

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

## Photographische Emulsionen mit extrem enger Korngrößenverteilung und geschichtetem Kornaufbau\*

### I. Untersuchungen über das Kornwachstum

Die Empfindlichkeit, die Gradation und das Auflösungsvermögen einer photographischen Schicht werden zu einem wesentlichen Teil von der Größenverteilung der Silberhalogenidkörner bestimmt. Es soll im folgenden untersucht werden, wieweit theoretisch begründete quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Teilchenzahl und der mittleren Teilchengröße von den Bedingungen der Emulsionsherstellung möglich sind. Im Prinzip werden photographische Silberhalogenid-emulsionen stets dadurch hergestellt, daß Lösungen eines Silbersalzes und eines Alkalihalogenides in Gegenwart eines Schutzkolloides vermischt werden. Die Art der Mischung ist von Fall zu Fall sehr verschieden, jedoch lassen sich zwei idealisierte Grenzfälle beschreiben, zwischen denen wohl die meisten Emulsionierungsverfahren liegen:

#### a) Quasistationäre Systeme

Sie sind annähernd dadurch realisierbar, daß die Reaktionspartner außerordentlich rasch vermischt werden, wobei sich das Silberhalogenid als disperse, feste

\* Kurzfassung eines Vortrages, der am 8. November 1962 im Photographischen Institut an der ETH Zürich gehalten wurde. Der Materie dieses Vortrages liegen im wesentlichen folgende Arbeiten zugrunde:

E. KLEIN und E. MOISAR, Elektronenmikroskopische und nephelometrische Untersuchungen über das Kornwachstum von Silberhalogenidkristallen, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 349.  
E. MOISAR und S. WAGNER, Untersuchungen über die Topographie des latenten photographischen Innen- und Außenbildes, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 67 (1963) 356.

Phase ausscheidet. In der anschließenden Phase der sogenannten «physikalischen Reifung» ändert sich die mittlere Korngröße mit der Zeit, da infolge der Größenabhängigkeit der Löslichkeit (THOMSON-GIBBS) die kleineren Partikel sich auflösen und die größeren Teilchen auf ihre Kosten wachsen. Die Abhängigkeit des mittleren Teilchenradius ( $\bar{r}_t$ ) von der Zeit ( $t$ ) ist nach WAGNER<sup>1</sup> für diffusionsgesteuertes Wachstum durch (1) gegeben:

$$\bar{r}_t = \left[ \frac{8 \sigma D c_{\infty} V_m^2 t}{9 \nu RT} \right]^{1/2} \quad (1)$$

(Symbole:  $\sigma$  = Grenzflächenenergie,  $D$  = Diffusionskoeffizient,  $c_{\infty}$  = Löslichkeit,  $V_m$  = Molvolumen,  $\nu$  = stöchiometrischer, die Dissoziation beschreibender Faktor).

Numerische Auswertung liefert z. B. für AgBr die Kurvenschar der Abb. 1 mit der Löslichkeit als Parameter.

Experimentell wurden an Silberhalogenidsolen Korngröße-Zeitkurven erhalten, die denen der Abb. 1 durchaus entsprechen; auch die experimentell ermittelte mittlere Teilchengröße zeigt die von Gl. (1) bzw. Abb. 1 geforderte Abhängigkeit von der Löslichkeit. Die Löslichkeit kann durch die Temperatur, durch löslichkeits-erhöhende Zusätze ( $\text{NH}_3$ ) oder z. B. durch Änderung des  $p_{\text{Ag}}$ -wertes (Abb. 2) in weiteren Grenzen variiert werden. Der Abb. 2 und Gl. (1) entsprechend, zeigt auch die experimentell bestimmte mittlere Teilchengröße (Abb. 3) die gleiche Abhängigkeit vom  $p_{\text{Ag}}$ .

<sup>1</sup> C. WAGNER, *Z. Elektrochem.* 65 (1961) 581.

