in Gegenwart von Schutzkolloiden. 3. Stabilitätsmaximum von AgBr-Solen ohne oder mit Gelatine

III. Photographische Emulsionen

A. Konventionelle Herstellungsmethoden
1. Emulsionsprozeß. 2. Beeinflussung der Eigenschaften. 3. Halogenidüberschuß. 4. Diskussion der gebräuchlichen Emulsionsverfahren

B. Neue Wege in der photographischen Emulsionstechnik
1. Getrennte Fällung und Reifung. 1.1. Fällung. Vorschrift zur Herstellung der Grundemulsion A. 1.2. Physikalische Reifung. – 2. Ausführung und Ergebnis von Reifversuchen. 2.1. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der *Grundemulsion A*. 2.1.1. Nephelometrische Prüfung. 2.1.2. Elektronenmikroskopische Prüfung. 2.1.3. Sensitometrische Prüfung. 2.2. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der *Grundemulsion B*. Herstellung der Grundemulsion B. 2.2.1. Nephelometrische Prüfung. 2.2.2. Lichtmikroskopische Prüfung. 2.3. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der *Grundemulsion C*

C. Schlußbemerkungen

I. Bildung und Eigenschaften der Silberhalogenide

1. Bildung

Wird eine Lösung von Silbernitrat in Wasser mit einer solchen eines Alkalihalogenides, z. B. Kaliumbromid, gemischt, so läßt sich unschwer die augenblicklich eintretende Bildung von Bromsilber erkennen. Die jedem Chemiker geläufige Reaktionsgleichung

$$Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Br^- = AgBr\downarrow + K^+ + NO_3^-$$

veranschaulicht die doppelte Umsetzung, in deren Verlauf – von klaren, farblosen Salzlösungen ausgehend – ein *heterogenes* System entsteht. Dient zur Fällung an Stelle von Kaliumbromid ein Alkalichlorid bzw. -jodid, so bildet sich in analoger Weise das entsprechende Silbersalz.

2. Löslichkeit

Über die Löslichkeit der Silberhalogenide (AgX) in Wasser orientiert Tab. 1.

Tab. 1. Löslichkeit von AgCl, AgBr und AgJ in Wasser bei Zimmer-Temperatur[1]

	Löslichkeit (Mol/Liter)	Löslichkeits-produkt
AgCl	$105 \cdot 10^{-7}$	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$6{,}3 \cdot 10^{-7}$	$4{,}0 \cdot 10^{-13}$
AgJ	$0{,}10 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-16}$

Die Löslichkeit der Silberhalogenide ist stark temperaturabhängig. Auf Grund der aus dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN[2] entnommenen Zahlenwerte ergibt sich für *Chlorsilber* nachstehender Zusammenhang:

Tab. 2. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von AgCl in Wasser

Temperatur (°C)	Löslichkeit (Mol/Liter)	Temperatur (°C)	Löslichkeit (Mol/Liter)
1,55	$39 \cdot 10^{-7}$	25,9	$135 \cdot 10^{-7}$
4,7	$46 \cdot 10^{-7}$	34,1	$191 \cdot 10^{-7}$
10	$62 \cdot 10^{-7}$	50	$364 \cdot 10^{-7}$
20	$107 \cdot 10^{-7}$	100	$1500 \cdot 10^{-7}$

[1] I. M. KOLTHOFF und E. B. SANDELL, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Third Edition, The Macmillan Comp., New York 1952, S. 58.

[2] LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*, HW I/632.

Auch für Brom- und Jodsilber besteht eine stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Während reines Wasser von Zimmertemperatur $6{,}3 \cdot 10^{-7}$ Mol AgBr im Liter löst, erhöht sich die Löslichkeit bei 100 °C auf $197 \cdot 10^{-7}$. Die Konzentrationszunahme der gesättigten Lösung beträgt in dem angegebenen Temperaturintervall rund das 30fache.

S. E. Sheppard, A. Ballard und A. Moyse[3] haben die Löslichkeit von Bromsilber in Gegenwart von *überschüssigem KBr* bei 50 °C gemessen. Sie finden für steigende (sehr) kleine Bromidüberschüsse zunächst die nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage zu erwartende Abnahme. Bei weiter steigendem KBr-Überschuß erreicht die Löslichkeit dann ein *Minimum*, um bei noch größeren Überschüssen wieder zuzunehmen. Die Erscheinung wird auf die Bildung von komplexen Ionen, wie $[AgBr_3]^{2-}$ und $[AgBr_5]^{4-}$ zurückgeführt[4] und hängt auch mit der Abnahme der Ionenaktivitäten bei wachsender Ionenstärke zusammen. Das Minimum liegt nach den Angaben der genannten Kodak-Forscher bei einer Überschuß*konzentration* zwischen 10^{-1} und 10^{-3} Mol KBr/Liter. Abb. 1 veranschaulicht die Abhängigkeit der AgBr-Löslichkeit vom Bromidüberschuß. Die Meßwerte in der Abbildung sind dem Diagramm von Sheppard und Mitarbeitern entnommen[5].

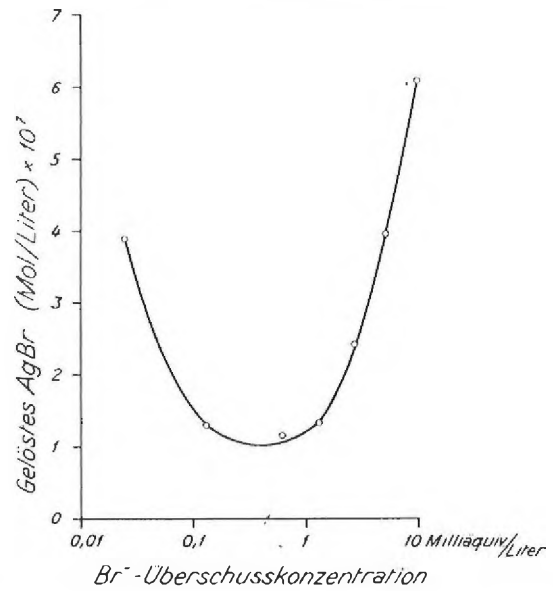


Abb. 1. Löslichkeit von AgBr in wässerigen KBr-Lösungen bei 50 °C

Die Löslichkeit von AgBr in Gegenwart überschüssigen Bromides der Konzentration von etwa 0,05 Mol/Liter erreicht bei 25 °C nach T. H. James und G. C. Higgins[6] den gleichen Wert, den Bromsilber in reinem Wasser aufweist.

[3] C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, Revised Edition, The Macmillan Comp., New York 1954, S. 6.

[4] H. Chateau und J. Pouradier, *Sci. Ind. phot.* [2] *23* (1952) 225.

[5] C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, Revised Edition, 1954, S. 7.

Auch die Lage des *Löslichkeitsminimums* ist temperaturabhängig. Nach Angaben von J. Pouradier[7] gilt folgende Beziehung zwischen Temperatur und Bromidüberschußkonzentration:

Tab. 3

Temperatur (°C)	KBr-Überschußkonzentration
20	$7{,}78 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
30	$9{,}88 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
40	$12{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
50	$15{,}6 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
60	$18{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter
70	$21{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter

3. Verteilungszustand

Je nach Wahl der Versuchsbedingungen entsteht das Silberhalogenid (AgX) entweder in feindisperser (kolloidaler) Verteilung oder aber als flockiges oder pulvriges, von der gelösten Phase durch Filtrieren quantitativ abtrennbares Präzipitat. Niedrige AgX-Konzentration, *sehr kleiner* Halogenidüberschuß sowie tiefe Temperatur begünstigen die kolloidale Verteilung. Dagegen fällt das Halogensilber bei Anwendung konzentrierter Ausgangslösungen, in völliger Abwesenheit oder in Gegenwart großer Halogenidüberschüsse und bei hoher Temperatur zunächst flockig aus. Der Niederschlag wird allmählich grobdispers. Neben diesen beiden extremen Formen der Verteilung sind auch alle Übergänge bekannt. Während die analytische Chemie vor allem an der grobkörnigen Form des Halogensilbers interessiert ist (quantitative Trennungsmethoden), wendet die photographisch-chemische Industrie ihre Aufmerksamkeit den Verfahren zur Herstellung fein- und mitteldisperser Silberhalogenidsysteme zu.

4. Reifung

Frisch gefällte Niederschläge von Halogensilber sind einem Alterungsprozeß unterworfen. Er ist an der mehr oder weniger raschen Änderung des Verteilungszustandes zu erkennen. Das Halogensilber wird infolge des durch Koagulation und (oder) Ostwald-Reifung zustande kommenden Teilchenwachstums zusehends gröber[8]. Der Alterungsprozeß wird als *physikalische Reifung* bezeichnet. Ihre Geschwindigkeit nimmt zu mit Erhöhung der Temperatur und – nach Überschreiten eines Stabilitätsmaximums (vgl. S. 176) – mit wachsender Konzentration der Überschußkomponente. Die Reifung wird in Gegenwart von Schutzkolloiden gehemmt.

[6] T. H. James und G. C. Higgins, *Fundamentals of Photographic Theory*, John Wiley & Sons Inc., New York 1948, S. 23.

[7] J. Pouradier, private Mitteilung.

[8] a) B. Jirgensons und M. Straumanis, *Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie*, J. F. Bergmann, München 1949, S. 196. – b) A. Lottermoser und C. Kalauch, *Kolloidchemie*, dritte Auflage, Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1954, S. 15 und 188.

II. Methoden zur Herstellung von Bromsilbersolen

1. Herstellung in Abwesenheit von Schutzkolloiden

Die Bildung kolloidalen Halogensilbers setzt das Vorhandensein günstiger Temperatur- und Konzentrationsbedingungen in der Entstehungsphase voraus.

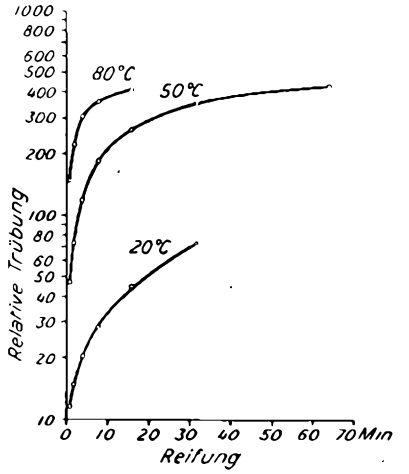


Abb. 2. Reifung von schutzkolloidfreien AgBr-Solen bei 20 °C, 50 °C und 80 °C. [AgBr] 13,3 Milliäquiv./Liter, [Br^--Überschuß] 34 Milliäquiv./Liter, Abszisse: Reifdauer in Minuten, Ordinate: Relative Trübung (Log.)

Es ist seit langem bekannt, daß Silberjodid unter sonst vergleichbaren Voraussetzungen viel stabilere Sole bildet als das Bromsilber. Chlorsilbersole zeigen eine geringere Beständigkeit. Silberrhodanid, welches in der photographischen Emulsionstechnik neuerdings eine wichtige Rolle spielt, verhält sich in dieser Hinsicht noch ungünstiger[9]. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im wesentlichen auf die Ergebnisse von Untersuchungen an *Bromsilbersystemen*.

