Forschung Wissenschaft

Stabilität und Funktion des photographischen latenten Bildes

Von W. F. BERG
Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) in Zürich

Summary

The most important points of the present review are the following:

(1) The kinetics of development of the individual grain in a photographic layer are determined by electron transfer from solution to the latent-image nucleus. This is not affected by variations in temperature and is controlled by the size of the contact area between solution and nucleus.

(2) The stability of such a nucleus can be visualized with the help of an electron energy level diagram in which a definite level can be assigned also to the surrounding solution.

(3) With the onset of development the first step is an enlargement of the individual centre. Later on the mode of development changes in dramatic fashion: the number of centres increases, and threads are formed. It is this stage which is probably most important in the global kinetics of development of a coated layer.

I. Einleitung

Wenn ein Film in der Kamera eine korrekte Belichtung erfahren hat, ist mit jetzigen Methoden keinerlei direkte physikalische oder chemische Änderung festzustellen: das Bild ist «latent». In einer geeigneten reduzierenden Lösung, dem Entwickler, werden jedoch die vom Licht getroffenen Silberhalogenid-Mikrokristalle, die «Körner» der photographischen Emulsion, zu Silber reduziert: die verschiedenen Grautöne der Photographie entstehen durch die von Stelle zu Stelle verschiedene Bevölkerungsdichte der Silberkörner.

Das latente Bild dient als Katalysator des Entwicklungsprozesses: genügend belichtete Körner werden viel schneller reduziert als unbelichtete. Es ist dies ein frappantes Beispiel der Katalyse, da äußerst geringe Mengen des Katalysators zureichen, um die Reduktion stark zu beschleunigen. Über ihren Mechanimus sind wir noch nicht genügend unterrichtet, obwohl er den vielleicht wichtigsten Aspekt der Photographie darstellt, da wir ihm die hohe Lichtempfindlichkeit photographischer Schichten verdanken. Was wir bislang über den Mechanismus wissen, soll hier – naturgemäß aus etwas persönlicher Sicht – dargelegt werden; die Natur und die Stabilität des latenten Bildes sind eng mit diesen Fragen verbunden. Während der letzten zwei Jahre ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, die die gängigen Vorstellungen über die Entwicklung umstoßen; es ist dies ein wichtiges und faszinierendes Gebiet.

II. Natur des latenten Bildes

Wenn eine photographische Schicht stark belichtet wird, entsteht die «direkte Schwärzung»: das Silberhalogenid wird durch Photolyse zersetzt.

$$Ag^+X^- + h\nu \rightarrow Ag + X$$

Das Silber entsteht in der Form kleiner metallischer Teilchen; das Halogen entweicht oder wird chemisch gebunden. Nach den klassischen Arbeiten von EGGERT und seinen Mitarbeitern ist unter günstigen Bedingungen die Quantenausbeute eins. Zur Entstehung des latenten Bildes braucht man größenordnungsmäßig 10^8-mal weniger Licht, was der Anzahl der Ionenpaare in einem Emulsionskristall entspricht; d.h. daß die Absorption von nur wenigen Quanten pro Kristall genügt, um den Zustand des latenten Bildes zu erzeugen. Es wird allgemein angenommen, daß diese wenigen Quanten ebenfalls atomares Silber erzeugen, jedoch wissen wir nichts über seine Form, und mit Sicherheit können wir wohl nur sagen, daß ein lokaler stoichiometrischer Überschuß an Silber entstanden sein muß.

Jedenfalls genügt die Absorption eines einzelnen Lichtquants noch nicht, den latenten Bildzustand zu erzeugen. Ein großer Prozentsatz der Kristalle reagiert jedoch schon auf die effektive Absorption von 4 Quanten[1,2,3,4]. Daß mehr als ein Quant notwendig ist, daß also der Aufbau des latenten Bildzustandes ein Mehrstufenprozeß ist, geht aus dem Phänomen des Reziprozitätsfehlers hervor, dem alle Emulsionen unterliegen: photographische Empfindlichkeit hängt von Intensität des Lichts und Belichtungszeit separat, und nicht nur von ihrem Produkt, der Belichtung ab, mit anderen Worten vom zeitlichen Abstand der Absorption der Quanten im Korn. Bei einer gewissen Belichtungszeit hat die Emulsion optimale Empfindlichkeit; bei längeren und kürzeren Zeiten wird sie weniger empfindlich. Wir definieren dementsprechend den Langzeit- und Kurzzeitfehler.

Die Liste der angeführten Arbeiten macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit und vor allem nicht auf Genauigkeit in Priorität. Der Zweck ist, dem Leser Zugang zu den einschlägigen Arbeiten zu verschaffen.

1 G. C. FARNELL und J. B. CHANTER, *J. Photogr. Sci. 9* (1961) 73.
2 A. MARRIAGE, *ibid.* S. 93.
3 J. F. HAMILTON und B. E. BAYER, *J. Opt. Soc. Amer. 55* (1965) 439, 528.
4 G. R. BIRD, R. C. JONES und A. E. AMES, *Appl. Optics 8* (1969) 2389.

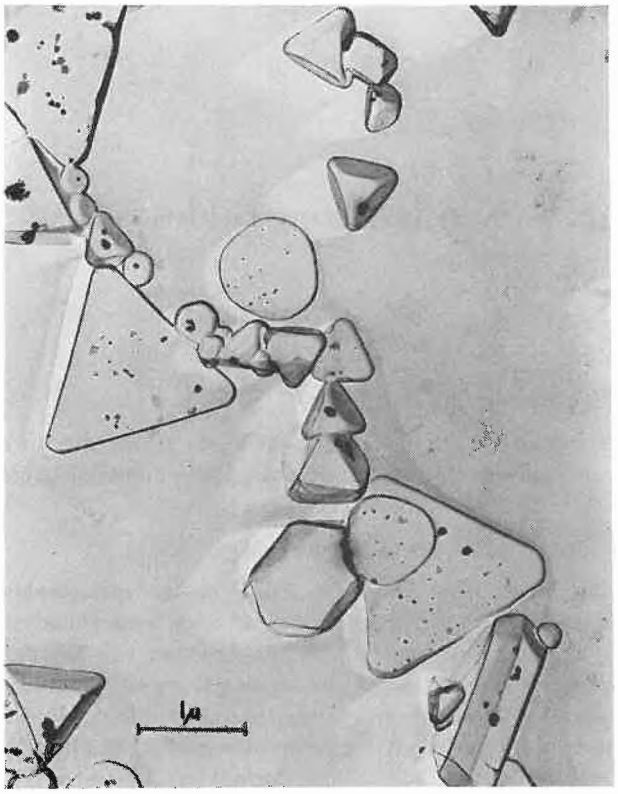

Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme von den Silberhalogenidkristallen (Körnern) einer Emulsion (Aufnahme W. GROSS)

So ist der Aufbau des latenten Bildes als ein Mehrstufenprozeß anzusehen. Das Resultat der Absorption des ersten Quants: das erste Silberatom, ist weitgehend instabil; je nach Umständen liegt seine Lebensdauer zwischen Millisekunden[5] und 10 Sekunden[6]. Das Resultat der effektiven Absorption von mindestens zwei Quanten ist das «Vorkeimbild»[7], mit einer Lebensdauer von zwischen Stunden und Monaten[8]. Der Langzeitfehler ist auf den Aufbau des Vorkeimbildes beschränkt: wenn Vorkeime einmal vorhanden sind, tritt kein weiterer Langzeitfehler auf.