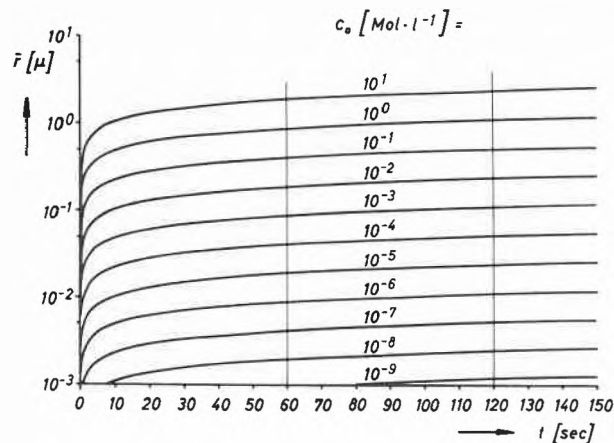


Abb. 1. Mittlerer Teilchenradius  $\bar{r}$  als Funktion der Reifzeit, berechnet für AgBr und 50°C

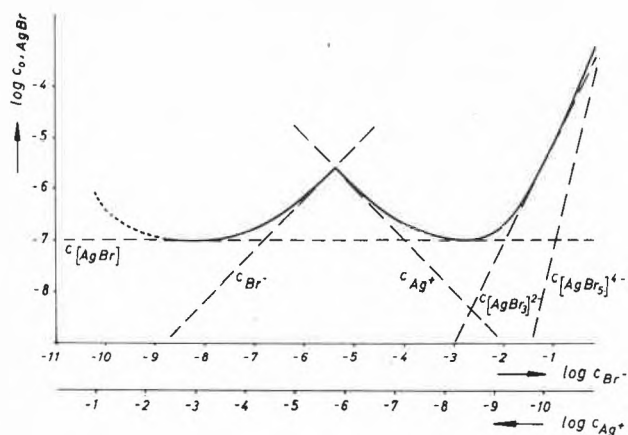


Abb. 2. Löslichkeit von AgBr bei 50°C als Funktion des  $p_{Ag}$

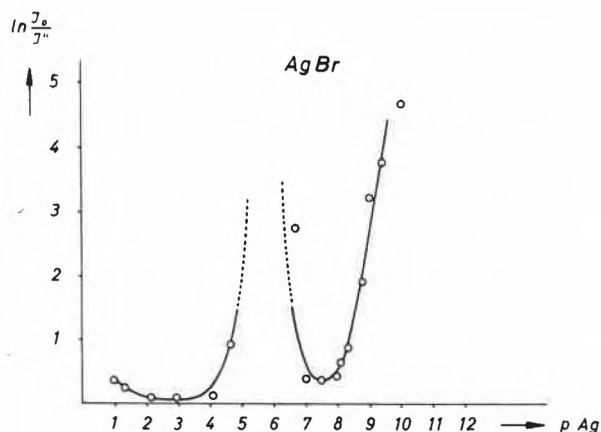


Abb. 3. Mittlere Teilchengröße von AgBr (60°C, Reifzeit 64 Minuten) als Funktion des  $p_{Ag}$ . Die nephelometrisch bestimmte Trübung  $\ln I_0/I_\infty$  ist dem mittleren Korndurchmesser im vorliegenden Größenbereich proportional

b) Systeme mit Substanzzufuhr

Der andere, dem unter a) geschilderten Modell entgegengesetzte Extremfall ist durch gleichmäßige, langsame Zugabe der Reaktionspartner (d.h. «Doppeleinlauf» von  $Ag^+$ - und Halogenidlösungen) ausgezeichnet. Im Idealfall bleibt die Kristallkeimbildung auf die erste

Zeitspanne des Einlaufs beschränkt, während sich die dem System später zugeführte Substanz ausnahmslos an die bereits vorhandenen Kristallkeime – ohne Neubildung weiterer Keime – anlagert. Es können auf diese Weise Silberhalogenidemulsionen mit außerordentlich enger Korngrößenverteilung (Abb. 4) erhalten werden.

