

Forschung, Wissenschaft

Sensibilisierung photographischer Emulsionen durch Gold und die Stabilität latenter Bildkeime *

von W. F. Berg ** (nach Versuchen von O. Tanabe ***),

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETHZ)

Summary

Experiments are reported on the stabilization of the latent image in Ag-Br hydrosols as well as their sensitization by Au(I) and gelatine. Au(I) builds up subimage to full latent image centres. Thus the regression of subimage could be followed. Early on after exposure, it is more stable, later on less stable than the latent image, for which the specific rate of fading reaches a plateau.

Sulfur-sensitization is accounted for by a topological effect: latent image is steered towards the grain surface, but is not stabilized.

Gelatine will stabilize both latent and subimage centres; here and in sensitization it presumably acts as an anti-oxidant.

Au(I) stabilizes small silver centres, which shows up both by sensitization and by the build-up of subimage to full latent-image centres.

I. Einleitung

Unter dem Titel «Stabilität und Funktion des photographischen latenten Bildes» habe ich 1972 in dieser Zeitschrift [1] versucht, einen Überblick über die damaligen Vorstellungen der Entstehung und der Funktion bei der Entwicklung des latenten Bildes (I.B.) der Mikrokristalle einer photographischen Emulsion zu geben. Hierbei spielten Faktoren, die die chemische Stabilität der I.B.-Keime beeinflussten, eine ausschlaggebende Rolle, wie z.B. ihre Grösse und/oder die Natur ihrer Umgebung. Die vorliegende Arbeit stellt in gewissem Sinne eine Fortsetzung dar und behandelt neue Resultate, die sich insbesondere mit der chemischen Sensibilisierung befassen.

Diese Sensibilisierung ist ein ausschlaggebender Schritt in der Entstehung der Empfindlichkeit photographischer Emulsionen: eine Wärmebehandlung in der Gegenwart von gewissen Schwefel und/oder Goldverbindungen sowie reduzierender Substanzen kann die Empfindlichkeit um einen Faktor von etwa 10 steigern. Es ist üblich, die Sensibilisierung durch die verwendeten Chemikalien zu kennzeichnen: z.B. Schwefel-,

Gold-, Reduktions-Sensibilisierung. Ich möchte sie hier etwas systematischer durch ihren photographischen Effekt, also phänomenologisch, charakterisieren. Es sind im ganzen drei und nur drei Arten der Sensibilisierung denkbar.

1. *Photolytische Sensibilisierung (P.S.)*. Die Quantenausbeute der Photolyse wird gesteigert. Dies zeigt sich besonders bei Langzeitbelichtungen, wo die Regression gravierend wirkt, und zwar sowohl für Keime an der Oberfläche wie im Inneren der Kristalle («Körner»). Ein typisches Beispiel ist die Reduktionssensibilisierung.

2. *Topologische Sensibilisierung (T.S.)*. Das I.B. wird an eine bevorzugte Stelle, z.B. zur Kornoberfläche, gesteuert, wo der normale Entwickler zum Zuge kommt (das I.B. im Inneren verlangt einen Entwickler mit grösser als üblichem Lösungsvermögen für Silberhalogenid). In letzter Zeit sind Methoden bekannt geworden, die das I.B. vorzugsweise ins Korninnere steuern, was die Erstellung von positiv arbeitenden Filmen hoher Empfindlichkeit ermöglicht hat. Jedenfalls zeigt sich T.S. an einer erhöhten Langzeit-Empfindlichkeit für die bevorzugte und einer entsprechenden Verminderung der benachteiligten Lage für das I.B. Ein typisches Beispiel für T.S. ist die Schwefelsensibilisierung.