Das Vorkeimbild ist noch nicht imstande, die Entwicklung zu katalysieren; hierzu ist die Absorption von mindestens ein bis zwei weiteren Quanten notwendig. Die Bezeichnung Vor*keim*-Bild enthält die gängige Vorstellung eines während der Photolyse entstandenen Silberteilchens, des Bild- oder Entwicklungskeims, mit all den weiter oben angebrachten Reservationen. Ein Prozeß der Aggregation des Silbers ist ein wesentlicher Teil unserer Vorstellungen, da es undenkbar scheint, daß mehrere isolierte Silberatome das chemische Verhalten der Kristalle irgendwie wesentlich beeinflussen könnten.

Daß es sich um recht stabile Teilchen handeln muß, zeigen verschiedene frappante Versuche. So kann man Kristalle eines Silberhalogenids mit latentem Bild in ein anderes – weniger lösliches – Halogenid konvertieren, ohne daß die Bildkeime dabei verlorengehen[9]. Weiterhin kann man eine belichtete Emulsion zuerst ausfixieren, wobei eine glasklare Schicht entsteht, die aber noch die Bildkeime enthält; diese lassen sich dann in einem Versilberungsbad, dem «physikalischen Entwickler», zu massiven Silberkörnern aufbauen: das latente Bild dient als Keim, auf dem sich das übersättigte Silber vorzugsweise niederschlägt. All dies ist kaum vorstellbar unter der Annahme, daß der Bildkeim einfach ein Aggregat von Silberatomen darstellt: eine Stabilisierung durch die Umgebung muß eine wichtige Rolle spielen.

III. Stabilität des latenten Bildes

Den Mangel an Stabilität der Keime, wenigstens im Wachstumsstadium, hat man bislang durch Rekombination erklärt: die Photolyse wird durch Verbindung des elementaren Silbers und Halogens rückgängig gemacht. Diese Vorstellung ist durch neuere Arbeiten von JAMES und seinen Mitarbeitern[10] erschüttert worden.

Diese haben gezeigt, daß der Langzeitfehler photographischer Schichten verschwindet, wenn die Belichtung im Vakuum stattfindet. Das Wesentliche scheint die Abwesenheit von Sauerstoff zu sein, da man nach Evakuierung auch ungestraft in trockenem Stickstoff belichten kann. Dies trifft für die Keime an der Oberfläche – das «Oberflächenbild» – zu; das «Innenbild», das von einem normalen Entwickler nicht genutzt wird und das nur durch spezielle Methoden erfaßt werden kann, zeigt auch nach Evakuierung einen Langzeitfehler, obwohl in verringertem Maße.

Man muß also schließen, daß die Instabilität der Oberflächenkeime auf ihrer Oxydation durch den Luftsauerstoff beruht. Zu dem gleichen Schluß kamen schon ALBOUY und FARRAGGI[11] bei ihren Versuchen über die Stabilität von latenten Bildern von Kernspuren, wobei die Keime wahrscheinlich besonders klein und daher wenig stabil sind.

Die Umgebung der Keime hat sich als für ihre Stabilität ausschlaggebend erwiesen. Einige Beispiele: MIT-

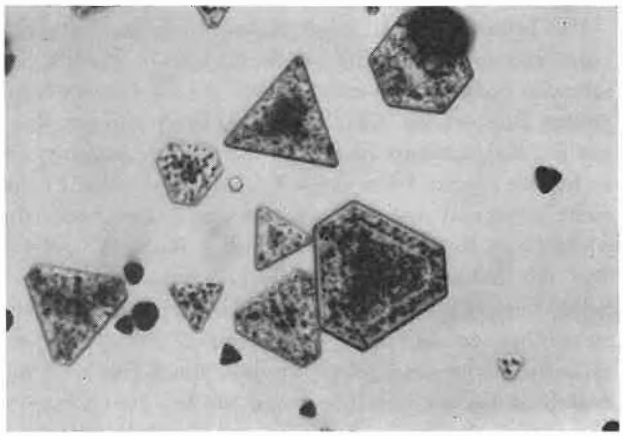

Abb. 2. Eine starke Belichtung von Emulsionskörnern erzeugt eine Photolyse: metallisches Silber scheidet sich in der Form von kleinen Teilchen ab. Aggregation ist ein wesentlicher Aspekt dieser Bildung einer neuen Phase

CHELL[12] hat im Laufe seiner Versuche mit großen Einkristallen, die ihm als Modell für eine photographische Emulsion dienten, gefunden, daß das latente Oberflächenbild instabil war und sich während einiger Stunden in das Innere der Kristalle an Kristallbaufehler verlagere und so ein Innenbild aufbaute. URBACH[13] fand, daß das latente Bild an einem Hydrosol von Silberhalogenidkristallen sehr instabil war; LOENING[14] und insbesondere KELLER[15] bestätigten dies. So fand z.B. der letztere, daß die Halbwertszeit der Oberflächenkeime von der Größenordnung 10 Sekunden war, während die Zugabe von Gelatine, vor oder nach der Belichtung, die Keime auf Tage und Wochen hinaus stabilisierte. Es ist dies vielleicht die wichtigste Rolle dieser versatilen Substanz im photographischen Prozeß; bisher ist kein Schutzkolloid entdeckt worden, das ähnliche stabilisierende Eigenschaften hat. KELLER schloß auf eine antioxydierende Wirkung der Gelatine.

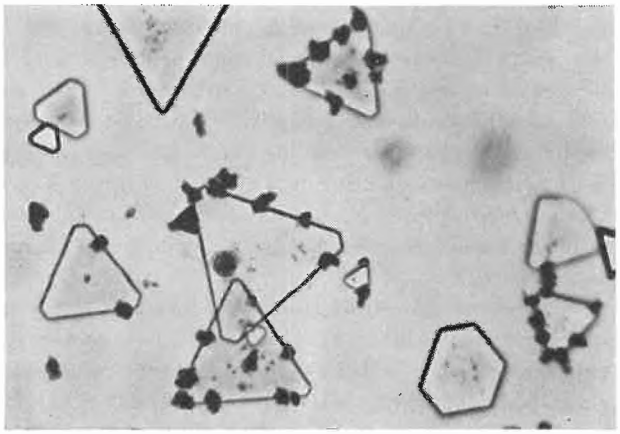

Abb. 3. Eine kurze Entwicklung belichteter Körner erzeugt eine Vergrößerung der Keime des latenten Bildes: der Entwicklungszentren

Bemerkenswerterweise ist das Innenbild im Silberhalogenidkorn stabil, ist jedoch während seines Aufbaus Gegenstand des Langzeitfehlers, in der Regel in höherem Maße als das Oberflächenbild. Es ist also erst der komplette Bildkeim stabil. Das mag eine Frage der Größe der Keime sein: kleine Keime sind immer merklich weniger stabil als große.

