

## Zur photochemischen Primärreaktion der Silberphotographie\*

Von E. SCHUMACHER

CIBA Photochemie AG, Fribourg

### 1. Problemstellung

Die Photochemie der Silberhalogenide, die dem Registrierprozeß optischer Information in der Silberphotographie zugrunde liegt, ist in mehrfacher Hinsicht komplizierter als die Photochemie organischer Molekeln:

- Lichtabsorption und photochemische Primärreaktionen sind auf das ganze Volumen eines Systems der Größenordnung  $10^9$  Atome ausgedehnt, den einzelnen «Emulsions»-Kristall.
- Kohäsionskräfte des Festkörpers sind verbunden mit je nach System mehr oder weniger großen Überlappungsintegralen zwischen den Elektronenzuständen der Gitterbausteine in identischen Elementarzellen.
- Nachweis und Identifikation der photochemischen Produkte sind wegen des geringen Umsatzes bei normaler Exposition von  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  Einstein pro Formelgewicht Silberbromid und wegen deren Bildung als Bestandteil des Festkörpers oder von dessen Grenzflächen äußerst schwierig.
- Die Phänomene bei wesentlich größeren Belichtungen, u. a. Photolyse zu Silber und Brom -Auskopiereffekt-, unterscheiden sich nicht nur quantitativ, sondern qualitativ von denjenigen bei normaler Belichtung.

Die Exposition eines Kamerafilms erzeugt ein «latentes Bild», eine haltbare physikalisch-chemische Veränderung in voneinander unabhängig reagierenden Emulsionskristallen («Körner»), welche dadurch vom «Entwickler» relativ rasch zu Silbermetall reduziert werden können. Der im einzelnen Korn vorhandene «latente Bildkeim» erhöht dessen Entwicklungswahrscheinlichkeit unter bestimmten Bedingungen auf über 50%. Die von vielen Autoren<sup>1</sup> bestimmte Minimalzahl der pro Korn im Mittel absorbierten Photonen zur Erzeugung eines haltbaren latenten Bildkeims beträgt  $4 \pm 2$  (ein Mehrquantenprozeß ist u. a. wegen Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz anzunehmen<sup>2</sup>). Das Produkt der Entwicklung (sowie des Auskopiereffekts) ist Silbermetall und entspricht einer Verstärkung von  $10^8$  bis  $10^9$ , da mit etwa 4 Quanten  $\sim 10^9$  Silberatome entstehen. Es

\* Gekürzte Fassung eines Vortrags, gehalten am 25. Februar 1967 in Fribourg an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

<sup>1</sup> J. EGGERT und W. NODDACK, *Z. Physik* 31 (1925) 922; *Naturw.* 15 (1927) 57; s. a. J. EGGERT, *Chimia* 15 (1961) 283; G. C. FARNELL und J. B. CHANTER, *Photogr. Sci.* 9 (1961) 73; A. MARRIAGE, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 93.

<sup>2</sup> W. F. BERG, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 174 (1940) 559; P. C. BURTON und W. F. BERG, *Photogr. J.* 86B (1946) 2, und viele weitere Autoren vgl. <sup>3</sup>.

liegt nahe, aus diesen Daten den heute fast von allen Autoren auf diesem Gebiet übernommenen Schluß zu ziehen<sup>3</sup>, daß der «Vierquanteneffekt» einem «Viersilberatomkeim» als metallischem Keim zur Phasenbildung des bei der Entwicklung entstehenden Silbermetalls entspreche. Da heute keine geschlossene Theorie des Entwicklungsvorgangs besteht, ist es jedoch nicht zulässig, aus dem Endprodukt dieser Verstärkung auf die Natur der latenten Bildkeime zu schließen. Ferner ist die Identifizierung derselben mit einem Silbermetallkeim aus  $4 \pm 2$  Atomen mit den heutigen Kenntnissen der Quantenchemie nicht vereinbar: Erstens sind freie Atome oder wenige Atome ( $< 10$ ) des gleichen Elementes enthaltende Assoziat metallischer Elemente zwar in der Gasphase bei sehr kleinem Druck identifizierbar, in kondensierter Phase aber nur bei Edelgasen bekannt (letztere enthalten wegen der sehr schwachen Dispersionskräfte fast «freie» Atome im Grundzustand); zweitens weist ein Assoziat von etwa vier Silberatomen weder strukturell noch elektronisch metallische Eigenschaften auf und kann in kondensierter Materie ohne explizite Berücksichtigung seiner chemischen Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn (die ein Mehrfaches der Ag-Ag-Bindungsenergie betragen) nicht zutreffend beschrieben werden. Dementsprechend ist es weder optisch noch durch Elektronenspinresonanzspektroskopie bisher gelungen, «atomares» Silber in normal exponierten Silberhalogenidkristallen zu beobachten.

In diesem Referat wird unter Verwendung, aber ohne ausdrückliche Erwähnung des reichen Erfahrungsschatzes der wissenschaftlichen Photographie versucht, die beiden primären Aspekte der Photochemie des Silberbromids, das Absorptionsspektrum und die Natur der primären Photoprodukte bei normaler Exposition, zu deuten.