Die Herstellung von AgBr-Solen *sehr* niedriger Konzentration bereitet keine Schwierigkeiten, sofern an die Stabilität des kolloiden Zustandes keine zu hohen Anforderungen gestellt werden. Handelt es sich jedoch darum, Sole höherer Konzentration von relativ guter Beständigkeit zu erzeugen, so erscheint die Aufgabestellung unter einem völlig neuen Aspekt.

Bromsilbersole mit einem Gehalt der dispersen Phase von etwa 0,05 Mol/Liter lassen schon nach ihrer Entstehung eine verhältnismäßig rasch einsetzende Teilchenvergrößerung erkennen, die durch Trübungsmessung quantitativ verfolgt werden kann. In stark gealterten Suspensionen tritt allmählich Sedimentation des Bromsilbers und damit Entmischung ein.

Abb. 2 zeigt die Trübungszunahme schutzkolloidfreier Bromsilbersuspensionen während der Reifung bei verschiedenen Temperaturen. Die AgBr-Konzentration in den untersuchten Systemen beträgt in allen Fällen 13,3 Milliäquiv./Liter, die Bromidüberschußkonzentration 34 Milliäquiv./Liter und die Fällungs- *und* Reiftemperatur 20 °C, 50 °C bzw. 80 °C. Das Diagramm veranschaulicht den Einfluß von Temperatur und Reifdauer auf das Teilchenwachstum. (Die entnommenen Suspensionsproben wurden zur Trübungsmessung 30-fach verdünnt.)

2. Herstellung in Gegenwart von Schutzkolloiden

Sole bzw. Suspensionen von *mittlerer* bis *hoher* AgBr-Konzentration lassen sich nur unter Anwendung eines Kunstgriffes herstellen. Die Ausflockung von Halogensilber wird schon in Gegenwart verhältnismäßig geringer Mengen von Gelatine verhindert bzw. verzögert. Die Gelatine, welche hinsichtlich ihrer Schutzkolloideigenschaften alle bis heute bekannten natürlichen und synthetischen Stoffe bei weitem übertrifft, liegt in *gelöster* Form vor. Die Bildung der Halogensilbergelatine*suspensionen* (die Fachsprache bedient sich des Ausdruckes «Emulsionen») erfolgt daher in der Regel bei Temperaturen von 30 °C (besser 40 °C) und darüber. Unter günstigen Voraussetzungen lassen sich auf diese Weise in einer 4prozentigen Gelatinelösung 0,8 Mol AgBr im Liter und mehr fein dispergieren[10].

3. Stabilitätsmaximum von AgBr-Solen bzw. Suspensionen ohne oder mit Gelatine

Eine Reihe von Forschern hat sich um die Untersuchung von schutzkolloidfreien Halogensilbersolen verdient gemacht. Es sei hier auf eine Publikation aus dem Jahre 1932 von A. Basinski über die Stabilität der negativen und positiven Halogen- und Rhodansilbersole verwiesen.

A. Basinski[11] orientiert über die Konzentration der Überschußkomponente in Halogensilbersolen, deren Stabilität den Maximalwert erreicht (Tab. 4).

Tab. 4. Vergleich der Optimalkonzentrationen der überschüssigen Elektrolyte, bei denen die Maxima der Stabilitäten auftreten (Konzentration der AgX-Sole 20 Millimol/Liter)

	Negative AgX-Sole		
	− AgCl	− AgBr	− AgJ
Konzentration des Halogenidüberschusses in Millimol/Liter	10	1 bis 2	0,2 bis 1
	Positive AgX-Sole		
	+ AgCl	+ AgBr	+ AgJ
Konzentration des $AgNO_3$-Überschusses in Millimol/Liter	5	2	1 bis 2

Besonderes Interesse gebührt den in den letzten Jahren von B. Težak und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen der Fällungs- und Koagulations-

[9] A. Basinski, *Kolloid-Beih. 36* (1932) 282.

[10] P. Demers, a) *Canad. J. Res. A 25* (1947) 235. – b) *Sci. Ind. phot.* [2] *23* (1952) 2.

[11] A. Basinski, *Kolloid-Beih. 36* (1932) 294.

erscheinungen bei Silberhalogeniden, über welche E. MATIJEVIĆ[12] in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet hat. Diese Forscher liefern wertvolles Tatsachenmaterial zur Frage der Stabilisierung der Sole, sowie deren Koagulation durch Fremdelektrolyte. Die Arbeiten vermitteln ein abgerundetes Bild unserer Kenntnisse solcher Systeme.

Frühere Untersuchungen über die Stabilität von AgX-Solen beziehen sich auf schutzkolloidfreie Systeme mit niedriger Konzentration der dispersen Phase. Wie liegen nun die Verhältnisse, wenn die Untersuchungen auf Systeme beliebiger AgX-Konzentration ausgedehnt werden, welche zudem ein Schutzkolloid, wie z. B. Gelatine, zur Verhinderung der Ausflockung von AgX enthalten? Angeregt durch die Arbeiten BASINSKIS, wurden zur Beantwortung dieser Frage im Laboratorium des Verfassers Suspensionen durch rasche Mischung der wässerigen Ausgangslösungen von $AgNO_3$ und KBr in Abwesenheit bzw. in Gegenwart von Gelatine hergestellt und bei der angegebenen Temperatur digeriert. Das während der Reifung stattfindende «Korn»-Wachstum wurde durch Messung der Trübungsänderung an Emulsionsproben verfolgt. Es interessiert vor allem, ob und wie die *Lage* des Stabilitätsmaximums von der AgBr-Konzentration abhängt.

Über Konzentrationsverhältnisse und Temperatur der den Diagrammen zugrunde liegenden Versuchsreihen gibt Tab. 5 Aufschluß.

Tab. 5

	AgBr Milliäquiv/L	Br^--Überschuß Milliäquiv/L	Gelatine %	Temperatur °C
Abb. 3	2,5	variiert	0	Zimmertemp.
Abb. 4	1,3	variiert	0,13	77
Abb. 5	13,3	variiert	0,5	77
Abb. 6	133	variiert	1,0	77

Die zum Teil umgerechneten Trübungswerte in den Abbildungen beziehen sich durchwegs auf 0,45 Milliäquiv. AgBr im Liter der Meßlösung (entsprechend der 30fachen Verdünnung einer Prüfemulsion mit 13,3 Milliäquiv. AgBr im Liter).

Trotz beträchtlicher Unterschiede in der AgBr-Konzentration der Prüfemulsionen (1,3 bis 133 Milliäquiv./Liter) neben weiteren Variablen bei der Herstellung der AgBr-Sole (Gelatinekonzentration zwischen 0 und 1%; Temperatur etwa 20° bzw. 77°C) zeigen die Diagramme der Abb. 3 bis 6 eindeutig, daß die Trübungszunahme während der Reifung bei einer Bromidüberschußkonzentration von etwa 1 Milliäquiv./Liter am geringsten ist.

Nach diesem Befund ist die Lage des *Reifungsminimums*, das wir besser als *Stabilitätsmaximum* bezeichnen, nahezu oder völlig unabhängig von der Konzentration des AgBr. Ebenso ist offenbar auch der Einfluß des Gelatinegehaltes und der Temperatur auf die Lage des Stabilitätsmaximums von AgBr-Solen nur geringfügig. Es ist daran zu erinnern, daß Abb. 1 auch für die Löslichkeit ein Minimum bei einer Bromidüberschußkonzentration zwischen 0,1 und 1 Milliäquiv./Liter anzeigt! Die recht gute Übereinstimmung der Überschußoptima für das Löslichkeitsminimum von AgBr und für das Stabilitätsmaximum dessen Sole legt nahe, daß diese beiden Größen in einem ursächlichen Zusammenhang stehen. Die Arbeitshypothese, wonach das *Stabilitätsmaximum in AgBr-Solen mit dem Löslichkeitsminimum des Bromsilbers zusammenfällt*, hat sich bei der Übertragung dieser Erkenntnis auf die Praxis der Photoemulsionsherstellung als äußerst fruchtbar erwiesen.

Wie bereits BASINSKI experimentell nachwies, sind die Stabilitätsmaxima für AgCl und AgJ von demjenigen des AgBr verschieden. Es darf jedoch auch in diesem Fall erwartet werden, daß die AgX-*Konzentration* ohne nennenswerten Einfluß auf die Lage der Maximas ist.

III. Photographische Emulsionen

C. E. K. MEES[13] kennzeichnet in der ersten Auflage seines Standardwerkes die Herstellung lichtempfindlicher Emulsionen als "an art belonging to the practice rather than the theory of photography". Diese Charakterisierung ist um so treffender, als die Fortschritte in der Emulsionstechnik wohl bis in die dreißiger Jahre dieses Jahrhunderts vorwiegend auf die Erfahrungen empirischer Arbeitsmethoden abstellten. Auch heute noch verrät der Aufbau vieler Rezepte, wie groß der Einfluß rein praktischer Denkweise in der inzwischen zu hoher Blüte entwickelten photographisch-chemischen Industrie geblieben ist. Abgesehen von einer verhältnismäßig bescheidenen Zahl von Publikationen älteren Datums ist die technologisch orientierte Fachliteratur wenig umfangreich.

A. Konventionelle Herstellungsmethoden

1. Emulsionsprozeß

Die Bereitung der photographischen Emulsion verläuft in vier Stufen:

1. die «Fällung» (Bildung von AgX),
2. die physikalische Reifung (gewöhnlich «*erste* Reifung» genannt),
3. das Waschen,
4. die Nachreifung (auch als chemische Reifung bezeichnet).

In der *ersten* Stufe («Fällung») entsteht das Halogensilber in Gegenwart von Gelatine. Sein Verteilungszustand hängt – wie schon angedeutet wurde – in weitem Maße von den Arbeitsbedingungen ab. Die «Fäl-

[12] E. MATIJEVIĆ, *Chimia* 9 (1955) 287–98.

[13] C. E. K. MEES, *The Theory of the Photographic Process*, The Macmillan Comp., New York 1942, S. 3.

lung» ist beendet, wenn alles $AgNO_3$ zugesetzt und damit die Neubildung von AgX abgeschlossen ist.

Die *zweite* Stufe, die physikalische Reifung, schließt sich bei *sehr* kurzer Mischdauer unmittelbar der ersten an. Bei längerer Mischdauer laufen Fällungs- und Reifvorgänge nebeneinander ab. In Gegenwart überschüssiger Halogenide wachsen dank der Wärmeeinwirkung (die Reifung findet bei Temperaturen zwischen 30 °C und 80 °C statt) die anfänglich kleinen Körner. Dabei nimmt die Lichtempfindlichkeit der Emulsion zu. Das Teilchenwachstum ist auch mit einer Verschiebung der Korngrößenverteilung verbunden, deren enger Zusammenhang mit den photographischen Eigenschaften feststeht[14].

Die *dritte* Stufe dient dazu, die Emulsion von allen wasserlöslichen Salzen (Nitrate und überschüssiges KBr) zu befreien, während in der *vierten* Stufe (Nachreifung) – wiederum durch eine entsprechend dosierte Wärmeeinwirkung – das Bromsilber mit der Gelatine bzw. deren Begleitsubstanzen chemische Spurenreaktionen eingeht, welche zur Entstehung der Empfindlichkeitszentren an der Kornoberfläche führen (Ag, Ag_2S).