Die mittlere Größe der Keime hängt von den Entstehungsbedingungen, d.h. von Intensität und Zeit, ab[8]. Genau wie die Kristalle in einem chemischen Niederschlag sind die Keime klein, wenn sie schnell, und groß, wenn sie langsam entstanden sind: es handelt sich hier um den Aufbau einer neuen festen Phase, mit den bekannten Überlegungen betreffend der Rolle von aktiven Stellen, die die Keimbildungsenergie herabsetzen, und der spontanen Keimbildung bei Übersättigung.

So hat BURTON[8] festgestellt, daß die kleinen Keime und insbesondere die Vorkeime im Laufe der Zeit zwischen Belichtung und Entwicklung verschwinden und die größeren aufgebaut werden, was sich in einer Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit äußerte.

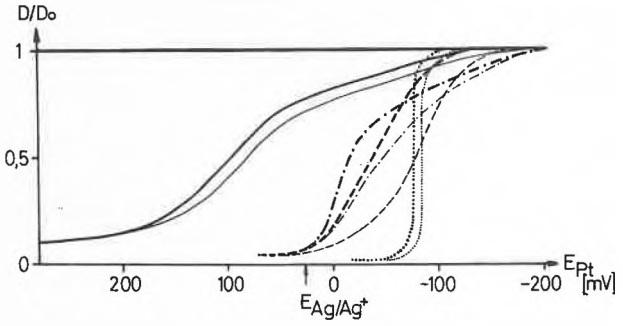

Abb. 4. Verteilungskurven der elektrochemischen Stabilität von latenten Bildkeimen. Aufgetragen ist die entwickelte Dichte (entspricht der Anzahl der Körner/cm²), die entsteht, wenn ein belichteter Film in einer Redox-gepufferten Lösung behandelt und danach normal entwickelt wird, gegen das Redoxpotential. Die Kurven gelten für verschiedene Emulsionen; von jedem Paar entspricht die bei höheren Potentialen liegende einer Langzeit-, die andere einer Kurzzeitbelichtung, welch letztere kleinere und deswegen weniger stabile Keime liefert. Der Punkt E_{Ag/Ag^+} entspricht dem Gleichgewicht einer massiven Silberelektrode bei dem herrschenden *p*Ag-Wert. Die beiden linken Kurven entstammen einer mit Gold sensibilisierten Emulsion (nach FREI[20])

REINDERS[16] hat ein anderes Maß für Stabilität von Bildkeimen aufgestellt: das Redoxpotential einer umgebenden Lösung, mit dem die Keime im Gleichgewicht stehen. Wegen der großen spezifischen Oberfläche der Keime liegt ihr Potential bei etwa 80 mV niedrigeren (stärker reduzierenden) Werten als dasjenige einer massiven Silberelektrode. In einem solchen Experiment werden belichtete Stücke eines Films in Lösungen verschiedenen Redoxpotentials bis zum Erreichen eines (Pseudo)-Gleichgewichts – etwa 24 Stunden – behandelt und danach entwickelt. Wenn die so entstandene Silbermenge gegen das Redoxpotential aufgetragen wird, ergibt sich eine S-förmige Kurve, die die kumulative Verteilung der elektrochemischen Stabilität der Keime darstellt (Abb. 4). Diese Methode der Untersuchung von latenten Bildkeimen – wir bezeichnen sie gerne, etwas melo-

[5] M. TAMURA, H. HADA, S. FUJIWARA und S. IKENOUE, *Photogr. Sci. Engng. 15* (1971) 200.
[6] E. KATZ, *J. Chem. Physics 17* (1949) 1132, *18* (1950) 499; J. H. WEBB, *J. Opt. Soc. Amer. 40* (1950) 1292, 1309.
[7] P. C. BURTON und W. F. BERG, *Photogr. J. 86 B* (1946) 1.
[8] P. C. BURTON, *Photogr. J. 86 B* (1946) 62; *idem, ibidem 88 B* (1948) 13.
[9] H. FISCHER, Promotionsarbeit Nr. 2717, ETH Zürich, 1957. W. F. BERG und H. KELLER, in *Photographic Science*, Ed. J. POURADIER, Focal Press, London 1967, S. 436.
[10] T. H. JAMES, *J. Photogr. Sci., 20* (1972) 182.
[11] G. ALBOUY und H. FARAGGI, *Rev. Sci. Instr. 22* (1951) 532; *J. Phys. et Rad. 10* (1949) 105; in *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Ed. J. W. MITCHELL, Butterworth, London 1951, S. 290.
[12] s. J. W. MITCHELL, Die photographische Empfindlichkeit, *Phot. Korr.*, 1. Sonderheft 1957.
[13] F. URBACH, *9e Congrès International de la Photographie, Paris 1935*, Ed. Revue d'Optique, Paris 1936, S. 432.
[14] E. E. LOENING, in *Fundamental Mechanisms of Photographic Sensitivity*, Ed. J. W. MITCHELL, Butterworth, London 1951, S. 126, 149.
[15] H. E. KELLER, *Phot. Korr. 103* (1967)69, 86, 104, 117; W. F. BERG und H. E. KELLER, *Phot. Sci. Engng. 11* (1967) 178.
[16] W. REINDERS, *J. Physic. Chem. 38* (1934) 783.

dramatisch, als unser chemisches Messer –, obwohl etwas umständlich und anspruchsvoll, um Fehlerquellen auszuschließen, hat sich in den letzten Jahren als sehr wertvoll erwiesen[17–20].

Die Abbildung zeigt, daß, einmal, für eine gegebene Emulsion die Stabilität der Keime, die durch Kurzzeitbelichtung entstanden sind, merklich geringer als die der Langzeitkeime ist: die Kurzzeitkeime sind eben kleiner. Zweitens zeigen Keime an verschiedenen Emulsionen gänzlich verschiedene Stabilitätskurven, ohne Frage wegen Unterschieden in Zusammensetzung und Herstellung der Körner, insbesondere bei der «Nachreifung», einer Behandlung, die die Empfindlichkeit von Emulsionen wesentlich erhöht und insbesondere den Langzeitfehler verringert. Nachreifung ist eine Digerierung in Gegenwart von gewissen Schwefelverbindungen und oft auch Goldsalzen und begünstigt die Koagulation des photolytischen Silbers durch Erzeugung aktiver Keimstellen an der Kornoberfläche; Gold wird anscheinend in das latente Bild eingebaut, das dann elektrochemisch stabiler sein kann als massives Silber.