## 2. Das Absorptionsspektrum

Bei tiefen Temperaturen zeigen Silberchlorid zwei, Silberbromid (bei 34,1, 38,0, 44,1 kK;  $1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) und Silberiodid drei Absorptionsbanden im Bereich 220–500 nm, wobei die Absorptionskonstante bei der kürzestwelligen Bande auf  $10^5$  bis  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  ansteigt<sup>4</sup>. Die ersten beiden Banden beim Bromid und Iodid zeigen Abstände, die sehr nahe gleich der  ${}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$  Dublettaufspaltung des Grundzustands der Halogenatome sind (bei Cl nicht aufgelöst)<sup>5</sup>. Es handelt sich somit im wesentlichen um Elektronentransferbanden. In Mischkristallen von  $\{\text{AgBr}_x\text{Cl}_{1-x}\}$  findet man beim Durchlaufen der isomorphen Reihe  $0 \leq x \leq 1$  eine lineare Abhängigkeit der Dublettaufspaltung und Bandenlage vom

Molenbruch  $x$ , welche bei  $x = 0$  und  $x = 1$  in diejenigen der Grenzphasen übergehen<sup>6</sup>. Dieser Befund weist auf Delokalisation des Grund- und angeregten Zustandes über einige Dutzend Elementarzellen hin, so daß eine Mittelwertbildung über den relativistischen Landé-Parameter  $\xi_{3p}$  (0,59 kK) bzw.  $\xi_{4p}$  (2,46 kK) von Cl und Br entsteht. Scheinbar widersprechende Resultate bei  $\{\text{AgI}_x\text{Cl}_{1-x}\}$  ( $10^{-3} \leq x \leq 4 \cdot 10^{-2}$ )<sup>7</sup> sind durch heterogene Verteilung von  $\text{I}^\ominus$  zu erklären, welche wegen Anomalien der Mischungsentropie anzunehmen ist ( $\xi_{5p}$  von I: 5,07 kK). Der Elektronentransferübergang ( $4p \text{ Br} \rightarrow 5s \text{ Ag}$ ) bzw. ( $4p \text{ Br} \rightarrow 5s \text{ Ag} + 5s \text{ Br}$ )<sup>8</sup> ist somit sowohl für die Donator- wie die Akzeptorterme auf Kristalldomänen von einigen 100 Atomen zu beziehen. Diese Delokalisation ist der beste Hinweis auf eine erhebliche kovalente Wechselwirkung in  $\{\text{AgCl}\}$ ,  $\{\text{AgBr}\}$  und  $\{\text{AgI}\}$ . Sie fehlt in Alkalihalogeniden. Die langwellige Schulter der Fundamentalbanden im blauen Spektralbereich zwischen 21 und 25 kK bei  $\{\text{AgBr}\}$  ist für die Bildung der Photoprodukte besonders wichtig. Sie ist eine Eigenschaft der kondensierten Phase, tritt bei  $[\text{AgBr}_n]^{1-n}$  ( $n = 3, 4, 5$ ) oder  $[\text{BrAg}_m]^{m-1}$  ( $m = 3, 4$ )-Komplexen in  $\{\text{KBr}\}$ - bzw.  $\{\text{AgClO}_4\}$ -Lösung nicht auf<sup>9</sup> und ist möglicherweise mit Exzitonenzuständen oder, wegen einer anomal großen Temperaturabhängigkeit, mit Fehlordnung (z. B. Frenkel-Fehlordnung) verknüpft<sup>9a</sup>.

## 3. Die primären Photoprodukte

### 31. Photoelektronen und Defektelektronen

Bei der Lichtabsorption oberhalb 200 nm wird Photoleitfähigkeit durch Photopaarproduktion beobachtet. Die Quantenausbeute beträgt über die Elektronentransferbanden bis an die Grenze der langwelligen Schulter, bei der die Extinktion gegen Null geht, nahezu eins<sup>10</sup>. Für die Lebensdauer der Ladungsträger wird die Größenordnung  $1 \mu \text{ sec}$  gefunden, wobei die Beweglichkeit bei Raumtemperatur für die Photoelektronen  $50 [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}]$ <sup>11</sup>, jene der Defektelektronen  $\leq 1 [\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}]$ <sup>12</sup> (Halleffekt) beträgt. Polarisiert man den Kristall längere Zeit bis unmittelbar vor der Belichtung durch ein elektrisches Feld, so entstehen die Entwicklungskeime (als Silbermetallkeime in einem frühen Entwicklungsstadium be-

<sup>6</sup> E. TAGLAUER und W. WAIDELICH, *Z. Physik* 169 (1962) 90.

<sup>7</sup> F. MOSER, *International Conference on the Science of Photography, Paris 1965*, sowie Preprint vom Colloquium on *The Photographic Interaction between Radiation and Matter, Washington 1966*, p. 87.

<sup>8</sup> Diese Übergänge sind in vielen 2,6- und 3,5-Halbleitern gefunden worden: M. CARDONA, *Physic. Rev.* 129 (1963) 1068; M. CARDONA und G. HARBEKE, *J. Appl. Physics* 34 (1963) 813.

<sup>9</sup> Unveröffentlichte Experimente von E. SCHUMACHER und R. STEIGER.

<sup>9a</sup> «Urbach-Regel», vgl. T. H. KEIL, *Physic. Rev.* 144 (1966) 582.

<sup>10</sup> R. S. VAN HEYNINGEN und F. C. BROWN, *Physic. Rev.* 111 (1958) 462; W. LEHFELT, *Göttinger Nachr., Fachgruppe II, 1* (1935) 171.

<sup>11</sup> R. S. VAN HEYNINGEN, *Physic. Rev.* 128 (1962) 2112.