Die nachstehenden Ausführungen befassen sich nur mit der Fällung und der physikalischen Reifung; denn diese Vorgänge sind gemeinsam verantwortlich für die in der Emulsion herrschenden Korngrößenverhältnisse.

2. *Beeinflussung der Eigenschaften*

Für die Beeinflussung während der Herstellung sind *vier* Faktoren ausschlaggebend:

1. Art und Menge der für die AgX-Bildung verwendeten – chemisch eindeutig definierbaren – Ausgangsstoffe wie Salze, eventuell Basen (z. B. NH_3) und Säuren.
2. Art und Menge der Gelatine.
3. Verfahrenstechnik (Festlegung der zeitlichen Mischfolge und Reifung, Temperatur).
4. Art und Menge von Fremdstoffen, welche gewichtsmäßig nur unwesentlich am Aufbau des AgX-Kornes beteiligt sind, jedoch dessen Eigenschaften spezifisch ändern. Als Beispiele hierfür seien genannt: optische Sensibilisatoren (Farbstoffe), chemisch Sensibilisatoren (Schwefelsensibilisatoren, Edelmetallsalze) und Stabilisatoren (meist organische Verbindungen, deren Aufgabe darin besteht, die photographischen Eigenschaften der Emulsion auch während einer längeren Lagerdauer konstant zu halten).

Die *Rezeptgestaltung* kennt keine starren Regeln, die eine sichere Voraussage des Ergebnisses auf Grund rein theoretischer oder praktischer Überlegungen gestatten. Dagegen sind dem Emulsionär seit den ersten Anfängen der Trockenplattenherstellung eine Anzahl von «Faustregeln» richtungsweisend, denen zufolge

langsame Mischung, kleine Gelatinekonzentration, großer Halogenidüberschuß und hohe Temperatur die Entstehung grobkörniger, hochempfindlicher Emulsionen mit geringem Kontrast, dagegen

rasche Mischung, hohe Gelatinekonzentration, kleiner Halogenidüberschuß und niedere (jedoch über dem Gelatineschmelzpunkt liegende) Temperatur die Bildung feinkörniger, wenig empfindlicher und kontrastreich arbeitender Emulsionen begünstigen.

Lange Zeit brachte die Wahl der Gelatine sehr viel *Unsicherheit* mit sich, da zunächst keine ausreichenden Prüfverfahren zur Charakterisierung dieses technisch wichtigen Schutzkolloides bekannt waren. Diese Unsicherheit war Ursache mancher Fehlresultate. Erst die von A. Steigmann[15] eingeführten Gelatinetestmethoden gaben Anstoß zu einer Klassierung der Gelatinen auf Grund ihres Gehaltes an Reif- und Hemmkörpern, die sich in der Folgezeit als äußerst nützlich erwies. Im Jahre 1948 gab der Verfasser ein Verfahren zur Kennzeichnung photographischer Gelatine bekannt, welches, auf den Arbeiten Steigmanns aufbauend, die Charakterisierung der Gelatine auf breiterer Basis weiterführte[16].

3. *Halogenidüberschuß*

Photographische Emulsionen, welche für eine Entwicklung nach vorausgegangener Belichtung bestimmt sind, werden ohne Ausnahme in Gegenwart eines meist erheblichen Halogenidüberschusses «gefällt»[17]. Freie Silberionen würden die lichtempfindliche Schicht rettungslos verschleiern.

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, beschleunigen die in der Praxis gebräuchlichen Überschüsse das Kornwachstum während der ersten Reifung, was richtigerweise auf ihre AgX-lösende Wirkung zurückgeführt wurde. Es ist bekannt, daß die Konzentration einer gesättigten Lösung unabhängig ist von der Menge des Bodenkörpers. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Löslichkeit des Silberhalogenides in einer photographischen Emulsion unabhängig vom AgX-Gehalt. Leider finden sich in der Fachliteratur sehr häufig Angaben über vorhandene Überschüsse, die sich auf die AgX-Menge in der Emulsion beziehen. Es ist für den Verlauf des Reifprozesses unwesentlich, ob der Halogenidüberschuß in einer Emulsion *a* oder *b* Mol % ausmacht, ausschlaggebend für die Reifgeschwindigkeit ist die *Konzentration* der in der Emulsion anwesenden, gelösten Komponenten, wobei auch Art und Konzentration der

[14] W. Meidinger, in A. Hay, *Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie*, Bd. 5, J. Springer, Wien 1932, S. 37.

[15] A. Steigmann, *Sci. Ind. phot.* [2] *6* (1935) 1–3.

[16] H. Ammann-Brass, *Kolloid-Z. 110* (1948) 105, 161.

[17] a) R. Jahr, in A. Hay, *Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie*, Bd. 4, S. 218. – b) C. E. K. Mees, *The Theory of the Photographic Process*, 1954, S. 6. – c) M. Abribat, *Chimie physique des couches sensibles photographiques*, Presses universitaires de France, Paris 1954, S. 49.

vorhandenen Kationen und der Gehalt an Nitraten von Einfluß sein können. Daß die Reifung einer AgBr-Emulsion – zum mindesten innerhalb gewisser Grenzen – wohl von der Br^--Überschußkonzentration, aber nicht vom AgBr-Gehalt abhängt, veranschaulichen die Abb. 3 bis 6, deren *Stabilitätsmaximum* (Trübungsminimum) trotz Änderung der AgBr-Konzentration im Verhältnis 1:100 *unverändert bei 1 Milliäquivalent Br^--Überschuß* liegt, wogegen nach der alten Bezeichnungsweise der Bromidüberschuß in den drei angeführten Beispielen 75 Mol% bzw. 7,5 Mol% bzw. 0,75 Mol% beträgt!

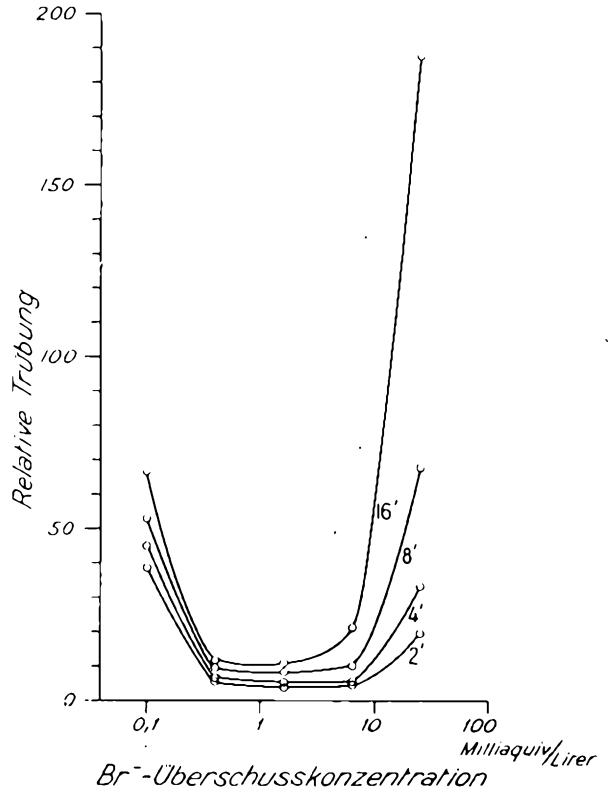


Abb. 3. [AgBr] 2,5 Milliäquiv./Liter, *ohne* Gelatine, Reifung 2 bis 16 Minuten bei Zimmertemperatur

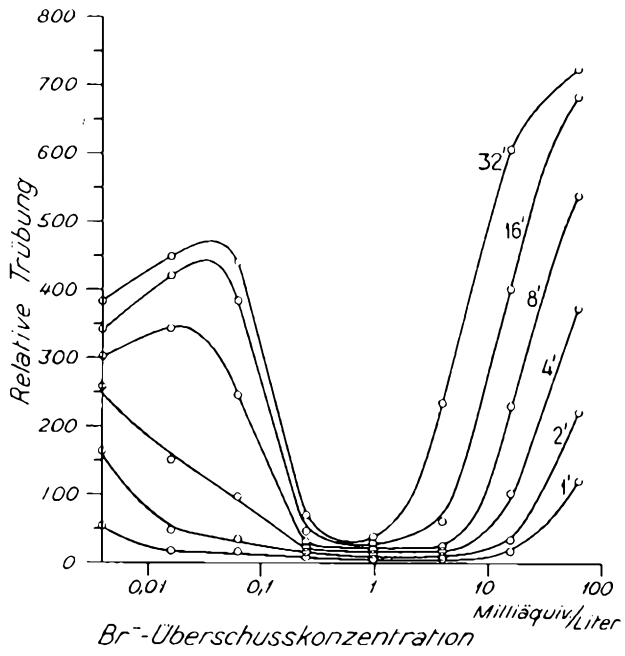


Abb. 5. [AgBr] 13,3 Milliäquiv./Liter, Gelatine EK 60-4370, Konz. 0,5%, Reifung 1 bis 32 Minuten bei 77°C

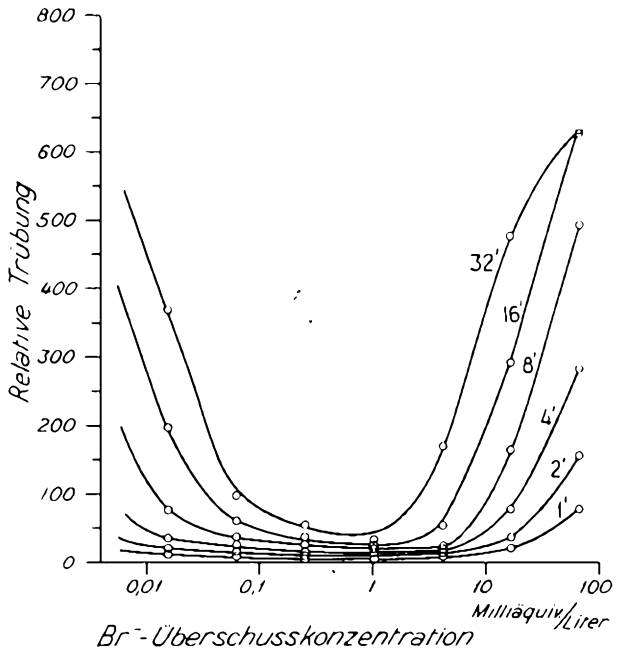


Abb. 4. [AgBr] 1,33 Milliäquiv./Liter, Gelatine EK 60-4370, Konz. 0,13%, Reifung 1 bis 32 Minuten bei 77°C

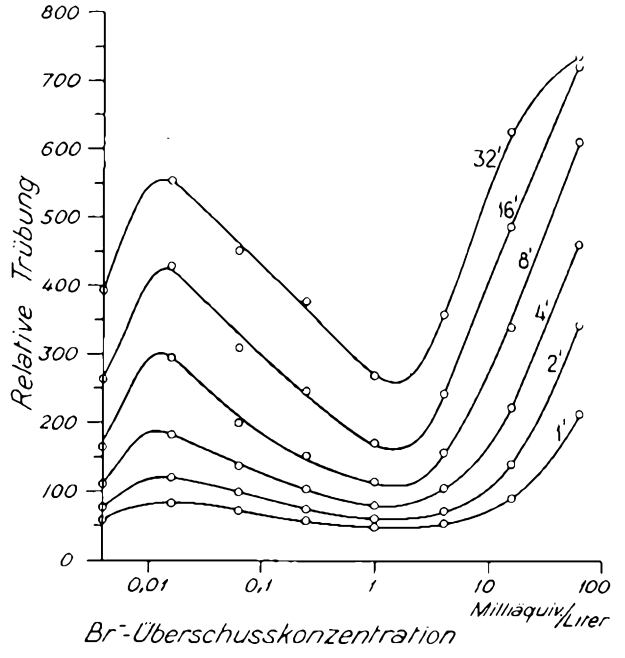


Abb. 6. [AgBr] 133 Milliäquiv./Liter, Gelatine EK 60-4370, Konz. 1,0%, Reifung 1 bis 32 Minuten bei 77°C

Abb. 3 bis 6. Einfluß des Bromidüberschusses auf die Trübungszunahme während der Reifung

Aus diesen Überlegungen geht eindeutig hervor, daß für die «Steuerung» des Fällungs- und Reifprozesses in photographischen Emulsionen die *Halogenidüberschußkonzentration* genauestens beachtet werden muß.