Es gibt Gründe, anzunehmen, daß die durch Röntgenstrahlen entstandenen Bildkeime besonders klein sind[21]. BÜRGE[22] hat durch elektrochemische Versuche diese Hypothese bestätigt (Abb. 5).

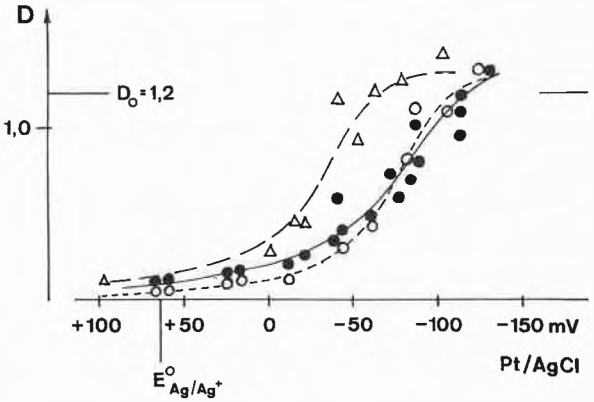

Abb. 5. Stabilitätskurven wie in Abb. 4, für eine Kurzzeit- (○), eine Langzeit- (△) und eine Röntgenbelichtung (●). Die letztere hat die instabilsten Keime erzeugt (BÜRGE[22])

In der Festkörperphysik benutzt man gern das Bändermodell, in dem die Energie eines Elektrons in seinen verschiedenen möglichen Situationen aufgetragen wird (Abb. 6). Für elektrisch isolierende Ionenkristalle, wie die Silberhalogenide (tatsächlich ist die Natur der Bindung zu einem erheblichen Anteil homöopolar), sind die Elektronen normalerweise im «Valenzband». Oberhalb diesem liegt im reinen Kristall eine breite verbotene Zone, gefolgt vom «Leitungsband». Im verunreinigten Kristall liegt im verbotenen Gebiet eine Reihe lokalisierter Störniveaux, die entweder ein zusätzliches Elektron aufnehmen oder eines abgeben können.

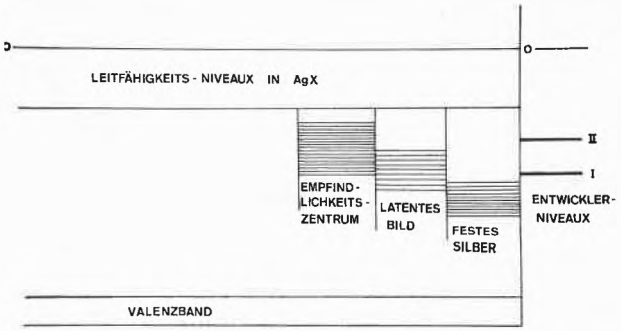

Abb. 6. Elektronenniveaux in einem Silberhalogenidkristall mit Reifkeim, latentem Bild und massivem Silber, mit Niveaux für zwei Entwickler I und II. Wenn das Niveau des Entwicklers höher liegt als dasjenige eines Teilchens (z. B. latentes Bild), würde ein Elektron auf das Teilchen übergehen: Entwicklung; wenn tiefer, umgekehrt: Bleichung. Solche Aussagen sind zeitlich-statistisch aufzufassen

Absorption von Licht mit einer Quantenenergie $h\nu$, die mindestens dem Bandabstand entspricht, versetzt ein Elektron energetisch in das Leitungsband, wo es thermisch und/oder in einem etwaigen elektrischen Feld beweglich ist. Im Valenzband verbleibt eine Lücke, ein fehlendes Elektron oder «positives» Loch; positiv, weil es sich wie ein positiver Ladungsträger benimmt, in dem ein benachbartes Elektron in die Lücke springen kann. Chemisch gesprochen ist das positive Loch ein Halogenatom, mit dem Unterschied, daß es im Kristallverband eingebaut ist.

Störniveaux können ein positives Loch lokalisieren, indem sie ein Elektron abgeben; sie können anderseits ein Elektron aus dem Leitungsband einfangen und somit eine Falle darstellen, wo das Elektron den Energieunterschied zwischen Leistungsband und Störniveau abgeben kann.

Das latente Bild sowie die Lösungen von definiertem Redoxpotential, wie Entwickler und Bleichbäder für das latente Bild, lassen sich zwanglos in das Energieschema eines Kristalls einpassen[23] (Abb. 6). TRAUTWEILER[24] und kürzlich BAETZOLD[25] haben auf Grund quantentheoretischer Überlegungen gezeigt, wo die Störniveaux von Silberteilchen verschiedener Größe liegen sollten (Abb. 7).

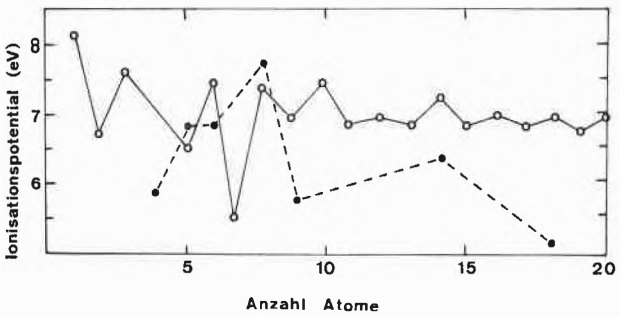

Abb. 7. Stabilität von Silberaggregaten verschiedener Größe und Form, hier charakterisiert durch die Ionisationsenergie. Die durchgezogene Linie gilt für lineare, die gestrichelte für dreidimensionale Teilchen. Die Rechnung bezieht sich auf isolierte Teilchen: Wechselwirkung mit der Umgebung ist nicht berücksichtigt (BAETZOLD[25])

Je größer die Teilchen, um so tiefer die Störniveaux; auch ihre Konfiguration spielt eine Rolle.

Wenn man diese Niveaux in Beziehung zu demjenigen der Redoxlösung setzt, so kann man sofort sehen, daß von einem Redoxband oberhalb des Störniveaus Elektronen an die Störstelle abgegeben werden sollten; auf gleichem Niveau ergäbe sich Gleichgewicht; bei niedrigerem Redoxband würde die Störstelle Elektronen abgeben: sie würde zerstört werden, und die Lösung wäre ein Bleichbad.