<sup>12</sup> R. C. HANSON und F. C. BROWN, *J. Appl. Physics* 31 (1960) 210; R. C. HANSON, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2376.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. C. E. K. MEES (T. H. JAMES ed.), *The Theory of the Photographic Process*, 3rd edition, New York 1966; einen abweichenden Standpunkt vertritt H. STAUDE, *Sitzgs.ber. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig, Math.-naturwiss. Klasse 106* (1965) Heft 7.

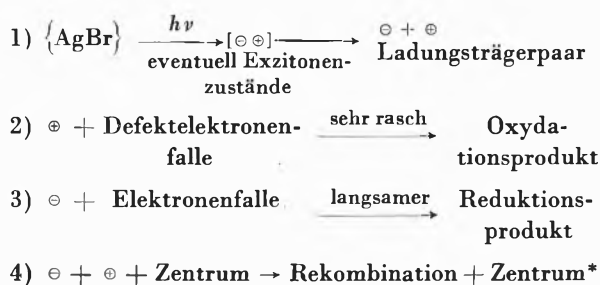
<sup>4</sup> F. MOSER und F. URBACH, *Physic. Rev.* 102 (1956) 1519; Y. OKAMOTO, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. II a* 275 (1956) No. 14.

<sup>5</sup> W. WAIDELICH, *Photogr. Korresp.* 98 (1962) 30.

obachtet) bevorzugt in Feldrichtung<sup>13</sup> (Polarisationsfeld, durch Wanderung der Frenkel-Defekte entstanden, liegt gegen das äußere Feld); legt man ein Feld pulsweise während der Belichtung an, so sind die Entwicklungskeime in der Gegenrichtung angehäuft<sup>14</sup>.

Diese Befunde lassen darauf schließen, daß die haltbaren Photoprodukte durch das Einfangen der primär freigesetzten Ladungsträger entstehen und die latenten Bildkeime dort erzeugt werden, wo die Photoelektronen hinwandern, also im ersten obenerwähnten Fall gegen die Polarisationsfeldrichtung, im zweiten Fall gegen das außen angelegte Feld. Die Defektelektronen haben nur insofern mit dem Aufbau latenter Bildkeime zu tun, als sie durch möglichst rasches Einfangen in geeigneten «Zentren» an der Rekombination mit den Elektronen gehindert werden müssen.

Zusammenfassendes Schema:



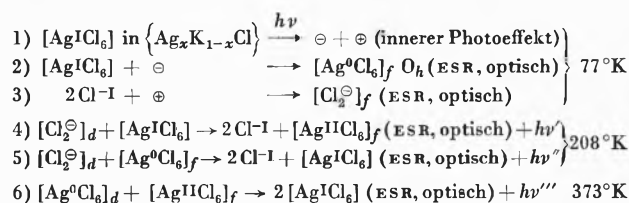
### 32. Fallen für Defektelektronen, Oxydationsprodukte

Die Vernichtung der Defektelektronen bedeutet eine lokale Oxydation. Als mögliche Vorgänge ist die Bildung von  $\text{Br}_2^\ominus$ -Radikationen, von  $\text{Br}_2$  an inneren (Dislokationen, Mosaikgrenzen u. a. m.) oder äußeren Grenzflächen des Kristalls sowie von  $\text{I}_2^\ominus$  und  $\text{I}_2$  in Iodobromid-emulsionen, ferner die Oxydation  $\text{Ag}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ag}^{\text{II}}$  sowie diejenige von Verunreinigungscentren, z. B.  $\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{S}^{\text{II}} \rightarrow \text{S}^{\text{I}}$ ,  $\text{S}^0$  u. a., denkbar.  $\text{Br}_2^\ominus$ -Ionen wurden schon vermutet<sup>15</sup> und treten sicher als Zwischenstufen der  $\text{Br}_2$ -Bildung auf.  $\text{Br}_2$  wird zwar nicht bei der normalen Exposition, aber im Auskopierbereich beobachtet,  $\text{Ag}^{\text{II}}$  ist bisher nicht identifiziert worden, während aus den bei der photographischen Fabrikation stets in die Emulsionskristalle eingeschleppten  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Spuren entstehende  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zentren sowohl optisch wie mit ESR-Spektroskopie nachgewiesen worden sind<sup>16</sup>. Sulfid in Reifkeimen kann Defektelektronen fangen; doch ist nicht entschieden,

welche Produkte dabei entstehen und ob dieser Vorgang eine wesentliche Rolle spielt.

### 33. Photochemische Produkte von $\text{Ag}^{\text{I}}$ in Alkalihalogeniden

Für die Deutung der Vorgänge in Silberhalogeniden muß die vollständige Analyse der Photochemie von in Alkalihalogeniden substituiertem  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , nämlich von  $\{\text{Ag}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}\}$ , mit  $x = 10^{-3}$  herangezogen werden. Alle im folgenden Schema auftretenden Zentren sind durch ESR- und optische Spektroskopie identifiziert worden, nach vorgängiger Bestrahlung im Vakuum UV (Absorption der Ag-Zentren bei etwa 210 nm = 47,5 kK) oder mit Röntgenstrahlen<sup>17</sup>:



Symbolik:  $\text{O}_h$  oktaedrische Mikrosymmetrie;  
 $f$  festes, nichtdiffundierendes Zentrum;  
 $d$  diffundierendes Zentrum;  
 $h\nu' \dots h\nu'''$  Emission von Lumineszenzlicht bei betreffenden Reaktionen  
 ( ) Beobachtungsmittel