4. Diskussion der gebräuchlichen Emulsionsverfahren

Für Vergleiche zwischen verschiedenartigen Emulsionsrezepten hat sich die graphische Darstellung bewährt[18]. Sie gestattet die während der Herstellung von Silberhalogenidgelatineemulsionen eintretenden Konzentrationsverschiebungen rasch zu überblicken. Unabhängig vom Verfasser hat auch H. Sochier das gleiche Prinzip aufgegriffen und zur Anwendung empfohlen[19]. Dieses Prinzip bedient sich des *gleichzeitigen* Zulaufes von $AgNO_3$ und Alkalihalogenid in die im Mischgefäß enthaltene warme Gelatinelösung (Abb. 8). Auch hier ist während des Mischprozesses nur ein Teil der Gelatine zugegen.

Der «Doppeleinlauf» hat den Vorteil, daß die Konzentration der Überschußkomponente bis zur beendeten Fällung konstant gehalten werden kann. Halogensilber entsteht also, von Änderungen der Gelatine- und der Nitratkonzentration abgesehen, unter recht ähnlichen Voraussetzungen. Der Doppeleinlauf wird heute mit Erfolg zur Herstellung höchstkonzentrierter Emulsionen, wie sie für kernphysikalische Untersuchungen benötigt

Abb. 7 und 8. Schematische Darstellung des Fällungsprozesses

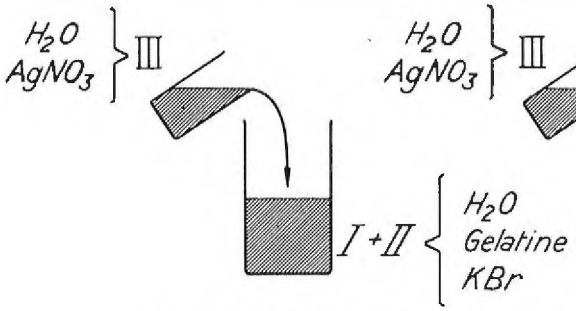


Abb. 7. Einfacher Einlauf

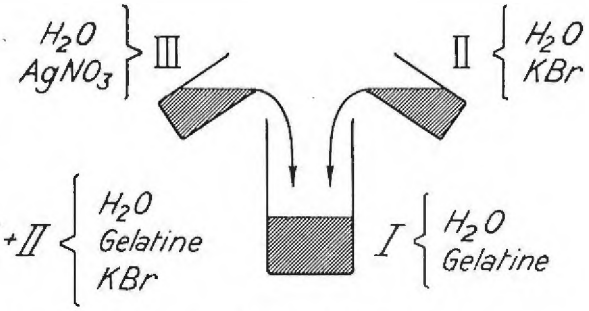


Abb. 8. Doppeleinlauf

Die Mehrzahl der in der photographischen Industrie ausgeführten Emulsionsverfahren * läßt das Halogensilber durch «Einlauf» einer wässerigen $AgNO_3$-Lösung in eine warme, Wasser, Gelatine und Alkali- bzw. Ammoniumhalogenid enthaltende Lösung entstehen (Abb. 7). In der Regel dient zum Ansatz nur ein Bruchteil der insgesamt verwendeten Gelatinemenge, der Rest wird erst nach beendeter Silbernitratzugabe eingerührt.

Bei diesem Fällungsprinzip erfolgt die Bildung des AgX in einer sich ständig ändernden Umgebung[19a]. Die extrem hohe Anfangskonzentration der Überschußkomponente nimmt mit fortschreitender Fällung bis zu einem bestimmten Endwert ab. Je länger die Mischdauer, desto stärker macht sich der Einfluß des Halogenidüberschusses geltend und desto rascher erfolgt das Kornwachstum.

Der sogenannte *Doppeleinlauf (double jet)* ist zwar durchaus nicht neu[20], hat sich jedoch erst verhältnismäßig spät in der Emulsionstechnik durchsetzen können, werden, herangezogen[21]. M. Abribat[22] weist auf die Fortschritte in der photographischen Emulsionstechnik hin, die dank Anwendung dieser Fällungsmethode erzielt worden sind.

B. Neue Wege in der photographischen Emulsionstechnik

1. Getrennte Fällung und Reifung

Die konventionellen Verfahren, welche die Herstellung mittel- bis hochempfindlicher photographischer Emulsionen zum Ziel haben, setzen in der Regel für die Bildung des Halogensilbers die Gegenwart von wenig Gelatine und zudem einen verhältnismäßig großen Halogenidüberschuß voraus, der die unmittelbar nach der AgX-Entstehung einsetzende physikalische Reifung beschleunigt. Diese verläuft im allgemeinen so rasch, daß die beiden Vorgänge sich zeitlich nicht auseinanderhalten lassen. Für die systematische Untersuchung der physikalischen Reifung sind daher *Entstehungs-* und *Wachstumsphase* durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen möglichst scharf voneinander zu trennen.

Nachstehend wird gezeigt, daß diese Aufgabe ohne Schwierigkeit durchführbar ist, wenn das Halogensilber unter den Bedingungen *der Minimallöslichkeit*, also der maximalen Stabilität, entsteht. Bildung und Reifung solcher Emulsionen erfolgen dann unter wesentlich einfacheren Voraussetzungen, als es bei Anwendung der konventionellen Arbeitsmethoden der Fall ist.

* Von den viel komplizierteren Fällungsmethoden in manchen Photopapieremulsionen soll hier nicht die Rede sein.

[18] H. Ammann-Brass, in J. W. Mitchell, *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Butterworth Scientific Publications Ltd., London 1951, S. 79.

[19] H. Sochier, *Einheitsformeln für Emulsionsrezepte als Hilfsmittel der Forschung*, Vortrag im Kolloquium des Photographischen Institutes der ETH, Zürich, Mai 1953 (nicht veröffentlicht).

[19a] *E. Klein, Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa Leverkusen–München*, Bd. 1, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955, S. 30.

[20] a) A. Steigmann, *IXe Congrès International de Photographie*, Paris 1935, S. 375. – b) P. Glafkides, *Chimie Photographique*, Publications Paul Montel, Paris 1949, S. 213.

[21] Siehe [19].

[22] M. Abribat, *Chimie physique des couches sensibles photographiques*, S. 61.

1.1. Fällung

Für die Fällungen war folgende Überlegung wegleitend: Schutzkolloidfreie AgBr-Sole weisen bei etwa 1 Milliäquiv./Liter Br^--Überschuß ein Stabilitätsmaximum auf. Außerdem hängt der optimale Überschuß nur in geringem Maße von der Bromsilberkonzentration ab. «Maximale Stabilität» ist nun aber gleichbedeutend mit «minimalem Kornwachstum». Wenn die Neigung zur Bildung stabiler AgBr-Sole bereits ohne Schutzkolloid ein Maximum erreicht, muß erwartet werden, daß die Stabilität in Gegenwart von Gelatine, namentlich bei mittleren und hohen AgBr-Konzentrationen, noch beträchtlich verbessert wird. Von dieser Annahme ausgehend, wurden Bromsilbergelatineemulsionen mit einem *Endüberschuß von 1 bis 2 Milliäquiv. KBr/Liter* hergestellt. Als Schutzkolloid dienten gereinigte (völlig aktivschwefelfreie) Gelatinen von Eastman-Kodak. Ihre Trübungscharakteristika wurden vor der Anwendung wie üblich aufgenommen[23]. Abb. 9 veranschaulicht den Typus einer ungehemmten Schweinshautgelatine (isoelektrischer Punkt 8,95). Abb. 10 kennzeichnet eine extrem gehemmte Kalbshautgelatine (isoelektrischer Punkt 4,70). Im zweiten Fall ist die Wirkung der reifungsverzögernden Hemmsubstanzen in der Gelatine am steilen Abfall der Kurven (in Richtung zunehmender Konzentrationen) zu erkennen. Die beiden Trübungsdiagramme geben über die *Schutzkolloideigenschaften* der Gelatine in AgX-Emulsionen erschöpfend Auskunft.

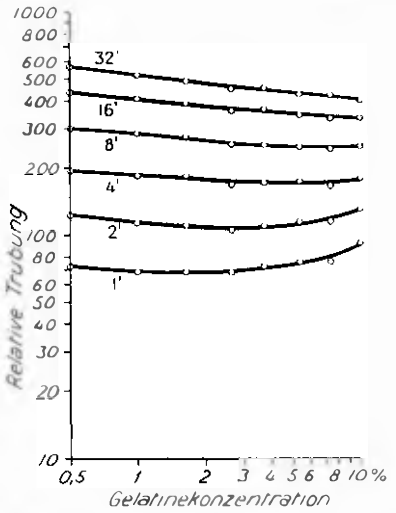


Abb. 9. Trübungsdiagramm der Gelatine Eastman-Kodak Nr. 60-6629 (gereinigte Schweinshautgelatine). Ordinate: Relative Trübung (Log.) Abszisse: Gelatinekonzentration (Log.)

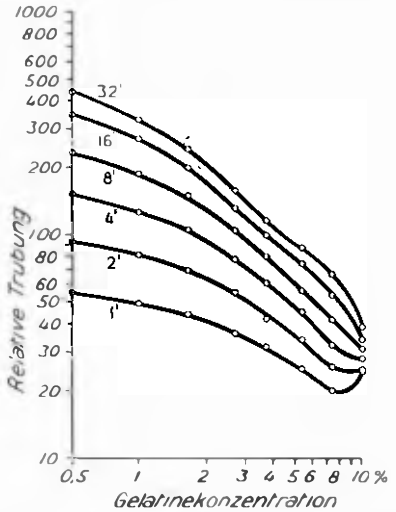


Abb. 10. Trübungsdiagramm der Gelatine Eastman-Kodak Nr. 60-4370 (gereinigte Kalbshautgelatine). Ordinate: Relative Trübung (Log.) Abszisse: Gelatinekonzentration (Log.)

Eine einfache *Emulsionsvorschrift*, welche als Ausgangspunkt für die später beschriebenen Reifversuche diente, sei nachstehend angeführt:

Grundemulsion A	Basisrezept für 1 Liter Emulsion	
I. H_2O, dest.	702 cm³	
Gelatine EK 60-6629	40 g	40 °C
1,00 *n*-KBr	134,8 cm³	
II. 1,00 *n*-$AgNO_3$	133,3 cm³	20 °C

«*Fällung*». Das (kalte) $AgNO_3$ fließt durch einen Analysentrichter in 6 Sekunden in die im Wasserbad auf 40 °C vorgewärmte Teillösung I. Ein automatisches Rührwerk gewährleistet die intensive Durchmischung der miteinander reagierenden Komponenten.