Das hier skizzierte Modell ist stark vereinfacht. Wenn ein Kristall mit einem Redoxsystem in Kontakt tritt, sollte es zu einem Ausgleich der chemischen Potentiale kommen; der Mechanismus ist eine Übertragung von Elektronen von einem Teilsystem zum anderen. Dies würde zu einer Verbiegung der Bänder an der Kontaktstelle führen. Wir übersehen die dadurch eintretenden Komplikationen zur Zeit weder theoretisch noch experimentell, dürfen sie aber hier aus dem Spiele lassen, da sie die grundlegenden Vorstellungen nur quantitativ berühren. Das gleiche gilt für die Tatsache, daß der latente Bildkeim kein einfaches Aggregat von Silberatomen sein kann, sondern ein Zentrum, das mit der Umgebung in starker Wechselwirkung steht.

Jedenfalls übermittelt uns das Bändermodell eine plausible Vorstellung der Vorgänge der Zerstörung oder Vergrößerung (Entwicklung) der latenten Bildkeime als ein einfacher Elektrodenprozeß, mit Übertritt von Elektronen in einer oder der anderen Richtung; ein Bild, das JAENICKE[26] schon seit langem vorgeschlagen hat. Über die Entladung der Elektronen durch Silberionen, d.h. die Entstehung von metallischem Silber, wird noch zu sprechen sein.

IV. Entwicklungskinetik; die Induktion

Wenn man den Aufbau des Silbers im Laufe der Entwicklung an einzelnen Körnern elektronenmikroskopisch verfolgt, so sieht man am Anfang nur eine Vergrößerung der Zentren und vielleicht eine Vermehrung in ihrer Anzahl. Zu einem späteren Zeitpunkt schlägt der Modus der Silberbildung dramatisch um: es bilden sich Fäden aus, deren Zahl viel höher zu sein scheint als diejenige der ursprünglichen Entwicklungszentren. Ein in einer vergossenen Schicht entwickeltes Korn besteht aus einem verwickelten Knäuel von Fäden; in einem von Bindemitteln, d.h. Gelatine, befreiten Korn breiten sich die Fäden weit über die Umrisse des ursprünglichen Korns aus. Die Fäden sind, jedenfalls über weite Strecken, monokristallin.

Die Fadenbildung ist jedoch ein Sekundärprozeß; das eigentliche Einsetzen der Entwicklung besteht in der Vergrößerung der Keime des latenten Bildes. Es ist dieser erste Schritt, der für das Verständnis der katalytischen Funktion des latenten Bildes wesentlich ist.

Die einfache, oben dargestellte Vorstellung des Einsetzens der Entwicklung als ein Elektrodenprozeß ist

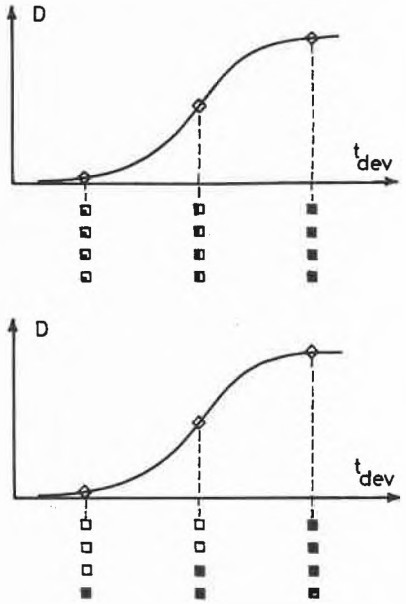

Abb. 8. Die Entwicklungskinetik einer vergossenen Emulsionsschicht kann auf verschiedene Weise zustande kommen, deren Extreme skizziert sind. In (a) haben die verschiedenen Körner verschieden lange Induktionsperioden und die Zeit der Durchreduktion ist kurz; in (b) fangen alle gleichzeitig an, und die Kurvenform ergibt sich aus dem Verlauf einer einzigen Reaktion. Deren Geschwindigkeit braucht jedoch nicht – wie hier angenommen – für alle Körner identisch zu sein

durchaus nicht die einzige, die man sich gemacht hat. Vor allem trifft man häufig auf den Gedanken, daß die Entwicklung eines einzelnen Kornes in zwei unterscheidbaren Stufen vor sich gehe: die «Induktion» und die eigentliche chemische Reduktion der Silberionen. JAMES[27] hat diese Vorstellung eingehend geprüft und durch eine Reihe von experimentellen Arbeiten untermauert. So bestünde z.B. die Induktion aus einer Entfernung von adsorbierten Br^--Ionen – die während der Herstellung der Emulsion im Überschuß vorhanden sind – also keiner eigentlichen Reduktion, die erst nach Entfernung der Br^--Ionen, dann aber schnell, vor sich geht. Wenn man Entwicklung isolierter Körner unter dem Mikroskop verfolgt, ist man durchaus geneigt, einem solchen Bild zuzustimmen: eine ganze Weile lang scheint dem Korn nichts zu geschehen; wenn aber einmal eine Spur sichtbaren Silbers auftritt, ist das Korn schnell

[17] P.J. HILLSON, *J. Photogr. Sci. 6* (1958) 97.
[18] R. MATEJEC und E. MOISAR, *Phot. Korr. 100* (1964) 39.
[19] I. SCHMIDT, *Z. wiss. Phot. 60* (1967) 1.
[20] E.A. FREI, *Phot. Korr. 105* (1969) 5, 21, 37; W.F. BERG und E.A. FREI, *Phot. Sci. Engng. 13* (1969) 81.
[21] F.J. SIMON, *Ber. Bunsenges. phys. Chem. 72* (1968) 835.
[22] G. BÜRGE, unveröffentlichte Versuche.
[23] W.F. BERG, *Reports on Progress in Physics 11* (1948) 248.
[24] F. TRAUTWEILER, *Photogr. Sci. Engng. 12* (1968) 138.
[25] R. BAETZOLD, *S. P. S. E. Conference Montreal 1972*, S.125.
[26] W. JAENICKE, *J. Photogr. Sci. 20* (1972) 2; *Croatica Chem. Acta 44* (1972) 157.
[27] T.H. JAMES, *J. Franklin Inst. 240* (1945) 15, 83, 327, *243* (1947) 235.