Bei Raumtemperatur sind die Photoprodukte  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$  und  $[\text{Ag}^{\text{II}}]_{\text{G}}$  (G = im Gitter) haltbar.  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$  ist kein Silberatom sondern ein  $[\text{Ag}^0\text{Cl}_6]_{\text{G}}$ -Komplex im Kristallgitter, dessen (5s Ag)-Spindichte zu über 10% auf die Liganden delocalisiert ist; gegenüber dem Atom im Vakuum ist deshalb der (5s Ag)  $\rightarrow$  (5p Ag) ( $^2\text{S}_{1/2} \rightarrow ^2\text{P}$ )-Übergang als  $a_{1g}^* \rightarrow t_{1u}^*$ -Anregung im Ligandfeld 6,5 kK bathochrom verschoben (23,4 kK)<sup>18</sup>.  $[4d^9 \text{Ag}^{\text{II}}]$  ist bei tiefen Temperaturen in einem nach JAHN-TELLER zu  $D_{4h}$  deformierten Ligandoktaeder eingefroren, ergibt jedoch  $> 208^\circ\text{K}$  ( $T > \theta_D$ ) wegen Abragam-Pryce-Resonanz<sup>19</sup> zwischen den drei äquivalenten  $D_{4h}$ -Konfigurationen und möglicherweise Fehlordnung ein so breites ESR-Signal, daß dieses im Rauschen untergeht, obwohl das optische Spektrum nur wenig verändert wird. Die «Annihilation» der  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$ - und  $[\text{Ag}^{\text{II}}]_{\text{G}}$ -Zentren bei  $\sim 100^\circ\text{C}$  beruht auf der Instabilität des  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$ . Das  $a_{1g}^*$ -Elektron tunnelt von Ag- zu Ag-Zentrum, die im Mittel etwa acht Elementarzellen auseinanderliegen, bis es vom  $[\text{Ag}^{\text{II}}]_{\text{G}}$  eingefangen wird; d. h. sogar beim Kaliumchlorid ist bei höheren Temperaturen ( $T > \theta_D$ : Gitterausweitung  $\rightarrow$  Senkung der Potentialbarrieren) die endliche Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektronenzustandes noch im Abstand von etwa 50 Å nachweisbar. Vernichtet man selektiv durch milde Oxydation ( $\text{NO}_2^\ominus$ )  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$ , so ist  $[\text{Ag}^{\text{II}}]_{\text{G}}$  thermisch stabil<sup>17</sup>.

<sup>17</sup> C. J. DELBECQ, W. HAYES, M. C. M. O'BRIEN und P. H. YUSTER, *Proc. Roy. Soc. A* 271 (1963) 243.

<sup>13</sup> E. KLEIN und R. MATEJEC, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 883; *Naturw.* 46 (1959) 225.

<sup>14</sup> J. F. HAMILTON, L. E. BRADY und F. A. HAMM, *J. Appl. Physics* 27 (1956) 874, 30 (1959) 1902.

<sup>15</sup> R. STEIGER und C. G. BOISSONNAS, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 783; *ibid.* 50 (1967) 175.

<sup>16</sup> F. MOSER, N. R. NAIL und F. URBACH, *Physic. Chem. Solids* 9 (1959) 217; W. WEST und V. I. SAUNDERS, *J. Physic. Chem.* 63 (1959) 45; I. S. CIOCARELLO, M. B. PALMA-VITORELLI und M. U. PALMA, *Phil. Mag.* 5 (1960) 723; *Physic. Rev. Letters* 9 (1962) 84; R. S. VAN HEYNINGEN und F. MOSER, *Bull. Amer. Physic. Soc.* 8 (1963) 230; M. U. PALMA, *Colloquium, Washington 1966*, preprints, p. 7; D. C. BURNHAM und F. MOSER, *Physic. Rev.* 136 (1964) A 744.

34. *Fallen für Elektronen in {AgBr}, Reduktionsprodukte*

Bei Blitzbelichtungen zonengeschmolzener Silberbromidkristalle (Verunreinigungen als «Punktdefekte»  $< 10^{-8}$ ) findet man eine in wenigen Millisekunden abklingende Anfärbung mit einem breiten Absorptionsmaximum bei 550 nm. Wenn diese (mindestens das Bandenmaximum) dem  $a_{\text{g}}^* \rightarrow t_{\text{u}}^*$ -Übergang von  $[\text{Ag}^0\text{Br}_6]_{\text{G}}$ -Zentren zugeschrieben wird, so erhält man gegenüber  $[\text{Ag}^0\text{Cl}_6]_{\text{G}}$  in Kaliumchlorid eine bathochrome Verschiebung von etwa 6 kK (gegenüber  $5s \rightarrow 5p$  Ag 12 kK). Diese entspricht genau der bei Hexahalogenokomplexen der Übergangs- und B-Metalle beobachteten Verschiebung der Elektronentransferspektren zwischen  $\text{Br}^\ominus$  und  $\text{Cl}^\ominus$  als Liganden<sup>20</sup>. Der rasche Abklingvorgang ist nicht vereinbar mit der heute noch vertretenen Ansicht Mie'scher Kolloidfarben (erfordert etwa 60 nm «Silber»-Teilchen), könnte aber der Elektronendelokalisation aus  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$  und weitgehenden Rekombination mit den Defektelektronen zugeschrieben werden. Für diese existieren in hochreinen {AgBr}-Kristallen keine guten Fallen. Die Bildung von  $\text{Br}_2^\ominus$  sowie diejenige von  $[\text{Ag}^{\text{II}}\text{Br}_6]_{\text{G}}$ , beides kurzlebige Zentren bei Zimmertemperatur, könnte zu der Anfärbung beitragen, da das erste in {KCl} eine starke und schwächere Bande bei 750 bzw.  $\sim 900$  nm, letzteres zwei Banden bei 430 und 630 nm aufweisen<sup>17</sup>. Zusammen mit der  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$ -Bande bei 550 nm erklären diese Zentren das breite Spektrum der Photoprodukte über den ganzen sichtbaren Bereich bis ins Ultrarot. Während der Abklingdauer von etwa 3 msec ist ein erheblicher Verlust von Defektelektronen als  $\text{Br}_2$  an der Kristalloberfläche nicht zu erwarten (mit <sup>131</sup>Iod markierte Kristalle geben sofort nach pulsweiser Belichtung nachweisbare Iodspuren, aber nur mit sehr kleiner Quantenausbeute<sup>21</sup>).