3. *Entwicklungs-Sensibilisierung (E.S.)*. Die Einleitung der Entwicklung erfordert einen I.B.-Keim einer gewissen minimalen Grösse: im Idealfall vier Ag-Atome. Wenn es gelingt, diese Grösse herabzusetzen, haben wir E.S. Der Erfolg einer E.S. zeigt sich vorzugsweise bei Kurzzeitbelichtungen, da dann die I.B.-Keime im Schnitt klein sind. Oft lässt sich die Behandlung auch nach der Belichtung durchführen, und es ist berechtigt zu fragen, ob man dann noch von einer Sensibilisierung reden sollte, oder eher von einer Verstärkung des I.B., einer «Latensifikation». E.S. resultiert jedenfalls in einer erhöhten chemischen Stabilisierung der kleinen Keime im Sinne der vorgehenden Arbeit [1]. Typisch für E.S. sind gewisse Manifestationen der Goldsensibilisierung.

Die verschiedenen Arten der Sensibilisierung lassen sich also durch gezielte sensitometrische Prüfungen

* Kurzfassung eines im Photographischen Institut der ETHZ am 20. Mai 1976 gehaltenen Vortrags

** Prof. Dr. W. F. Berg, Photographisches Institut der ETHZ, Sonneggstrasse 5, CH-8006 Zürich

*** O. Tanabe, Fuji Photo Film Co., Japan. Die Versuche wurden im Laufe eines Studienaufenthalts in Zürich durchgeführt.

voneinander unterscheiden, vorausgesetzt, dass sie in Reinkultur auftreten. Dies ist jedoch nicht immer der Fall. So scheint das Gold(I), das der Hauptgegenstand der vorliegenden Untersuchung ist, sowohl T.S. wie E.S. bewirken zu können, wobei die logische Verknüpfung auf seiner stabilisierenden Wirkung beruht. Das Ziel der Arbeit bestand darin, die Wirkungen von Au(I)-Zugabe sowohl vor wie nach der Belichtung miteinander zu vergleichen, und zwar an einem System, in dem das I.B. sehr instabil ist, nämlich an einem Ag-Br-Hydrosol. Ein solches hat üblicherweise eine Korngrösse ähnlich derjenigen einer Emulsion (hier ca. $0.2\ \mu\text{m}$ Durchmesser) und damit ein ähnliches Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, und unterscheidet sich von dieser nur durch die Abwesenheit von Gelatine und die starke Verdünnung. Keller [2] hat gezeigt, dass das I.B. in einem Sol nur eine Halbwerts-Lebensdauer von ca. 10 Sekunden besitzt, dass Zugabe von Gelatine jedoch die Lebenszeit stark verlängert.

Ag-Br-Sole lassen sich mühelos durch die üblichen Behandlungen Schwefel-sensibilisieren, mit einem Empfindlichkeitszuwachs um einen Faktor 10. Es wurde der Effekt von Au(I)-Zugabe sowohl vor wie nach der Belichtung auf Empfindlichkeit und Stabilität des I.B. hin an nichtsensibilisierten und an sensibilisierten Solen untersucht.

II. Experimentelles

Die Versuche wurden mit Hilfe der kinetischen Fliessapparatur durchgeführt, die schon von Keller [2] benutzt worden ist. Die Maschine ermöglicht es, stabilisierende oder sensibilisierende Lösungen (S.L.) sehr kurz, bis $\frac{1}{10}$ s, vor oder nach der Belichtung zuzuführen. Das Vorgehen ist in Abb. 1 skizziert. Nach Belichtung und Zugabe der S.L. wurde 100 s später eine 20%-Gelatinelösung zugegeben, eine gewisse Menge des Gemischs auf Platten vergossen, die so erzeugte Schicht entwickelt und die entstandene Schwärzung und/oder die Silberbedeckung bestimmt. Die wichtigste Variable war die Zeit t zwischen Belichtung und Zugabe der S.L. Für Einzelheiten sei auf eine ausführlichere Veröffentlichung [3] hingewiesen.