Die Erwärmung im Wasserbad (Temp. 40 °C) wird bis 5 Minuten nach Mischbeginn fortgesetzt. Die auf diese Weise gefällten Emulsionen sind für die Reifversuche bereit.

Zusammensetzung der Grundemulsion A. Nach beendeter Fällung liegen folgende, rechnerisch ermittelte Endkonzentrationen vor:

[AgBr]	133,3 Milliäquiv./Liter (entsprechend 25 g AgBr)
[KBr (Überschuß)]	1,5 Milliäquiv./Liter
[KNO_3]	133,3 Milliäquiv./Liter
[Gelatine Nr. 60-6629]	4% G/V

Die Wahl einer gereinigten, aktivschwefelfreien Gelatine (vgl. oben) trägt zur weiteren Vereinfachung der beabsichtigten Reifversuche bei.

Die Konzentration der freien Br-Ionen wurde durch potentiometrische Messung am Schluß der Fällung kontrolliert. Es konnte an Stelle des theoretischen Überschusses von 1,5 Milliäquiv. nur ein solcher von *1 Milliäquiv./Liter* nachgewiesen werden. Die gefundene Differenz wird damit erklärt, daß das feindisperse AgBr an seiner Oberfläche Bromionen adsorbiert, welche den Teilchen die stabilisierende (negative) Aufladung verleihen.

Die Br^--Konzentration ist nach beendeter Fällung nicht oder nur wenig höher, als sie gewöhnlich bei der Nachreifung gewaschener Emulsionen vorliegt.

[23] Siehe [16].

Die nach der gegebenen Vorschrift hergestellten Emulsionen sind durchsichtig. Dreihundertfach verdünnte Proben ergaben eine relative Trübung von 30 gegenüber 700 und mehr in (physikalisch) ausgereiften Emulsionen.

1.2. Physikalische Reifung

Das Kornwachstum in der Grundemulsion A ist unter den gewählten Fällungsbedingungen so gering, daß das System für eine kurze Zeitdauer von z. B. 5 bis 10 Minuten als praktisch *nichtreifend* bezeichnet werden darf. Es ist daher möglich, die Vorgänge der Fällung und Reifung mit der wünschenswerten Schärfe voneinander zu trennen.

Nach der vorgeschriebenen Fertigstellung der Grundemulsion A lassen sich die *Reifbedingungen* beliebig einstellen, z. B. eine Temperatur von 60 °C und eine Br^--Überschußkonzentration von 1 Milliäquiv. (unverändert) oder 60 Milliäquiv./Liter.

Der Verlauf der physikalischen Reifung läßt sich mit Hilfe nephelometrischer, licht- bzw. elektronenmikroskopischer und sensitometrischer Methoden qualitativ und quantitativ verfolgen. Ganz besonders wertvoll erweist sich die nephelometrische Messung, vor allem zur Untersuchung ungereifter und wenig gereifter Systeme, bei denen die Anwendung der Lichtmikroskopie völlig versagt.

2. Ausführung und Ergebnis von Reifversuchen

2.1. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der Grundemulsion A

Die Grundemulsion A wurde in drei gleiche Teile geteilt (A 1, A 2, A 3) und hierauf unter verschiedenen Bedingungen weiterverarbeitet:

A 1 wurde durch Erwärmung im Wasserbad von 40 °C auf 60 °C gebracht und dann nach Zusatz von 64 cm³ 0,001 *n*-KBr/Liter (d. h. bei unveränderter Überschußkonzentration von *1 Milliäquiv./Liter) bei 60 °C* gereift.

A 2 wurde wie A 1 von 40 °C auf 60 °C erwärmt und hierauf nach Zusatz von 64 cm³ 1,0 *n*-KBr/Liter (entsprechend *60 Milliäquiv. Br^--Gesamtüberschuß im Liter) bei 60 °C* digeriert.

A 3 wurde *(ohne* Erhöhung der Temperatur) auf dieselbe Überschußkonzentration von *60 Milliäquiv./Liter* wie A 2 gebracht, und *bei 40 °C* statt 60 °C gereift.

2.1.1. Nephelometrische Prüfung

Die Abb. 11 und 12 geben über die Trübungszunahme während der Reifung und damit über das Kornwachstum Auskunft.

In Abb. 11 zeigt die untere Kurve den Trübungsverlauf während der Reifung bei 60 °C mit dem ursprünglichen Br^--Überschuß von 1 Milliäquiv./Liter (Emulsion A 1), die obere Kurve dagegen für den Überschuß

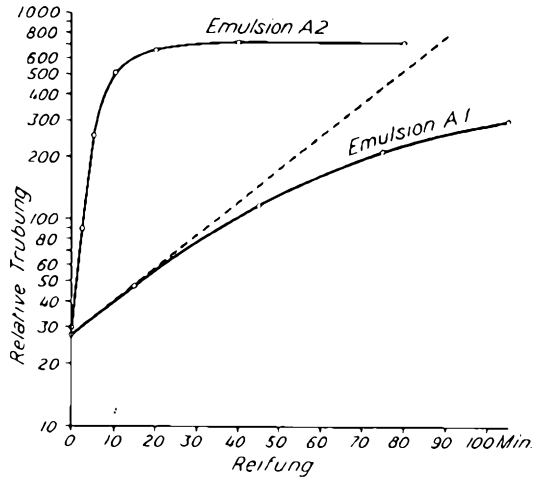


Abb. 11. Trübungsänderung während der Reifung der Grundemulsion A bei 60 °C
Emulsion A 1: [Br^-] 1 Milliäquiv./Liter
Emulsion A 2: [Br^-] 60 Milliäquiv./Liter

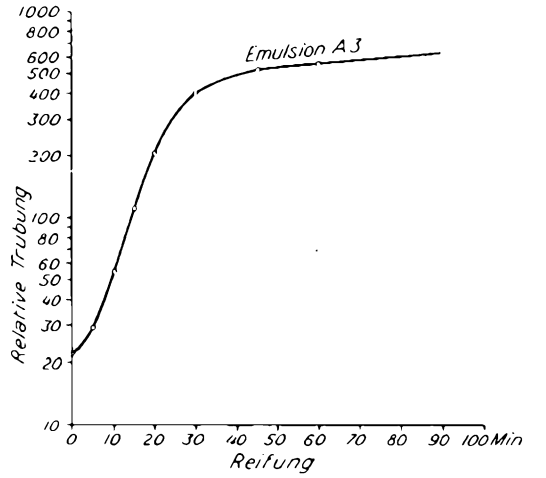


Abb. 12. Trübungsänderung während der Reifung der Grundemulsion A bei 40 °C. Emulsion A 3: [Br^-] 60 Milliäquiv./Liter

60 Milliäquiv./Liter bei sonst gleichen Bedingungen (Emulsion A 2). Die strichlinierte Gerade stellt die Tangente an das Anfangsstück der unteren Kurve dar. Sie erleichtert die Beurteilung der Reifungsbeschleunigung und -verzögerung. Der Einfluß des Bromionengehaltes in der Emulsion auf die Reifgeschwindigkeit kommt in der graphischen Darstellung gut zum Ausdruck. Wählen wir als Vergleichsbasis für die Trübungsänderung die Zunahme der Trübung vom Wert 100 auf 200, so zeigt das Diagramm Abb. 11, daß die bei 60 °C und hohem Bromidüberschuß (A 2) hierfür benötigte Zeit nur 1,75 Minuten, im Falle der Reifkontrolle mit 1 Milliäquivalent Überschuß (A 1) jedoch 44,5 Minuten beträgt. Aus diesen beiden Zahlen läßt sich das Verhältnis der Reifgeschwindigkeiten zu rund 25 : 1 errechnen.

Bei der hohen Reifgeschwindigkeit der Emulsion A 2 hielt es schwer, einzelne Phasen des Kornwachstums bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung zu erfassen (vgl. Abb. 14, S. 186). Aus diesem Grunde schien es

angebracht, bei unverändertem KBr-Überschuß von 60 Milliäquiv./Liter die Reifgeschwindigkeit zu verringern, was durch Herabsetzen der Reiftemperatur von 60°C auf 40°C erreicht wurde (A3). Vergleichen wir jetzt die Reifung der Emulsionen A2 und A3, so ergibt sich nach analoger Betrachtung wie oben ein Verhältnis der Reifgeschwindigkeiten von 3,3 : 1 bei 60°C bzw. 40°C für übereinstimmenden Br^--Gehalt.

Der Nephelometrie kommt eine um so größere Bedeutung für die Untersuchung der Reifung zu, als zwischen Trübung und mittlerer Korngröße eine enge Beziehung besteht[24]. Um Fehlbeurteilungen des Reifungsverlaufes durch falsche Deutung der gemessenen Trübungswerte zu vermeiden, muß darauf hingewiesen werden, daß Trübungsänderungen zwar Verschiebungen in den Korngrößenverhältnissen qualitativ eindeutig nachweisen, jedoch keinerlei Schlüsse über die Korngrößen*verteilung* zulassen. Das ist ohne weiteres verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß der gleiche Trübungswert sowohl bei Vorliegen von monodispersen als auch von polydispersen Systemen erhalten werden kann. Quantitative Aussagen über die Korngrößenverhältnisse lassen sich nur dann machen, wenn das disperse System nacheinander mit Licht verschiedener Wellenlänge gemessen wird[25].

2.1.2. Elektronenmikroskopische Prüfung

Vor der Erfindung des Elektronenmikroskopes stand für die dokumentarische Darstellung des Reifprozesses ausschließlich das Lichtmikroskop zur Verfügung, dessen Auflösungsvermögen jedoch nicht gestattete, Körner von weniger als 0,5 μ Durchmesser auf ihre Gestaltsänderung zu untersuchen. Da die Korngrößen feindisperser, photographischer Emulsionen Teilchen von weniger als 0,03 μ enthalten können und zudem die Reifvorgänge gerade in hochdispersen Systemen äußerst problematisch sind, kommt der Elektronenmikroskopie besondere Bedeutung zu.

Sämtliche hier zur Abbildung gelangenden Aufnahmen wurden im Laboratorium für Elektronenmikroskopie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich (Leitung: PD Dr. K. Mühlethaler) mit einem Philips-Gerät (100 kV) erhalten.

Herstellung der Präparate: Die zur Untersuchung bestimmten Emulsionsproben enthalten im Zeitpunkt der Entnahme noch alle überschüssigen und durch doppelte Umsetzung entstandenen löslichen Salze. Um diese zu entfernen, wird die Emulsion vorerst in gleichmäßiger Dicke auf Glas verteilt (5 cm^3 auf eine Fläche von 9 × 12 cm) und nach dem Erstarren in bewegter Schale gewaschen. Dazu dient Leitungswasser, welchem zur Einstellung einer Bromionenkonzentration von 1 Milliäquiv./Liter die entsprechende Menge KBr zugesetzt wird. Das Waschen vollzieht sich in dreimal erneuerter Waschflüssigkeit während insgesamt 15 Minuten.