Im Gegensatz zu der Silberhalogenid-Photochemie in isolierten Zentren in Alkalihalogeniden zeigen diese Befunde, daß mit stabilen Punktdefekten  $[\text{Ag}^0]_{\text{G}}$  und  $[\text{Ag}^{\text{II}}]_{\text{G}}$  in hochreinem Silberbromid nicht zu rechnen ist (Delokalisation aus Elektronentransferbanden ist nachgewiesen, vgl. Abschnitt 2). Ferner sind in diesen auch keine stabilen latenten Bildkeime herstellbar. Sobald man jedoch normal verunreinigte Silberbromidkristalle einsetzt (Verunreinigungen  $> 10^{-6}$ ), bleibt bei größeren Expositionen eine Anfärbung erhalten, weil die Defektelektronen viel schneller eingefangen werden (Verunreinigungen, z. B.  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , welche die Elektronen zuerst einfangen, daher «desensibilisieren», werden bei der Herstellung photographischer Emulsionen vermieden) und somit die Elektronen haltbare Photoprodukte bilden können. Damit entsteht eine nichtstöchiometrische Pha-

se, die aber nach Extrapolation thermodynamischer Daten von 550 °K auf 298 °K für einen idealen makroskopischen {AgBr}-Festkörper im Gleichgewicht mit Silbermetall nicht mehr als  $10^{-1.5}$  Elektronen/FG {AgBr} enthalten, d. h. nur um  $10^{-25.3}$  von der daltoniden Phase (von Verunreinigungen abgesehen) abweichen kann. Wird dieser Betrag überschritten, so ist thermodynamisch die Ausscheidung von Silbermetall möglich<sup>22</sup>. Es ist jedoch sofort einzuschränken, daß das Problem des latenten Bildkeims als Vierquanteneffekt für den einzelnen, als Individuum reagierenden Emulsionskristall von etwa  $10^{-15}$  FG zu lösen ist und deshalb thermodynamisch-statistische Argumente dieser Art nichts zum Verständnis beitragen können. Starke Anfärbungen im Belichtungsbereich des Auskopiereffektes führen nach kurzer Zeit zu Koagulation und Bildung beobachtbarer Silberkeime. Dafür haben GURNEY und MOTT sowie MITCHELL<sup>3</sup> Modelle entworfen, welche von der Beweglichkeit der Elektronen (Delokalisation) und Silberionen (interstitielle  $\text{Ag}_0^+$ -«Flüssigkeit» der Frenkel-Fehlordnung) Gebrauch machen, jedoch den Beginn des Prozesses einer *ad-hoc*-Hypothese (bestehende «Keime» bzw. «Empfindlichkeitszentren») überlassen, womit der Belichtungsbereich für die Erzeugung der latenten Bildkeime keine Deutung erfährt.

Exponierte {AgCl}-Körner mit entwickelbaren latenten Bildkeimen können durch Bromidlösungen in {AgBr}-Körner umkristallisiert (konvertiert) werden<sup>23</sup>. Hierbei bleiben die latenten Bildkeime erhalten, und zwar mit den typischen Unterschieden im Entwicklungsverhalten und der daraus folgenden Schwärzungskurve, wie sie das belichtete Silberchlorid zeigt. Dasselbe Experiment gelingt auch bei der Konvertierung belichteter Thallium-(I)-Halogenide in die entsprechenden Silberhalogenide durch Silberionenlösungen (Tl-Halogenide sind zu leicht löslich für die normale Entwicklung). Diese Befunde können u. a. mit einer bestandfähigen materiellen Struktur der latenten Bildkeime gedeutet werden, die in oder an ein neues Kristallgitter übertragen wird und dabei Entwicklungseigenschaften beibehält, welche für ihre Entstehungsbedingungen charakteristisch sind. Ein Silberatomkeim wäre offenbar nicht in der Lage, die Information über die Phase, in der er entstand, weiterzugeben. Behandelt man belichtetes Silberhalogenid zuerst mit einem Fixierbad, wodurch es vollständig aufgelöst wird, so entsteht durch nachherige «physikalische» Entwicklung (eine reduzierende, «metastabile» [wenn keimfrei] Lösung, welche Ag-Ionen enthält) gleichwohl ein Silberbild. Es ist nicht bewiesen, ob der die Silberausscheidung katalysierende Keim in diesem Fall ein unveränderter latenter Bildkeim ist.

Die Gelatine als Einbettungsmedium vermag neben anderen Wirkungen die latenten Bildkeime vor der

<sup>18</sup> M. C. R. SYMONS, *J. Chem. Soc.* 1964, 1482.

<sup>19</sup> A. ABRAGAM und M. H. L. PRYCE, *Proc. Roy. Soc. A* 63 (1950) 409; *A* 205 (1951), *A* 205 (1951) 135.