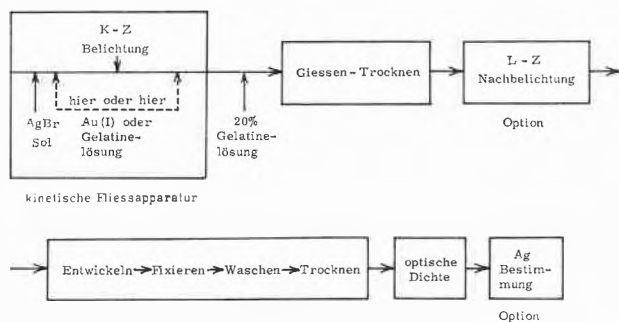


Abb. 1: Schema des experimentellen Vorgehens.

III. Resultate

Die wesentlichsten Resultate sind in den Abb. 2 und 3 dargestellt, die sich auf ein chemisch nicht sensibilisiertes und ein optimal Schwefel-sensibilisiertes Sol beziehen. Links der Ordinate sind die Dichten von Systemen dargestellt, bei denen die S.L. vor und rechts, bei denen sie nach der Belichtung dem Sol zugeführt worden war, aufgetragen gegen das Zeitintervall, in logarithmischem Massstab, zwischen Zugabe und Belichtung (links) oder Belichtung und Zugabe (rechts). Aus Abb. 2 lässt sich folgendes ablesen:

1. Die aus Kellers [1] Untersuchungen bekannte stabilisierende Wirkung von Gelatine auf das I.B. wird bestätigt, ebenso die kurze Lebensdauer des ungeschützten I.B.
2. Zugabe von Au(I)-Ionen – aus Thiosulfat oder Rhodanid-Komplexen, die auf ähnliche Au(I)-Ionenkonzentrationen abgestimmt waren, was einen grossen Überschuss von Rhodanid-Ionen bedeutete, bewirkt – einerseits eine Stabilisierung des I.B. – andererseits eine Reaktivierung von abgebautem I.B.
3. Eine Nachbelichtung von niedriger Intensität und 30minütiger Dauer hat einen ähnlichen Effekt wie die Zugabe von Ag(I).
4. Der Au(I)-Rhodanidkomplex hat eine stärkere aufbauende Wirkung als der Thiosulfatkomplex, insbesondere bei langen Zeiten. Dies wird auf das Lösungsvermögen für AgX des Rhodanids zurückgeführt, das inneres I.B. freilegt. Wegen dieser möglichen Komplikation wird die Auswertung auf die Versuche mit Au(I)-Thiosulfat beschränkt.
5. Zugabe von Gelatine vor der Belichtung bewirkt eine Steigerung der Empfindlichkeit, die grösser ist als die von Keller [2] beschriebene. Die Gründe hierfür sind nicht klar.
6. Zugabe von Au(I) vor der Belichtung bewirkt eine etwas höhere Steigerung der Empfindlichkeit als die durch Gelatine bewirkte.

Die Resultate am Schwefel-sensibilisierten Sol Abb. 3, bei dem wegen der erhöhten Empfindlichkeit die Belichtung auf ein Zehntel herabgesetzt wurde, sind im ganzen ähnlich, jedoch

7. ist das I.B. weniger stabil, und
8. hat die Gelatine einen geringeren Einfluss auf die Empfindlichkeit, und schliesslich
9. braucht das Au(I) eine merkliche Zeit, ehe es seine Empfindlichkeitssteigernde Wirkung ausüben kann, die hier wesentlich über derjenigen der Gelatine liegt: das Au(I) muss mindestens 10 Sekunden vor der Belichtung beigelegt werden.

Es stellt sich die Frage, ob Änderungen der Deckkraft die Resultate beeinflusst haben können. Auf Grund einer Reihe von Versuchen darf dieser Verdacht verneint werden.