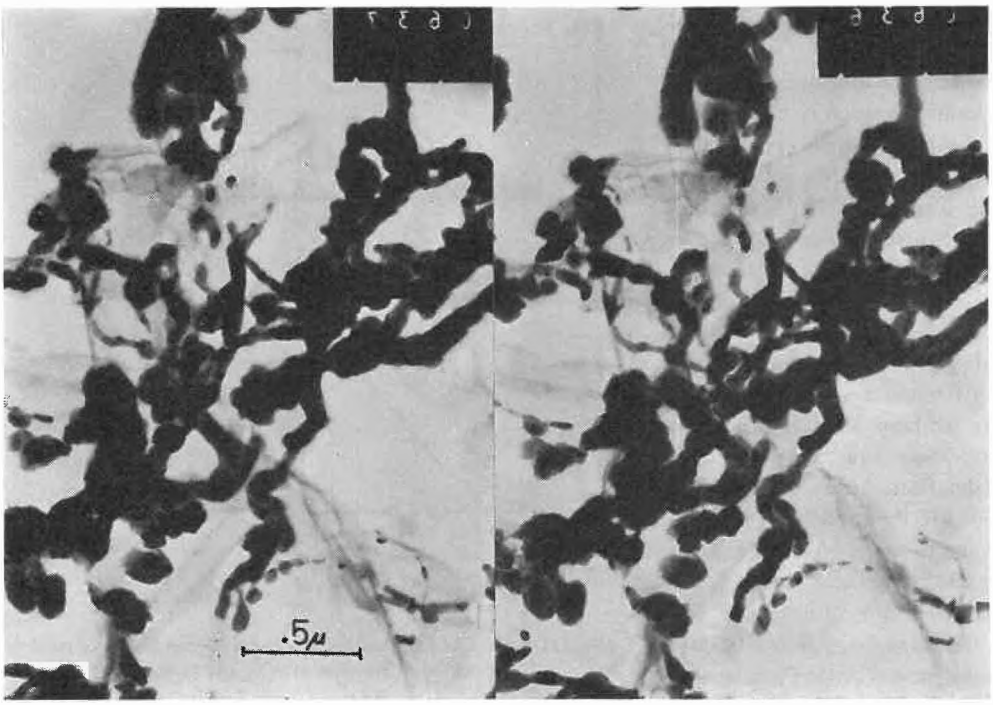

Abb. 9. Entwickeltes Silber: aufgenommen mit dem 1000-kV-AEI-Elektronenmikroskop in Harwell (UK). Die Fäden zeigen sich als einigermaßen rund – nicht rechteckig im Querschnitt, wie oft behauptet wird –, die hellen und dunklen Bänder zeigen die kristalline Natur der Fäden an: Extiktionsbänder und Zwillinge. Einzelheiten im Aussehen der Fäden hängen von der Art der Entwicklung ab (Aufnahme W. GROSS)

durchreduziert. Die Erklärung ist jedoch nicht eindeutig; wir werden sehen, daß dieser Ablauf nur die Manifestation eines autokatalytischen Prozesses darstellt.

Falls jedoch die Trennung in eine Induktions- und eine Reduktionsphase richtig wäre, erklärte sich die Kinetik der Entwicklung einer vergossenen Schicht durch die zeitliche Verteilung der Induktionsperioden der verschiedenen Körner. Aus einem einfachen Studium der Kinetik der Entwicklung einer vergossenen Schicht läßt sich keine Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten treffen, deren Extreme schematisch in Abb. 8 dargestellt sind; eine solche Kinetik ist auch durch zwar technologisch wichtige, aber grundsätzlich völlig nebensächliche Faktoren beeinflußt, wie z. B. das Quellen der Schicht, die Diffusionsgeschwindigkeit der verschiedenen Komponenten der Lösung in der Schicht, u. a. m.

KARRER[28] hat ein experimentelles Vorgehen aufgestellt, das die Induktion – wenn sie existiert – von der Durchreduktion zu trennen gestattet. Das Ziel war, die Aktivierungsenergie der Induktion zu bestimmen – insofern man diesen Begriff an einer heterogenen Reaktion überhaupt definieren kann – in der Hoffnung, Aufschluß über den Mechanismus zu erhalten. Ist doch in der Literatur berichtet worden[29], daß das Einsetzen der Entwicklung durch eine Wärmetönung von 10 bis 20 kcal/mol, die Durchentwicklung durch eine viel niedrigere, $\sim$ 4 bis 7 kcal/mol, charakterisiert ist; der zweite Teil des Prozesses ist in einer vergossenen Schicht fraglos diffusionsgesteuert. KARRERS Methode ist in einem Originalbeitrag in diesem Heft (s. S. 641) beschrieben. Wesentlich ist hierbei die möglichst gleichförmige Behandlung aller Faktoren, wie Belichtung, chemische Behandlung usw., durch Verwendung von Emulsionen im flüssigen Zustand, so daß die Resultate im wesentlichen das Benehmen des Einzelkorns reflektieren; weiterhin, daß für die Feststellung irgendwelcher Änderungen am latenten Bild die oben erwähnte elektrochemische Redox-Methode benutzt wurde, die so empfindlich war, daß Vergrößerungen der Keime noch innerhalb des Bereiches des latenten Bildes erfaßt werden konnten.

Das Resultat zusammengefaßt: es gibt keine Induktionsperiode. Sowie das Reduktionsmittel den Entwicklungskeim trifft, setzt eine Reduktion ein, unabhängig von der Temperatur. Man darf schließen, daß Entwicklung durch einen Elektrodenprozeß gesteuert wird. Bei größeren Keimen, durch stärkere Belichtung entstanden, findet Reduktion schneller statt als bei kleinen: ein deutliches Zeichen einer autokatalytischen Reaktion.

PONTIUS und WILLIS[30] haben die Entwicklungskinetik elektronenmikroskopisch verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, daß die Menge des gebildeten Silbers linear mit der Oberfläche der Entwicklungskeime zunimmt – wie man es von der Elektrodenvorstellung erwarten sollte. Dies trifft sowohl auf das erste Stadium der reinen Vergrößerung der Entwicklungszentren wie auf das Fadenwachstum zu; jedoch sind die Konstanten für diese beiden Stadien nicht notwendigerweise identisch. Hier eine weitere schöne Bestätigung der Funktion der Keime des latenten Bildes als Elektroden zur Aufnahme von Elektronen aus dem Entwickler. PONTIUS und WILLIS haben die einfache Keimvergrößerung mit der Induktion, das Fadenstudium mit der Durchreduktion gleichgesetzt, wobei ihnen hier wohl die Induktion an der Kinetik einer vergossenen Schicht vorschwebte – der Begriff wurde nicht klar definiert.

V. Silberfäden

Die normalerweise auftretende Fadenform des entwickelten Silbers war eine der ersten Entdeckungen der Anwendung der Elektronenmikroskopie auf diesem Gebiet. Schon die klassischen Vorstellungen von GURNEY und MOTT[31] über den Aufbau des latenten Bildes ließen dies voraussehen: die Keimstelle (der «Reifkeim») an der Kornoberfläche würde Elektronen einfangen, die dann durch bewegliche Silberionen auf Zwischengitterplätzen des Kristalls entladen würden; während der Belichtung sind es Photoelektronen; später entstammen sie dem Entwickler. Die Grenzfläche zwischen Keim und Kristall ist der Ort, wo metallisches Silber niedergelegt wird; der Faden wird, ähnlich Zahnpasta aus einer Tube, aus dem Kristall herausgepreßt. Dabei entstehen oft große Kräfte, die das Korn viele μm durch eine geschwollene Gelatineschicht stoßen können[32], wenn Fäden nur aus einer Seite austreten.