<sup>20</sup> C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon, 1964, p. 166.

<sup>21</sup> K. H. LIESER, E. LAKATOS und P. HOFFMANN, *Ber. Bunsenges.* 70 (1966) 176.

<sup>22</sup> R. MATEJEC, *Photogr. Korresp.* 102 (1966) 138; vgl. C. WAGNER, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 1027.

<sup>23</sup> J. EGGERT und H. FISCHER, *Z. Elektrochem.* 62 (1956) 230, 393; E. KLEIN, E. MOISAR und G. MÜNCH, *Photogr. Korresp.* 102 (1966) 59.

Oxydation z. B. durch Luftsauerstoff zu schützen<sup>24</sup>. Im Vakuum durch Aufdampfen erzeugte Silberbromidschichten geben jedoch bei Belichtung zu den gleichen Phänomenen Anlaß wie Gelatine-«Emulsionen», so daß es nicht nötig ist, für die Bestandfähigkeit und chemische Beschaffenheit der latenten Bildkeime besondere Eigenschaften der Gelatine zu bemühen. Es sind jedoch Konvertierungsexperimente in gelatinefreien Solen bisher nicht ausgeführt worden.

Durch Entwicklungsexperimente mit und ohne Silberionenliganden, welche den Kristall anlösen, vermag man nachzuweisen, ob ein latenter Bildkeim an der Oberfläche («Außenbild») oder im Innern («Innenbild») der Körner liegt. Ferner hat man derartige Untersuchungen auch mit Makrokristallen ausgeführt, an denen nach Belichtung eine meßbare Oberflächenschicht mechanisch abgetragen wurde. Bei Silberbromidemulsionen liegt der latente Bildkeim bei normaler Exposition und Entwicklung an oder nahe der Kristallgrenzfläche. Dies wird vom Fabrikanten durch die Nachreifbedingungen, welche unter Bromidüberschuß und Adsorption von Sulfidionen geschehen, absichtlich eingestellt. Der daraus resultierende «Bromkörper», d. h. durch adsorbierte Bromidionen (und Sulfidionen) an der Oberfläche negativ geladene Emulsionskörner, besitzt ein elektrisches Feld in einer Randzone von der Größenordnung 100 Å, das nach außen gerichtet ist und Werte von  $10^5$  [Vcm<sup>-1</sup>] annehmen kann<sup>25</sup>. Die negativ geladene Grenzschicht, die u. U. auch durch spontane Anhäufung von Kationenleerstellen  $Ag_{\square}^{-}$  an der Oberfläche entsteht<sup>26</sup>, hat eine lokale Störung des Frenkel-Gleichgewichts zur Folge, welche zu einer  $Ag_0^{+}$ -Raumladungswolke in der Randzone führt. Die Polarisierung erzeugt einen Potentialwall gegen das Entweichen von Elektronen aus dem Kristall von 0,1 bis 0,3 eV; ferner begünstigt dieses Randfeld eine rasche Trennung von Defektelektronen ( $\rightarrow$  Oberfläche) und Elektronen (mit dem Maximum der  $Ag_0^{+}$ -Konzentration im wesentlichen assoziiert). Es ist somit zu erwarten, daß der latente Bildkeim bevorzugt nahe der Oberfläche entsteht. Im Innern bilden sich, besonders bei mechanischer Beanspruchung der Kristalle (während der Trocknung der Gelatine treten anisotrope Druckwirkungen von gegen  $10^3$  Atm. auf den Kristall auf), Dislokationslinien und Mosaikgrenzen, welche normalerweise eine negative Ladung tragen, weil die Bildungsenergie von  $Ag_{\square}^{-}$  kleiner als diejenige von  $Ag_0^{+}$  ist<sup>25</sup>. In der Nähe dieser fehlgeordneten Bereiche des Realkristalls gibt es demnach ebenfalls höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für interstitielle Silberionen  $Ag_0^{+}$ , die wieder Elektronen anziehen vermögen und somit zu Innenkeimen führen können, deren Bildung durch Druckwirkung «sensibilisiert» werden kann. Tatsächlich haben MITCHELL *et al.*<sup>27</sup> im Auskopierbereich beobachtet, daß

solche Fehlordnungsbereiche mit Silber «dekoriert» werden. Mit Iodid versetzte Silberbromidkristalle (die meisten kommerziellen Emulsionen enthalten größenordnungsmäßig 1% I<sup>⊖</sup>) zeigen häufiger Innenkeimbildung als reine Bromidemulsionen; Evidenz für innere Korngrenzen liegt vor.

Der Langzeit-Reziprozitätsfehler und der Intermitteffekt weisen auf eine Instabilität der latenten Bildkeime hin, die durch ein oder zwei Photoelektronen entstanden sind. Man findet für den Einquanteneffekt eine Lebensdauer bei Raumtemperatur von etwa 8 sec<sup>28</sup>. Absorbiert der Emulsionskristall innerhalb dieser Zeit ein zweites Photon, so entsteht ein bereits über Stunden haltbarer Effekt, der nach Absorption eines dritten und vierten Quants die normale Stabilität latenter Bildkeime von größenordnungsmäßig 1 Jahr erreicht (300 °K). Werden sehr viele Photonen in kurzer Zeit absorbiert, so entsteht der Kurzzeit-Reziprozitätsfehler, bei hohen Lichtmengen (aber kleinen Intensitäten) Solarisation und bei sehr großen Auskopiersilber.