Für die Präparation der Objektträger wird die (vorher meist getrocknete) Emulsion in dem zur Verdünnung erforderlichen Volumen destillierten Wassers geschmolzen und dann ein Tropfen der Suspension auf das mit einer hauchdünnen Formvarhaut überzogenen Drahtnetzchen aufgesetzt. Nach Verdunsten des Wassers ist das Präparat aufnahmebereit.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Emulsion A1: Reifung bei 60°C und bei einer Br^--Überschußkonzentration 1 Milliäquiv./Liter (Abb. 13)

Der mittlere Korndurchmesser bei Reifungsbeginn (0′) kann zu 0,02 bis 0,03 μ abgeschätzt werden. Es sind auf dem Bild einige Kornanhäufungen zu erkennen. Ihr Entstehen ist offenbar mit der raschen Fällung (6 Sekunden) in Verbindung zu bringen, während welcher vorübergehend starke lokale Konzentrationsunterschiede auftreten, die neben den weitaus häufigeren kleinen auch zur Bildung einzelner größerer Teilchen Anlaß geben. Abb. 13 veranschaulicht die langsame Reifung der Grundemulsion A in Gegenwart des Überschusses von 1 Milliäquiv. KBr/Liter bei 60°C. Wie schon die nephelometrische Messung ergab, bleibt die Kornwachstumsgeschwindigkeit der Emuslion A1, infolge der geringen Löslichkeit des Bromsilbers unter den gegebenen Voraussetzungen, weit hinter derjenigen der Emulsion A2 zurück. Erinnern wir uns daran, daß die vorliegende Br^--Konzentration sich derjenigen in gewaschenen Emulsionen nähert, wie sie in der Technik zur Nachreifung üblich ist, so zeigen unsere Aufnahmen, daß bei genügender Ausdehnung der Digestion die AgBr-Körner selbst im Gebiet der Minimallöslichkeit beträchtlich wachsen. Das gilt vor allem für extrem feinkörnige Emulsionen, wie sie nach beendeter Fällung vorliegen. Diese Feststellungen werden durch Untersuchungen an gewaschenen Mikrat-Emulsionen von H. Frieser und E. Klein[26] bestätigt.

Die neun Reifstufen in Abb. 13 zeigen, daß hier im Vergleich mit anderen Versuchsreihen (siehe Abb. 14) der Kristallcharakter des Bromsilbers weniger hervortritt. Eine große Zahl von Körnern sieht bei flüchtiger Betrachtung kleinen Tropfen ähnlich. Ihr maximaler Durchmesser übersteigt selbst bei 8stündiger Reifung nicht den Wert 0,7 bis 0,8 μ.

Emulsion A2: Reifung bei 60°C und bei einer Br^--Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Abb. 14)

Die Wirkung des Bromidüberschusses bei der Reifung der Grundemulsion A kommt in der entsprechenden Bildserie mit überraschender Deutlichkeit zur Darstel-

[24] a) H. Ammann-Brass, *Z. Naturforsch. 6a* (1951) 374. – b) F. Evva, *Z. wiss. Photogr. 47* (1952) 44.

[25] a) B. Težak, *Kolloid-Z. 74* (1936) 16. – b) F. Evva, *Z. wiss. Photogr. 47* (1952) 49.

[26] H. Frieser und E. Klein, *Z. Elektrochem. 58* (1954) 655.

lung. In der Zeit von nur 15 Minuten bilden sich Kristalle, deren Größe mit den Körnern der Emulsion A1 nach 8 Stunden Digestion vergleichbar sind. Während des Reifprozesses von Emulsion A2 entstehen die typischen Drei- und Sechseckformen oktaedrischer Kristalle von Bromsilbersiedeemulsionen, die von manchen lichtmikroskopischen Aufnahmen her bekannt sind. Der Maximaldurchmesser der Kristalle nach 2stündiger Reifdauer liegt etwa bei 1,5 μ.

Emulsion A3: Reifung bei 40 °C und bei einer Br^--Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Abb. 15)

Der Vorgang der Teilchenvergrößerung in Emulsion A2 verläuft so schnell, daß die beiden ersten Wachstumsphasen in Abb. 14 keinerlei Schlüsse über den Reifungsmechanismus zulassen. Aus diesem Grunde wurde die Reifung bei unverändertem Überschuß, jedoch tieferer Temperatur wiederholt und außerdem die Zahl der Probeentnahmen erhöht (Emulsion A3). Dank dieser Maßnahme ließ sich die Bildzahl für denselben Reifvorgang vervielfachen. Die Abb. 15 zeigt den dadurch zustande gekommenen «Zeitdehnereffekt». Die Vermehrung der Bildzahl gestattet nun den Mechanismus des Kornwachstums in den ersten Phasen zu verfolgen. Es fällt bei Betrachten der ersten fünf Aufnahmen der neuen Versuchsserie auf, daß offenbar die kleinen Teilchen der extrem feinkörnigen Emulsion koagulieren und damit sprungartig unverhältnismäßig große Anhäufungen von Teilchen entstehen, die sich vermutlich rasch zu orientieren und zu deutlich erkennbaren Kristallen zu vereinigen vermögen. Das Wachstum, das mit den Löslichkeitsunterschieden verschieden großer Teilchen in Verbindung gebracht wird (OSTWALD-Reifung) und zum Verschwinden der kleineren und Wachsen der größeren Teilchen über die Lösung führt, kann hier nicht zur Erklärung herangezogen werden. Es ist wohl leicht verständlich, daß der Koagulationsvorgang die Ursache der Verarmung an mittleren Korngrößen sein kann, wie sie bei einer Reifzeit von 10 bis 15 Minuten zweifellos vorliegt und auch schon früher bei Chlorsilberemulsionen nachgewiesen wurde[27]. Wie aber soll das Fehlen mittlerer Korngrößen mit der Wirkungsweise der OSTWALD-Reifung zusammenhängen?

Daß neben den Drei- und Sechseckformen der Kristalle auch gut ausgebildete Stäbchen vorkommen können, tritt besonders schön auf der letzten Stufe (150 Minuten) der Abbildung in Erscheinung.

2.1.3. Sensitometrische Prüfung

Die Lichtempfindlichkeit der Grundemulsion A nimmt während der physikalischen Reifung in allen Fällen bei völliger Schleierfreiheit auf etwa den 4000fachen Ausgangswert* zu. Wie die vorausgegangenen Abschnitte zeigen, verläuft indessen die Reifung bei der kleinen Br^--Überschußkonzentration (Emulsion A1) sehr träge, während bei dem verhältnismäßig hohen KBr-Gehalt (A2 und A3) das Kornwachstum sehr rasch vor sich geht. Die bezüglich des Kontrastes gut graduierte Emulsion weist eine fast ausschließliche Blauempfindlichkeit auf. An dieser Stelle soll nicht näher auf die sensitometrischen Prüfergebnisse eingetreten werden.

2.2. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der Grundemulsion B

Für die Herstellung der Grundemulsion B dienen sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht genau die gleichen Ausgangsstoffe, wie sie für die Grundemulsion A Verwendung fanden.

Der Unterschied liegt nur in der *Mischtechnik*, wie aus nachfolgender *Vorschrift* hervorgeht:

Grundemulsion B	Basisrezept für 1 Liter Emulsion	
I. H_2O, dest.	702 cm³	
Gelatine EK 60-6629	40 g	40 °C
1,00 *n*-KBr	1,5 cm³	
II. 1,00 *n*-KBr	133,3 cm³	20 °C
III. 1,00 *n*-$AgNO_3$	133,3 cm³	20 °C

«*Fällung*». Die kalten Lösungen von KBr (II) und $AgNO_3$ (III) fließen *gleichzeitig* und mit *gleicher Geschwindigkeit* aus zwei nebeneinander angeordneten, genau kalibrierten Büretten in die im Wasserbad auf 40 °C vorgewärmte Teillösung I. Die Einlaufdauer für die Komponenten II und III beträgt je *30 Minuten* (intensive Durchmischung am Rührwerk). Nach beendeter Fällung wird die Erwärmung im Wasserbad (Temperatur 40 °C) noch 5 Minuten fortgesetzt. Die auf diese Weise vorbereiteten Emulsionen sind (nach insgesamt 35 Minuten) für die Reifversuche bereit.

Der Fällung der Grundemulsion B liegt also das *Prinzip des Doppeleinlaufes* zugrunde, wie es oben erläutert wurde. Trotz chemisch unveränderter Zusammensetzung weist sie bei den gleichen Reifversuchen ein völlig anderes Verhalten auf.

2.2.1. Nephelometrische Prüfung

Abb. 16 stellt die Trübungsänderung der (ungewaschenen) Grundemulsion B während der Reifung bei 60 °C dar, und zwar Emulsion B1 in Gegenwart von 1 Milliäquiv./Liter, Emulsion B2 von 60 Milliäquiv./Liter Bromidüberschuß.

[27] Siehe [21].

* Für die sensitometrische Prüfung wurde die auf Glas gegossene Emulsion nach dem Erstarren, wie auf Seite 182 beschrieben, in der Schale gewaschen und hierauf getrocknet.

Die Trübungswerte für die Emulsion B1 liegen in erster Annäherung auf einer Geraden, deren schwache Neigung zur Abszisse die Trägheit des Kornwachstums beweist.

Emulsion B2, welche unter den gleichen Bedingungen wie A2 gereift wurde, bleibt hinsichtlich der gemessenen Trübungsänderungen weit hinter A1 (siehe Abb. 11) zurück. Die Kurve für B2 zeigt während der ersten 30 Minuten Reifung einen eigenartigen Verlauf. Die Trübung steigt zunächst verhältnismäßig rasch an, verläuft dann fast horizontal, um dann nach neuem Anstieg in den geradlinigen Teil der Kurve überzugehen.

Der unregelmäßige Gang der Trübung hängt offenbar mit einer Erscheinung zusammen, welche erstmals an Emulsionen vom Typus der Grundemulsion B beobachtet wurde. Nach rund 60 Minuten Reifung kann in der Emulsion das Auftreten von perlmutterglänzenden Teilchen festgestellt werden. Der Effekt verstärkt sich mit fortgesetzter Digestion.

2.2.2. Lichtmikroskopische Prüfung

Unter dem Mikroskop erscheinen die Flitter als wohl ausgebildete Kristalle, deren Durchmesser nach 4½ Stunden bis auf etwa 20 μ anwächst. Bei Einstellen des Rührens sedimentieren die Kristalle infolge ihres Eigengewichtes. Die elektronenmikroskopische Untersuchung des Teilchenwachstums steht in diesem Falle noch aus. Es muß angenommen werden, daß die nach beendeter Fällung sehr transparent erscheinende Emulsion nur eine verschwindend kleine Zahl von Keimen aufweist, die während der Reifung bei hohem Bromidüberschuß als einzige Kristallisationszentren wirken.

2.3. Einfluß der Bromionenkonzentration auf die physikalische Reifung der Grundemulsion C

Wird die Herstellung der Grundemulsion B derart abgeändert, daß an Stelle der wenig gehemmten Kodak-Gelatine EK 60-6629 die stark gehemmte Gelatine EK 60-4370 verwendet und im übrigen Zusammensetzung und Technik der Grundemulsion B unverändert beibehalten wird, bilden sich bei der nachfolgenden Reifung bei 77 °C und 60 Milliäquiv./Liter KBr-Überschuß Bromsilberkristalle von ungewöhnlicher Größe und Vollkommenheit. Abb. 17 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer solchen Emulsion für 120 Minuten Reifung bei 77 °C. Neben regelmäßigen drei- und sechseckigen Kristalltafeln sind auch Stäbchen und Nadeln klar erkennbar. Die abgebildeten Kristallnadeln weisen Längen bis zu 150 μ auf.