Wenn auf solche Weise Silberionen den Kristall verlassen, gehen die Halogenionen in Lösung und hinterlassen Ätzgruben, die manchmal bei den wachsenden Fäden, aber auch an weit fortliegenden Stellen des Kristalls liegen können[33]. MITCHELL[34] ist der Meinung, daß die Wurzel des Fadens durch eine Flüssigkeitsschicht vom Kristall getrennt ist. Eine solche Vorstellung gewinnt an Gewicht durch eine Untersuchung von LAND und Mitarbeitern[32], die gezeigt haben, daß bei dem Einsetzen der Entwicklung ein großer Teil des Silberhalogenids als solches in Lösung gehen kann, insbesondere, wenn der Entwickler Lösungsmittel enthält und die Körner durch eine Schicht eines schwerlöslichen Silbersalzes umgeben ist. Beides trifft in der Praxis oft zu. Die Entstehung des Fadens aus einem kleinen «Topf» konzentrierter Lösung von Silberhalogenid an der Kornoberfläche wäre plausibel, selbst wenn über die Natur des komplexierenden Agens noch keinerlei Angaben gemacht werden können.

Der geschilderte Extrusionsprozeß ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit der Fadenbildung: ein Faden würde auch entstehen, wenn sich Silber nur an seiner Spitze absetzen würde. Die übliche etwas knorrige Form der Fäden läßt auf solche Prozesse schließen. Tatsächlich hängt die Dicke der Fäden von dem Lösungsvermögen des Entwicklers für Silberionen ab[33, 35]. Ein nichtlösender Entwickler soll seine Fäden durch eine rein festkörperphysikalische Reaktion an der Kristalloberfläche erzeugen – mit der eben erwähnten Reservation –; man spricht konventionellerweise von direkter oder chemischer Entwicklung. Aus einem lösenden Entwickler scheiden sich nun Silberionen auch auf den Seiten der Fäden ab und verdicken sie.

Die Fadenform ist ein thermodynamisch recht unstabiles Gebilde. Zur Erklärung seiner Stabilität ist vorgeschlagen worden[34], daß Material aus der Umgebung, wie z. B. Sulfid oder Komponenten der Gelatine, an den Längsseiten der Fäden adsorbiert werden und so das Dickenwachstum verhindern. Dies trifft jedoch, wie eben erwähnt, nur in der Abwesenheit von Lösungsmitteln für das Halogenid zu, so daß man den Hauptgrund für die Fadenbildung als solche an den Grenzschichten suchen muß, wo sich das Silber abscheidet.

Wenn wir also nicht mit Sicherheit sagen können, ob Fäden durch exklusive Deposition an einem der Enden zustande kommen, so ist doch eine Situation bekannt, in der dies ohne Frage zutrifft: die «ideale» Entwicklung von METZ[36]. Diese wird in einem Entwickler mit zusätzlichen Silberionen durchgeführt. Dies verhindert die Auflösung des Silberhalogenidkristalls, der, zusammen mit dem Entwicklungskeim, den Katalysator für die Silberbildung darstellt. Es entstehen Fäden, die sich in mehrfacher Hinsicht von den üblichen unterscheiden: einmal ändert sich ihre Anzahl im Laufe der Entwicklung nicht; dann sind sie gleichförmig im Querschnitt; schließlich lassen sich ihnen durch eine starke Belichtung vor der Entwicklung Köpfe ansetzen, die dann vom Kristall weg hinausgestoßen werden. Keine Frage, daß hier das Silber an der Stoßstelle Kristall–Faden entsteht (Abb. 10). Ein mögliches festkörperphysikalisches Modell für ein solches Fadenwachstum ist schon frühzeitig

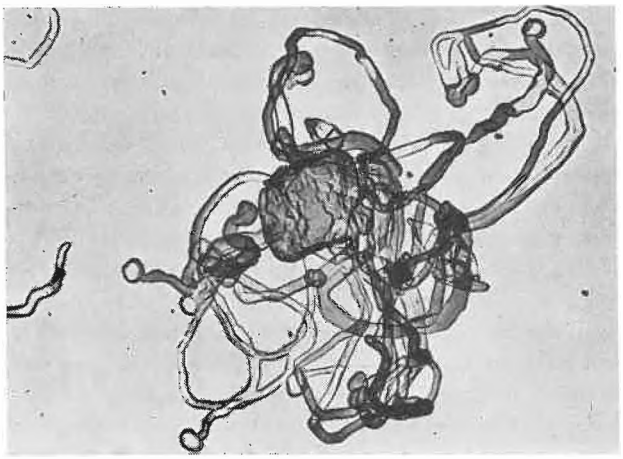

Abb. 10. «Ideale» Entwicklung nach METZ[36]: der Entwickler enthält zusätzliche Silberionen. So entstehen nur wenige, sehr gleichförmige Fäden: die Stoßstelle zwischen Faden und Kristall ist der katalytische Ort für das Wachstum. Die Ansatzstellen der Fäden sind durch eine starke Belichtung mit «Köpfen» versehen worden, die durch das Wachsen des Fadens vom Kristall weggestoßen werden

[28] J. KARRER, Diss. Nr. 4744, ETH Zürich, 1972; W. F. BERG und J. KARRER, *J. Photogr. Sci. 19* (1971) 143; s. dieses Heft S. 641.

[29] G. I. P. LEVENSON, in *Photographic Science*, Ed. W. F. BERG, Focal Press, London 1963, S. 183.

[30] R. B. PONTIUS, R. G. WILLIS und R. J. NEWMILLER, *Preprints of the Moscow International Congress on Photographie Science 1970, Section* C, S. 97; R. G. PONTIUS und R. G. WILLIS, *Preprints* SPSE *Conference Montreal 1972*, S. 198.

[31] R. W. GURNEY und N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc. A 164* (1938) 151.

[32] E. H. LAND, L. FARNEY und M. M. MORSE, *Phot. Sci. Engng. 15* (1971) 4; US Pat. 3165438 (1971).

[33] E. KLEIN, *Phot. Korr. 91* (1955) 179; *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62* (1958) 505, 870.

[34] H. D. KEITH und J. W. MITCHELL, *Phil. Mag.* (7) *44* (1953) 877.

[35] T. H. JAMES und W. VANSELOW, PSA *Journal (Phot. Sci. & Techn.) 2* (1955) 135; *Phot. Eng. 7* (1956) 90.

[36] H. J. METZ, *J. Photogr. Sci. 20* (1972) 111.