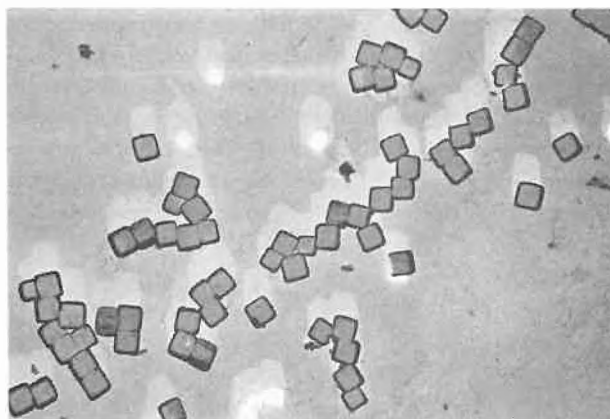


Abb. 4. Kubische AgBr-Kristalle. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Kohlehüllen, Kantenlänge etwa 0,3  $\mu$

Die Teilchenzahl hängt davon ab, in welchem Maße die primär gebildeten Kristallkeime während der weiteren Substanzzufuhr einer Umlösung (= physikalische Reifung) unterworfen sind. Nach C. WAGNER<sup>2</sup> ist die Teilchenzahl  $Z$  bei Doppeleinlauf u. a. von der Zufuhrgeschwindigkeit  $\dot{c}$  gemäß (2) abhängig,

$$Z = \frac{\dot{c} RT}{8\pi \sigma D V_m c_\infty} \quad (2)$$

sofern die anfängliche Zahl der Primärteilchen ausreichend groß war bzw. sofern die Zufuhrgeschwindigkeit einen kritischen Maximalwert nicht überschreitet. Dieser Gültigkeitsbereich der Gl. (2) ist in Abb. 5 durch die

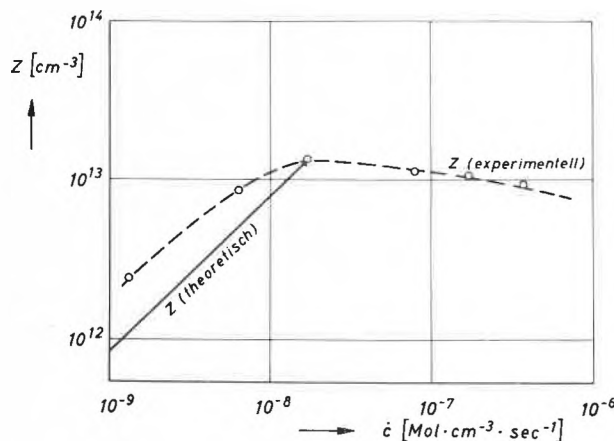


Abb. 5. Teilchenzahl als Funktion der Zulaufgeschwindigkeit, AgBr-Emulsion

<sup>2</sup> C. WAGNER, private Mitteilung.

Gerade  $Z$  (theoretisch) in guter Übereinstimmung mit dem Experiment wiedergegeben. Bei höheren  $c$ -Werten wird  $Z$ , wie theoretisch zu erwarten, tatsächlich unabhängig von der Zulaufgeschwindigkeit.

## II. Einige Versuche an homodispersen Emulsionen

Das gesteuerte Kornwachstum führt zu den z.B. in Abb. 4 gezeigten sehr gleichmäßigen Kornformen. Eine Unterbrechung des Kornwachstums, chemische Modifizierung der zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Kornoberflächen und anschließende Fortsetzung des Wachstums gestattet die Herstellung geschichteter photographischer Emulsionskörner, die an definierter Stelle innerhalb des Kornes z. B. Reifkeime oder Schleierkeime