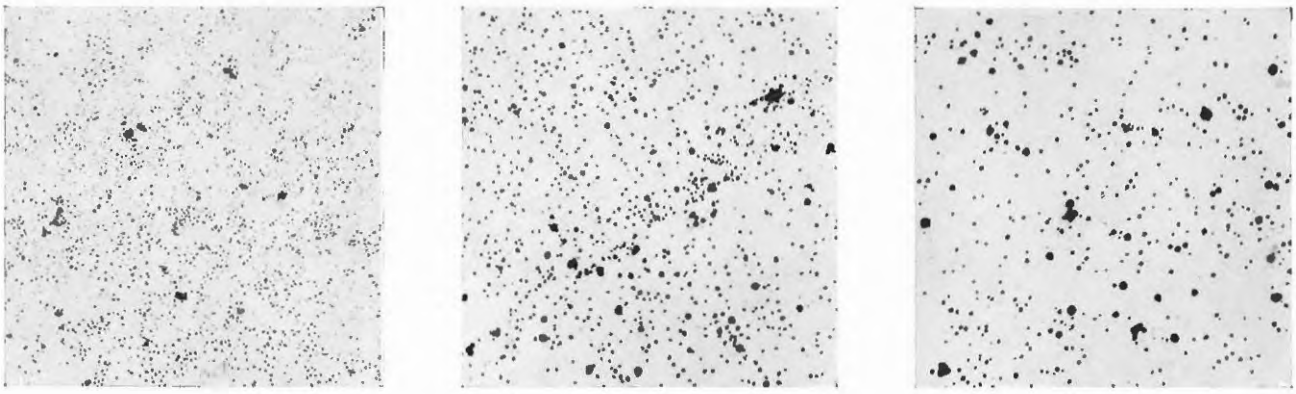
C. Schlußbemerkungen

In den vorigen Abschnitten wurde auf Grund des kolloidchemischen Verhaltens reiner Silberbromidsole ein Verfahren der Emulsionsherstellung abgeleitet, welches sich grundsätzlich von den konventionellen Methoden unterscheidet. Während bisher die Fällung in Gegenwart sehr verschiedener (meist beträchtlicher) Bromidüberschüsse vorgeschrieben wurde, fordert die neue Technik für die Vornahme des Mischprozesses die Einhaltung solcher Konzentrationen, welche in schutzkolloidfreien Systemen die maximale Stabilität des dispergierten Halogensilbers gewährleisten. Nach beendeter Fällung wird die Reifung mit erhöhtem Halogenidüberschuß oder auch in Gegenwart von Rhodaniden bzw. anderen AgX-lösenden Verbindungen durchgeführt.

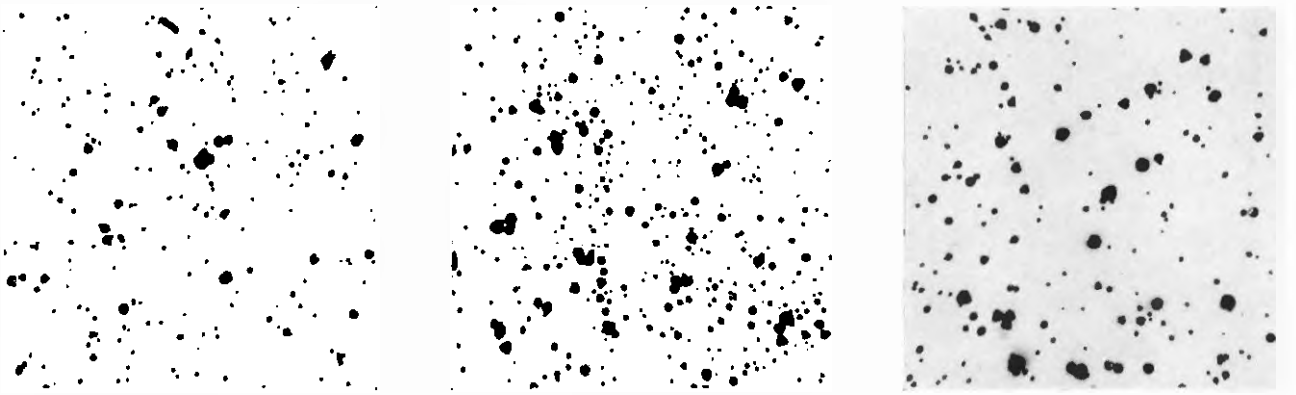
Es wurden Beispiele einfacher Bromsilberemulsionen beschrieben. Auf ihre photographischen Eigenschaften wurde nur kurz hingewiesen. An Stelle reiner AgBr-Emulsionen lassen sich nach dem gleichen Prinzip auch Bromjodsilberemulsionen von mittlerer bis hoher Empfindlichkeit herstellen.

Die Vorteile dieser Verfahrenstechnik kommen vor allem dann zur Geltung, wenn die *Konzentration* des Schutzkolloides klein oder dessen *Schutzwirkung* gering ist. Es liegt nahe, die neue Methode auch auf Emulsionen mit synthetischen Bindemitteln, wie z. B. Polyvinylalkohol, anzuwenden.

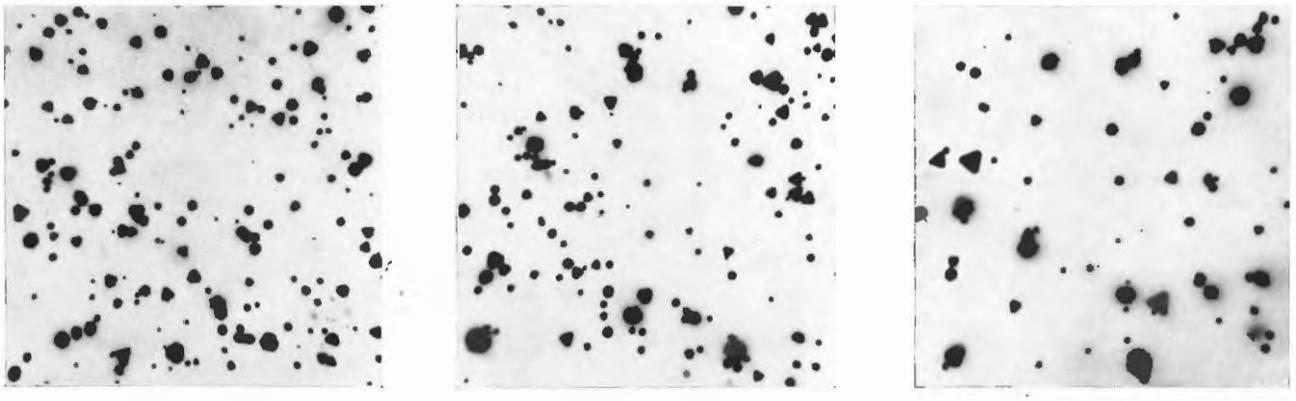
Dem «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» sei für die Ermöglichung der vorliegenden Untersuchungen der beste Dank ausgesprochen. Ebenso danke ich Herrn PD Dr. K. Mühlethaler für die gewährte Gastfreundschaft im Laboratorium für Elektronenmikroskopie der ETH, Zürich, und seine wertvollen Ratschläge, Herrn dipl. sc. nat. H. R. Müller für die Fertigstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen, der *Eastman Kodak Company* in Rochester für die Überlassung der gereinigten Gelatinen, und vor allem meiner Assistentin, Fräulein Maya Moser, in deren Händen die Durchführung der experimentellen Arbeiten lag.



0 Min. 30 Min. 60 Min.



90 Min. 120 Min. 180 Min.

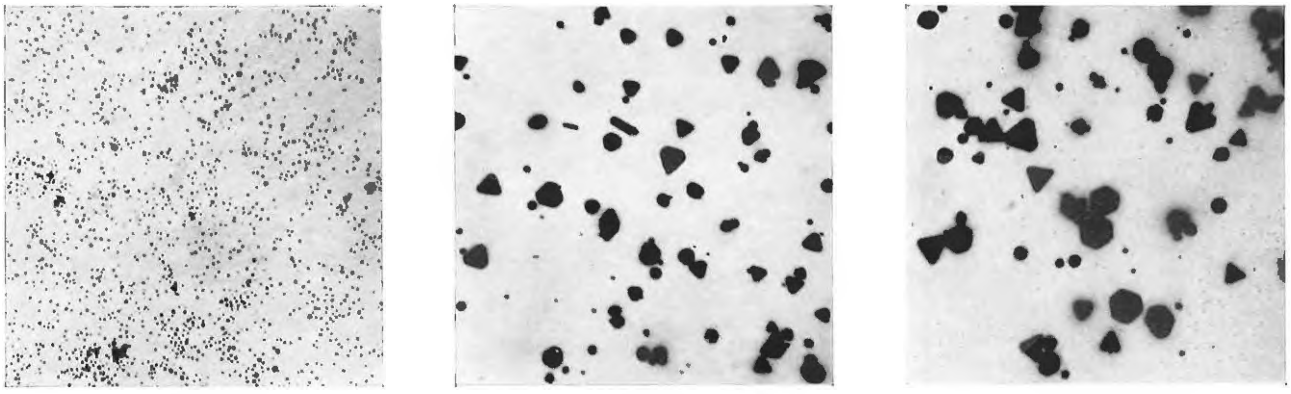


240 Min. 360 Min. 480 Min.

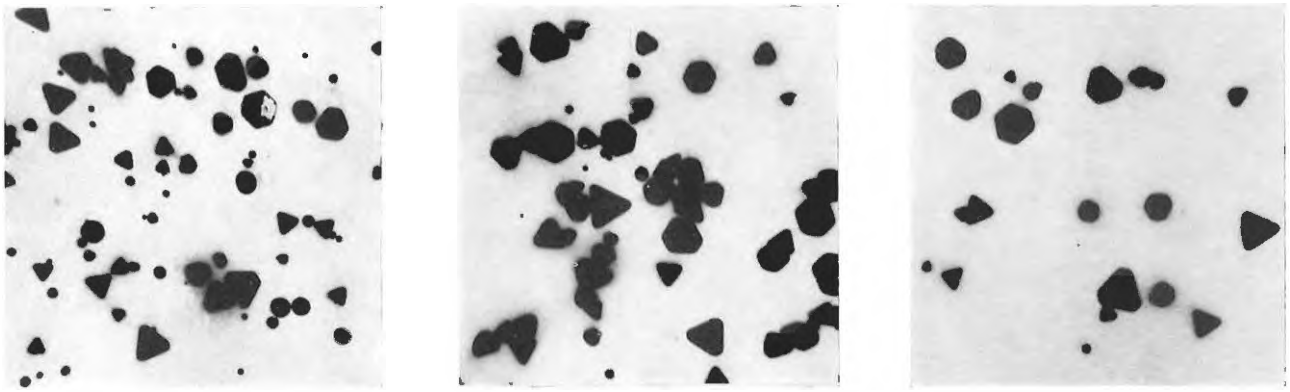
1 μ

Abb. 13. Reifung der Grundemulsion A bei 60 °C und der Br^--Überschußkonzentration 1 Milliäquiv./Liter (Emulsion A 1)