Die bisher erwähnten Eigenschaften und eine Reihe spezieller Belichtungseffekte (Herschel-, Debot-, Albert-, Villard- und Clayden-Effekte) sollten durch ein taugliches Modell des latenten Bildkeims *quantitativ* interpretierbar sein. Ferner sollte dieses konsistent in eine Theorie des Entwicklungsprozesses eingebaut werden können. Stabilitätsprobleme, die «Größe» der Keime und eine Reihe besonderer Effekte sind mindestens ebenso sehr Aspekte der Entwicklungstheorie wie der «Mechanik» des latenten Bildkeims. Ohne ein zuverlässiges Verständnis des Entwicklungsvorgangs ist das «latente Bild» nicht deutbar.

Zur Anregung neuer Gedankengänge und von noch fehlenden Schlüsselexperimenten auf dem Gebiet der «Theorie des latenten Bildes» seien abschließend drei verschiedene Modellvorschläge zusammengestellt, welche der im Abschnitt 1 geäußerten Kritik standhalten und a. a. O. quantitativ ausgearbeitet werden:

1. *Ag-«Cluster»-Modell*: Das «Silberatom»  $[Ag^0Br_6]_C$  ist nicht stabil, weil das Hexabromoargentat-(O)-Zentrum (es ist etwa 30% Delokalisation des  $[5s Ag]$  auf die Liganden anzunehmen) im ideal geordneten Kristallgitter «diffundiert» und schließlich an Störzentren oxydiert wird. Ein dimeres Ag-Cluster  $[Br_3Ag-Br_3]_C$  mit Ag-Ag-Bindung kann als «split» nach  $\langle 111 \rangle$  von einem  $Ag_{\bullet}$  mit  $Ag_0^{+}$  und Einfangen von zwei Elektronen beschrieben werden. Es ist diamagnetisch<sup>29</sup>. Trimere Ag-Clusters sind z. B. in  $[111]$ -Ebenen als  $[Ag_3Br_{12}]_C$  dar-

<sup>24</sup> W. F. BERG und A. KELLER, *Colloquium Washington 1966*.

<sup>25</sup> L. SLIFKIN, W. MCGOWAN, A. FUKAI und J. KIM, *Preprint, Colloquium Washington 1966*.

<sup>26</sup> K. KLIEWER, *J. Physic. Chem. Solids* 27 (1966) 705, 719.

<sup>27</sup> Vgl. z. B. J. W. MITCHELL, *Rep. Progr. Physics* 20 (1957) 433–515.

<sup>28</sup> J. H. WEBB, *J. Opt. Soc. America* 40 (1950) 3; W. F. BERG, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 174 (1940) 559.

<sup>29</sup> Es gibt noch andere Geometrien für dieses Cluster, z. B. an der Kristalloberfläche könnte  $[Br-Ag-Ag-Br]$  aufgebaut werden, ein zu  $Hg_2Br_2$  isoelektronisches System; ferner sind dort  $[Br_n-Ag-Au-Br_n]_C$ -Clusters zu erwarten wegen der bei der «Goldreifung» inkorporierten AuI-Teilchen, welche eine Stabilisierung der Metall-Metall-Wechselwirkung ergeben: Bindungsenergie der gasförmigen Dimeren: Ag-Ag 37,6; Ag-Au 47,6; Au-Au 51,5 kcal/Mol; M. ACKERMANN, F. E. STAFFORD und J. DROWART, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 1748, 36 (1962) 1557, 1560.

stellbar, wobei jedes Ag zwei «metallische» und sechs Ligandbindungen eingeht (analog zu  $\{Zn_2Mo_3O_8\}$ )<sup>30</sup>. Tetramere Ag-Clusters können z.B. als halbbesetzte «splits» tetraedrisch um ein  $Ag_{\square}^-$  in den  $\langle 111 \rangle$ -,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ -,  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ - und  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen angeordnet werden. Jedes Ag hat drei Br-Liganden und betätigt drei metallische Bindungen. Es ist jedoch auch eine ebene Anordnung in [111] denkbar, analog zum trimeren Modell, welche im Prinzip beliebig wachsen kann und innen liegende Ag mit sechs metallischen und sechs Ligandbindungen aufweist (lamellares Wachstum von Auskopiersilber in [111] beobachtet); ein  $Ag_8$ -Cluster entsteht als vollständig besetzter Split um  $Ag_{\square}^-$  und stellt einen Kubus innerhalb eines Ligandoktaeders dar. Alle diese Gebilde erzeugen Gitterdeformationen, normalerweise Ausweitungen (beobachtet), die energetisch besonders leicht an oder nahe von inneren oder äußeren Grenzflächen erfolgen können. Ferner ist zur lokalen Ladungskompensation eventuell Desorption von  $Br^{\ominus}$  von der Kristalloberfläche oder Adsorption von  $Ag^+$  aus dem beweglichen Vorrat von Silberionen (komplexen) der Grenzschicht nötig.

Diese Cluster-Modelle besitzen heute in der Chemie der Halogenide und Oxide der höheren Übergangsmetalle, Nb, Ta, Mo, Re, Pd experimentell und theoretisch gut studierte Analoga<sup>31</sup>; ferner sind kürzlich  $[Na_6^{+5}]_C$ - und  $[Na_4^{+3}]_C$ -Zentren in Molekularsieben (Bindung an O-Liganden) identifiziert worden<sup>32</sup>. Es ist einleuchtend, daß dieses Modell alle Eigenschaften des «Silberkeims» und einige durch diesen nicht deutbare Phänomene (Konvertierung) zu beschreiben vermag, wobei gleichzeitig Konsistenz mit quantenchemischen Vorstellungen herstellbar ist. Das Modell läßt sich ausbauen unter expliziter Berücksichtigung von Sulfid-Reifkeimen. Für die experimentelle Prüfung besteht eine Reihe von Möglichkeiten.