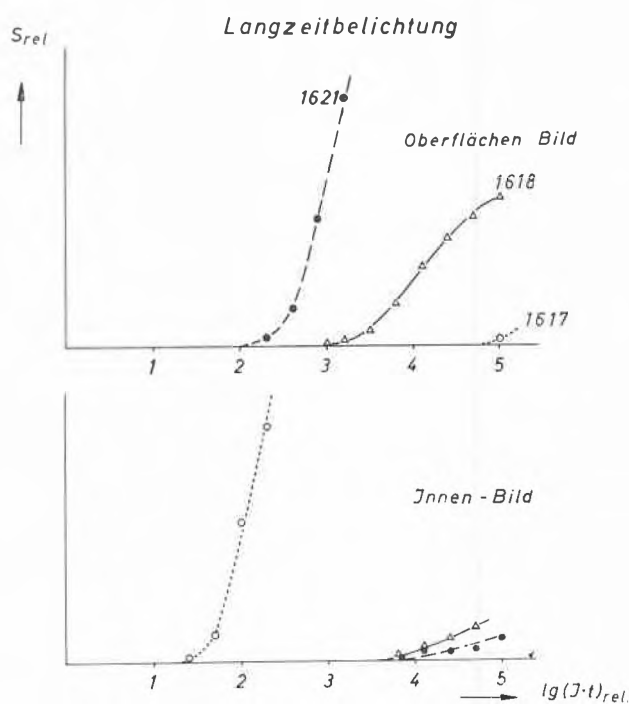


Abb. 6. Schwärzungskurven bei Oberflächen- bzw. Innenkeimentwicklung homodisperser AgBr-Emulsionen  
1618: Körner weitgehend reifkeimfrei  
1621: Körner mit Reifkeimen an der Kornoberfläche  
1617: Körner mit Reifkeimen im Korninneren

tragen. An derartigen Emulsionen konnten Aussagen über die Tiefenwirkung photographischer Entwickler oder Silberoxydationsbäder gewonnen werden. Auch konnte z.B. die Topographie des latenten Bildes in Abhängigkeit von der Stellung der Reifkeime im Korn untersucht werden (Abb. 6).

Es zeigt sich, daß sich das latente Bild vorzugsweise am Ort der Reifkeime aufbaut. Da Reif- oder Schleierkeime als Elektronenfallen wirken, ist bei Anwesenheit von Innenkeimen nach Belichtung ein Überangebot an Defektelektronen an der Kornoberfläche anzunehmen. Oberflächlich verschleierte Silberhalogenidkörner bauen die Schleierkeime bei Belichtung infolge Rebromierung daher eher ab, wenn sie, wie beschrieben, zusätzlich mit Keimen im Korninneren versehen worden sind (Abb. 7).

Es handelt sich um einen Spezialfall der Solarisation, den «Intensitäts-Umkehreffekt», der hier jedoch nicht durch diffuse Blitzvorbelichtung<sup>3</sup>, sondern durch Dotierung der Körner mit Keimen während des Kristallwachstums herbeigeführt wurde.

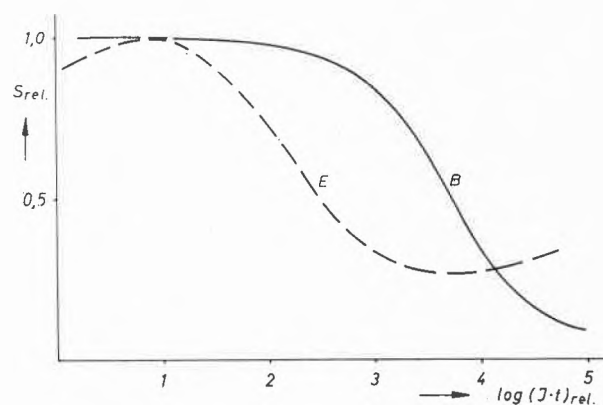


Abb. 7. Schwärzungskurven verschleierter homodisperser AgBr-Emulsionen. B: Schleierkeime an der Kornoberfläche. E: wie Emulsion B, aber mit zusätzlichen Ag-Keimen im Korninneren

<sup>3</sup> J. EGGERT, *Z. angew. Physik* 14 (1962) 713.

E. MOISAR

Wissenschaftlich-Photographisches Laboratorium der Agfa AG,  
Leverkusen-Bayerwerk