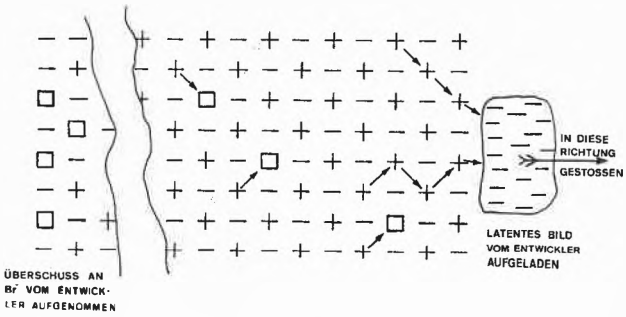

Abb. 11. «Elektrolytischer» Mechanismus des Fadenwachstums[37]. Das vom Entwickler aufgeladene Entwicklungszentrum entreißt dem Kristall die Silberionen; die entstehenden – negativ geladenen – Fehlstellen diffundieren ab; die Halogenionen gehen in Lösung

vorgeschlagen worden[37] (Abb. 11). Es wurde aufgestellt in einem Versuch, zu erklären, woher die Silberionen stammen, die die Fäden aufbauen, da die Zwischengitterionen, die nach GURNEY und MOTT[31] hierfür verantwortlich sein sollen, zu schnell aufgebraucht werden würden, um den Prozeß aufrechtzuerhalten. So wurde angenommen, daß die in der Nähe eines geladenen Entwicklungskeims auftretende elektrische Feldstärke ($\sim 10^8$ V/cm) genügen sollte, die Silberionen aus ihrem Kristallverband genügend stark zu polarisieren, so daß sie reduziert und dem Faden einverleibt werden können. Die entstehenden Silberionenlücken wandern ab und sorgen so für den Ladungsausgleich; wo sie an die Oberfläche gelangen, entsteht ein lokaler Überschuß an Halogenidionen, der in Lösung geht und so die Ätzgruben erzeugt. Bei der idealen Entwicklung würden die entstehenden Ionenlücken sofort wieder aufgefüllt.

Die Tatsache, daß bei den METZschen Versuchen keine Vervielfältigung in der Anzahl der Fäden auftritt, wirft ein Licht auf eine mögliche Erklärung dieser wichtigen Erscheinung. Man weiß, daß die die Körner umhüllende Gelatineschicht einen wesentlichen regulativen Einfluß auf die Entwicklung ausübt; ohne diese Schicht entwickeln die Körner praktisch gleich schnell mit oder ohne Belichtung. Das Entstehen von Ätzgruben würde die kolloidale Schutzwirkung der Gelatine lokal zerstören und so zu neuen Entwicklungszentren Anlaß geben[38].

Schließlich ist kürzlich von MUELLER[39] eine neue Erklärung für das Auftreten von Fäden gegeben worden: sie sollen durch Anlösung des Silberhalogenids durch einen bislang nicht definierten Komplexbildner entstehen, ein Prozeß, der durch das Einsetzen der Entwicklung eingeleitet wird[32]. Jedenfalls berichten er und GROSS[40] über das Auftreten von Fäden, die nach Fixierung hohl erscheinen, aber bei längerer Entwicklung nur Silber enthalten. Es herrscht noch immer eine Kontroverse darüber, ob die Erscheinung (Abb. 12) echt oder ein Artefakt in der Präparation für die Elektronenmikroskopie ist. Nach MUELLERS letzten Versuchen[41] entstehen Fäden sogar dann, wenn die Lösung keine eigentliche Entwicklersubstanz enthält.

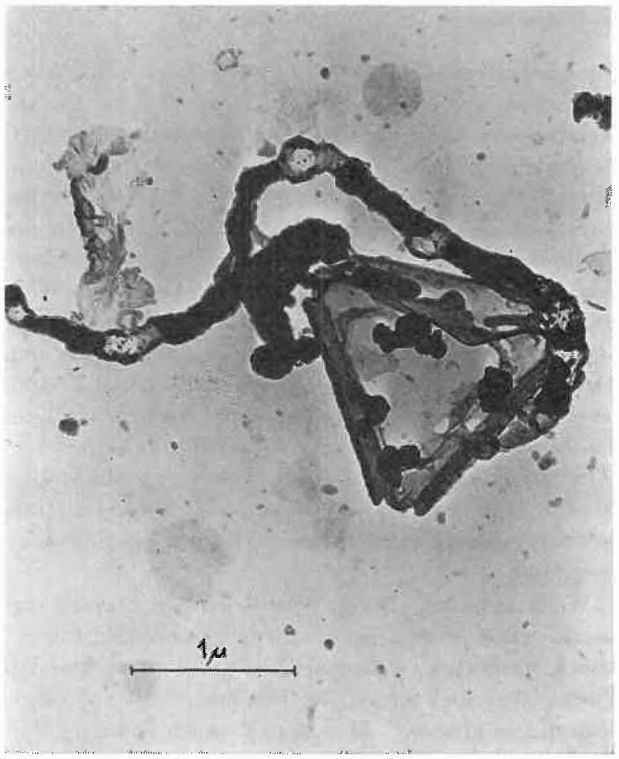

Abb. 12. Unter gewissen Bedingungen entstehen bei der Entwicklung «hohle» Fäden[39,40], die kein Silber enthalten. Zu ihrer Präparation sind die folgenden Schritte notwendig: 1) kurze Entwicklung; 2) Bedampfung mit einer Kohlehülle; hierbei entsteht zusätzliches photolytisches Silber; 3) «Schattierung» durch ein Schwermetall; 4) Fixierung. Irgendwelches entstandene Silber scheint im Mikroskop stabil zu sein. Ein hohler Faden würde bedeuten, daß als erste Stufe nicht Silber, sondern ein im Fixierbad löslicher Komplex entstanden ist (Aufnahme W. GROSS)

VI. Zusammenfassung

Die wichtigsten Punkte dieser Übersicht sind die folgenden:

1. Die Kinetik der Entwicklung des Einzelkorns einer photographischen Schicht ist durch einen Elektronenübergang von Lösung zum Keim des latenten Bildes bestimmt. Dieser setzt unabhängig von der Temperatur ein, und maßgebend ist die Größe der Kontaktoberfläche zwischen Lösung und Keim.

2. Die Stabilität eines solchen Keims ist durch ein Elektronen-Termschema verständlich, bei der man auch der umgebenden Lösung ein Termniveau zuordnet.

3. Bei dem Einsetzen der Entwicklung werden zuerst die Entwicklungszentren vergrößert. Später schlägt der Modus der Entwicklung um: die Zahl der Zentren vermehrt sich dramatisch, und es bilden sich Silberfäden. Wahrscheinlich ist es dies, was die globale Kinetik einer vergossenen Schicht am stärksten beeinflußt.

[37] W. F. BERG, *Trans. Faraday Soc. 39* (1943) 115.
[38] E. KLEIN und R. MATEJEC, *Z. angew. Physik 12* (1960) 26.
[39] W. E. MUELLER, *Phot. Sci. Engng. 15* (1971) 369.
[40] W. GROSS, *J. Photogr. Sci. 19* (1971) 207.
[41] W. E. MUELLER, *Preprints* SPSE *Conference Montreal 1972*, S. 217