2. Ag-Cluster an der  $\{AgBr\}$ -Gelatine-Phasengrenze:  $Ag^I$  als «weiche Säure» bevorzugt als Liganden «weiche Basen», also z.B.  $I^{\ominus} > Br^{\ominus} \approx NH_3 > Olefine > Cl^{\ominus}$ <sup>33</sup>. Dies ist in noch stärkerem Ausmaß für  $Ag^0$  gültig. An der Grenzfläche  $\{AgBr\}$ -Gelatine stehen  $Br^{\ominus}$ -Liganden,  $NH_2$ -R-Gruppen und (in geringer Konzentration) Aromaten von Tyrosin und Phenylalanin zur Verfügung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieses Milieu bessere Bedingungen zur Stabilisierung von Ag-Clusters ermöglicht als die unter 1. erwähnten. Die Gelatine würde dann eine Art «Gußform» (template) um den latenten Bildkeim bilden, wodurch dieser ein Konvertierungsexperiment übersteht und gleichzeitig die charakteristischen Strukturmerkmale der Mutterphase beibehält. Konver-

sion in gelatinefreien belichteten Solen sollte nach diesem Modell unmöglich sein.

3. *Freies Elektronenmodell*: Nimmt man an, daß die Photoelektronen innerhalb des Randschichtpotentialwalls völlig frei sind, und bestimmt die dafür geltenden stationären quantenmechanischen Zustände, so erhält man mit den beobachteten Lebensdauern der Ein-, Zwei- und Mehrquantenkeime vereinbare Stabilitäten beim Einsetzen der bekannten Potentialbarrieren (siehe oben). Die Stabilitätszunahme bei anwachsender Zahl absorbierter Photonen läßt sich durch Bildung einer Debye-Hückel-H.S.Frank-«Gegenionenwolke»<sup>34</sup> aus  $Ag_0^+$  deuten. Eine schnelle Injektion vieler Photoelektronen vermag wegen des relativ langsamen Ionenprozesses durch diesen Mechanismus nicht verarbeitet zu werden, wodurch eine Reihe von Belichtungseffekten deutbar ist. Die Konversion mit Übertragung der Information über die Mutterphase macht diesem Modell Schwierigkeiten; doch ist mit Radioisotopen zu überprüfen, ob die beschriebenen Konvertierungsexperimente zu einem vollständigen Austausch der Halogenidionen führen<sup>23</sup>. Ferner würde der die Entwicklung auslösende Keim erst im Moment der Adsorption der Entwicklerlösung lokalisiert; durch dieses Ereignis wird ein lokaler Zusammenbruch des Randschichtfeldes ausgelöst (in einigen «Entwicklertheorien» akzeptierte Vorstellung), wodurch die Elektronen aus dem Potentialtopf entweichen und die Bildung der neuen Phase in Gegenwart des Reduktionsmittels initiieren. Eine bleibende elektronische *n*-Typ-Leitfähigkeit ist nicht beobachtet und mit dem angegebenen Mechanismus auch nicht zu erwarten. Eine Prüfung dieser Hypothese ließe sich eventuell durch Beobachtung der Elektronenniveaus im Mikrowellengebiet (cm-Wellen) erbringen; ferner durch topochemische Experimente zur Entwicklungskeimlokalisierung.

Weitere Modellvorschläge werden in Zusammenhang mit Experimenten a. a. O. publiziert.

*Schlußbemerkung*: Eine überreiche Fülle von experimentellen Befunden wird auf diesem Gebiet publiziert. Oft sind die Systeme nur unvollständig definiert, so daß fast zu jeder beobachteten Korrelation auch Beispiele für genau gegenteilige Resultate existieren. Es ist bemerkenswert, daß ein bereits über hundert Jahre bekanntes Phänomen trotz immenser Arbeit noch nicht befriedigend gedeutet worden ist. In den letzten Jahren hat man die Arbeit auf physikalische Untersuchungen des Primärvorgangs in Kristallen (meist Makrokristallen) konzentriert, während die komplementäre physikalisch-chemische Aufklärung des Entwicklungsvorgangs stark vernachlässigt worden ist. Gerade diese ist jedoch für wissenschaftliche Einsicht und technische Verbesserungen entscheidend.

Den Herren W. F. BERG (Zürich) und J. EGGERT (Zollikon) möchte ich bestens für Kritik und Kommentare danken.

<sup>30</sup> W. H. MCCARROLL, L. KATZ und R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 5410.

<sup>31</sup> Vgl. z. B. J. LEWIS, *Pure & Appl. Chem.* 10 (1965) 11–36.

<sup>32</sup> J. A. RABO, C. L. ANGELI, P. H. KASAI und VERNER SCHOMAKER, *Disc. Faraday Soc.* 41 (1966) 328.

<sup>33</sup> Vgl. R. G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533; S. AHR-LAND, J. CHATT und N. R. DAVIS, *Quart. Rev. (London)* 12 (1958) 265.

<sup>34</sup> z. B. H. S. FRANK und P. T. THOMPSON, in W. J. HAMER (ed.), *Structure of Electrolytical Solutions*, J. Wiley, 1959, S. 113.