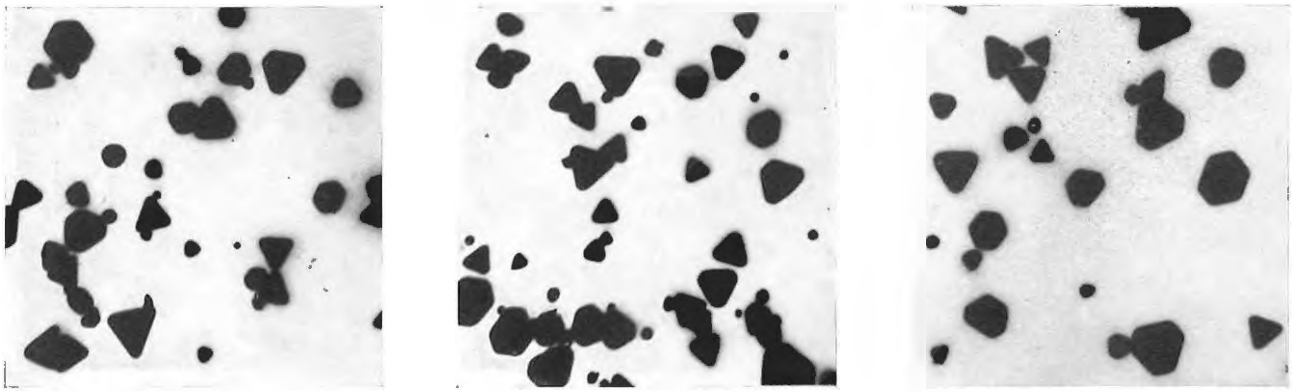
Zur Arbeit H. AMMANN-BRASS, *Untersuchung der physikalischen Reifung von Bromsilbergelatineemulsionen in einfachen Systemen*



0 Min. 15 Min. 30 Min.



45 Min. 60 Min. 75 Min.



90 Min. 105 Min. 120 Min.

1 μ

Abb. 14. Reifung der Grundemulsion A bei 60°C und der Br^--Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Emulsion A2)

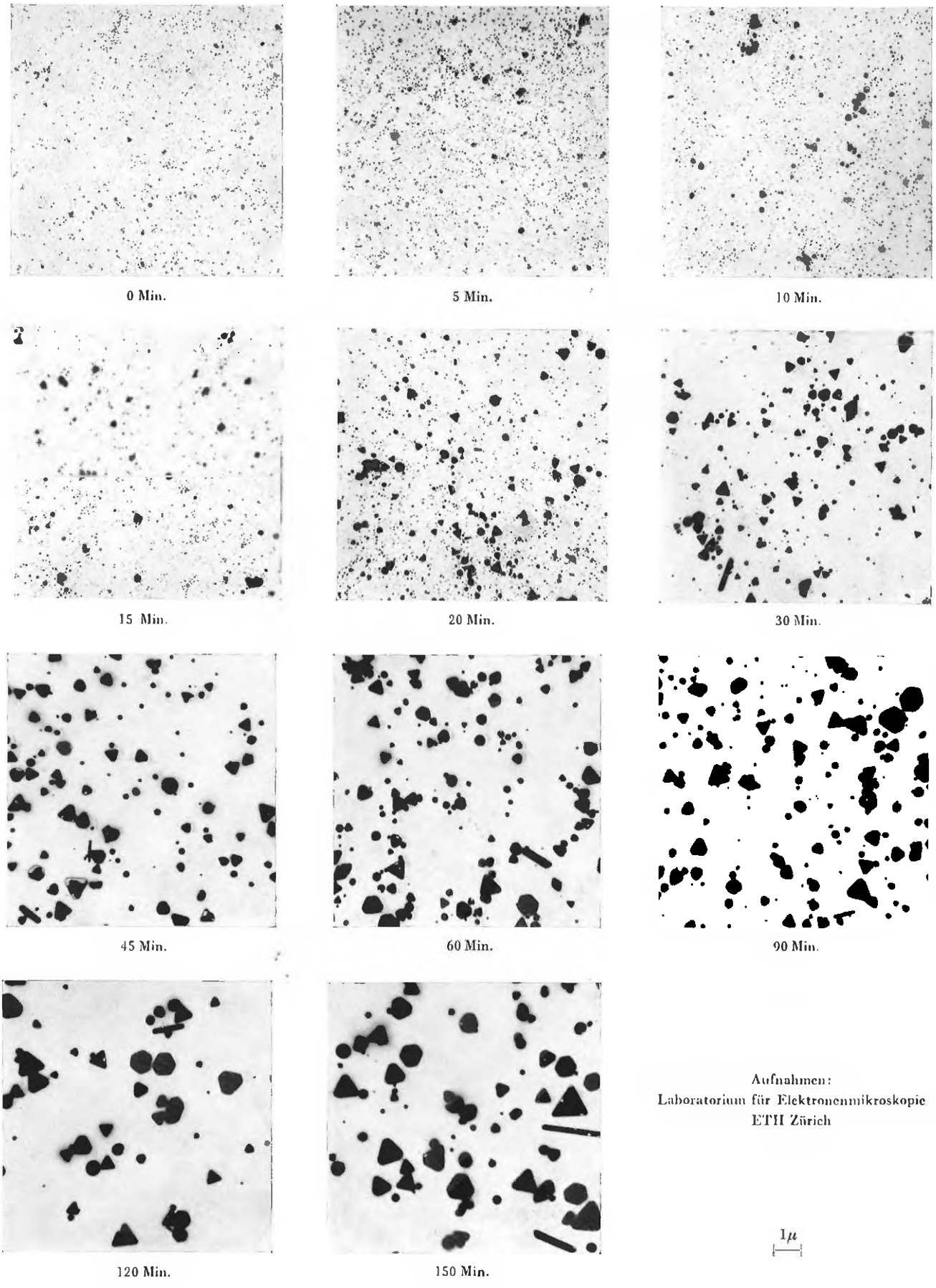


Abb. 15. Reifung der Grundemulsion A bei 40 °C und der Br^--Überschußkonzentration 60 Milliäquiv./Liter (Emulsion A 3)

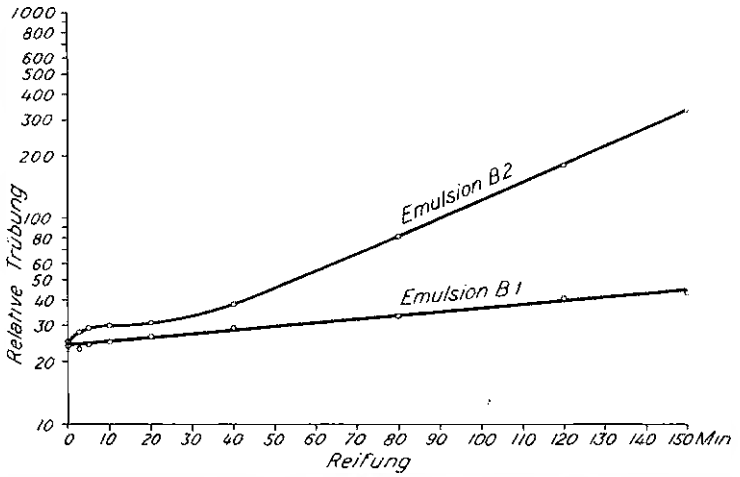


Abb. 16. Trübungsänderung während der Reifung der Grundemulsion B bei 60 °C.
Emulsion B1: [Br^-] 1 Milliäquiv./Liter, Emulsion B2: [Br^-] 60 Milliäquiv./Liter

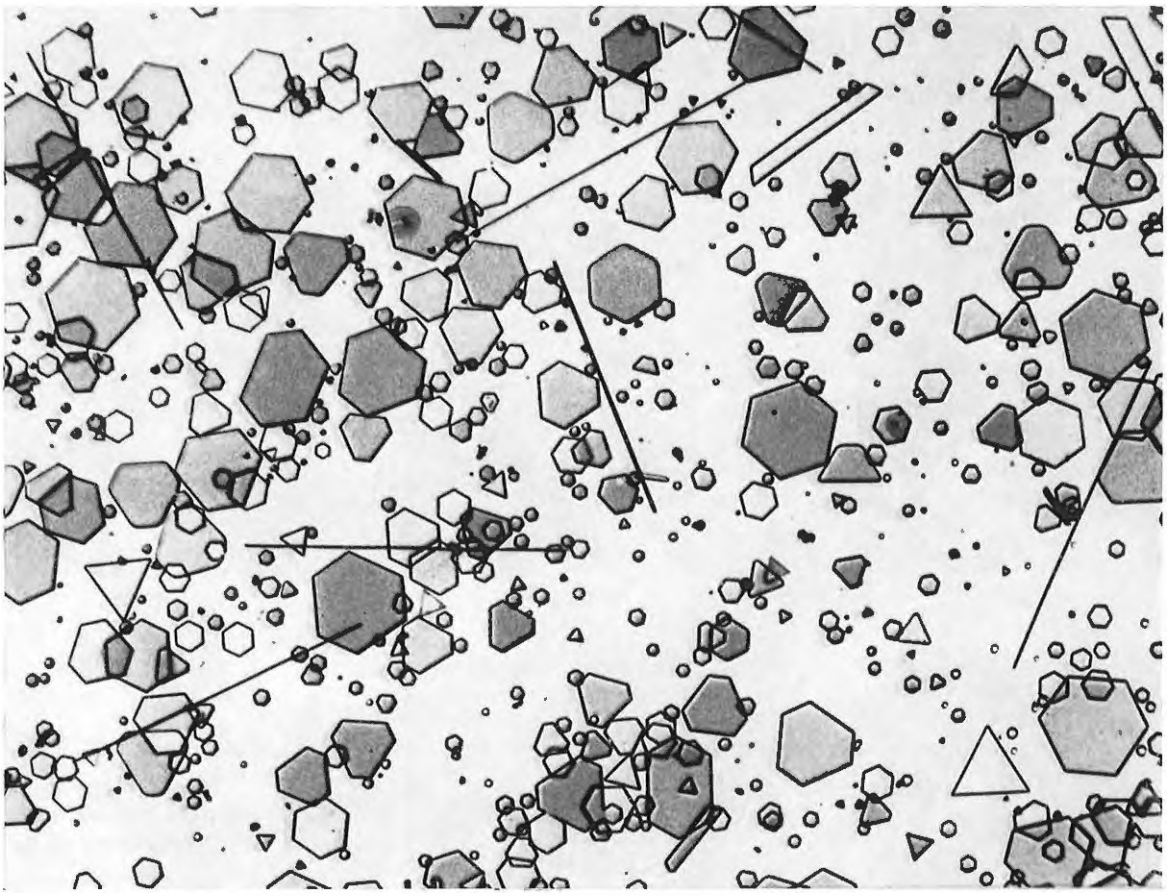


Abb. 17. Lichtmikroskopische Aufnahme der gereiften Grundemulsion C.
Gelatine EK 60–4370, Konz. 4 %, [Br^--Überschuß] 60 Milliäquiv./Liter, Reifung 120 Minuten bei 77 °C.
Aufnahme: Laboratorium für photographisch-chemische Industrie, Fribourg

100 μ