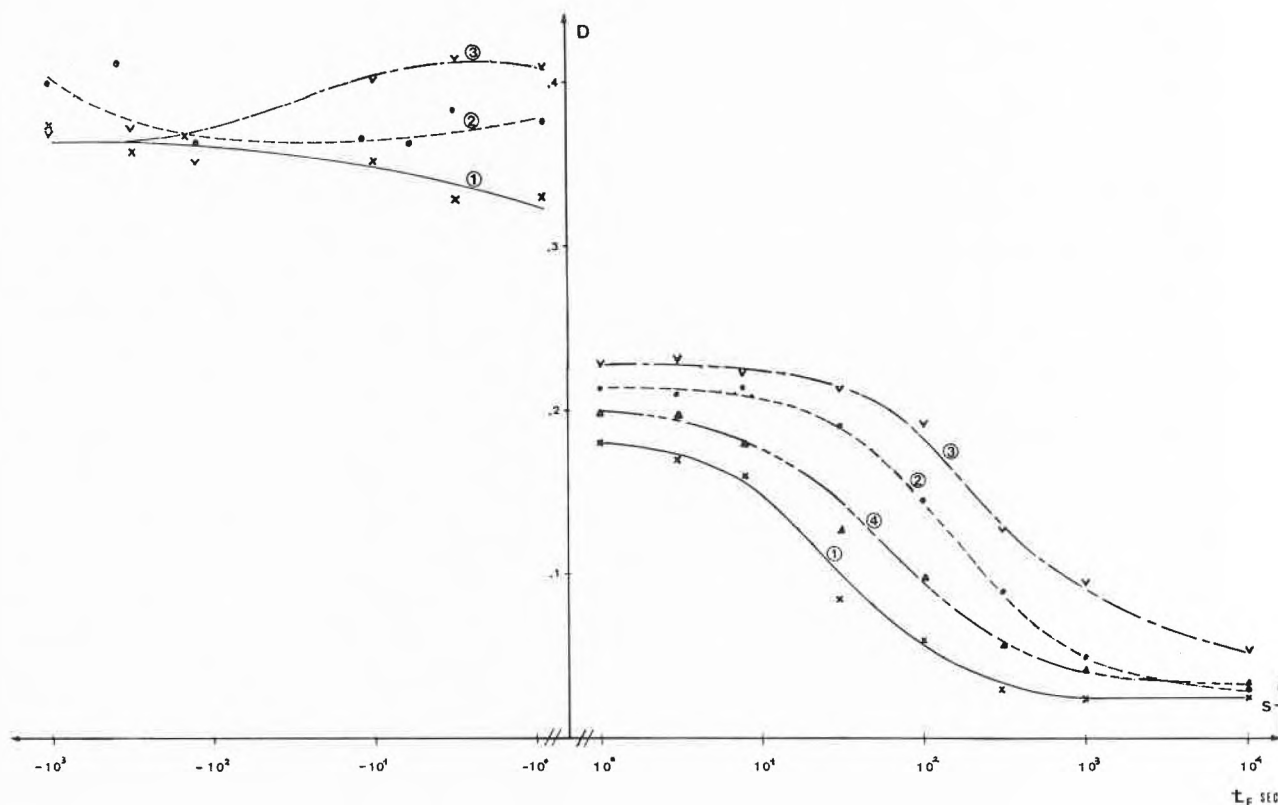


Abb. 2: Versuche am nicht-sensibilisierten Ag-Br-Sol. Aufgetragen ist die entwickelte optische Dichte gegen den Logarithmus der Zeit zwischen Zugabe der S. L. und der Belichtung (linke Hälfte) oder zwischen Belichtung und Zugabe (rechte Hälfte). Kurven (1), x—, beziehen sich auf 1% Gelatine als S. L.; Kurven (2), ---- auf 10^{-4} % Aurothiosulfat; Kurven (3), v- - - - auf Aurothiocyanat mit ähnlicher freier Au(I)-Ionenkonzentration wie in (2); Kurve (4) auf eine Nachbelichtung bei niedriger Intensität der aus (1) resultierenden Platten vor der Entwicklung.

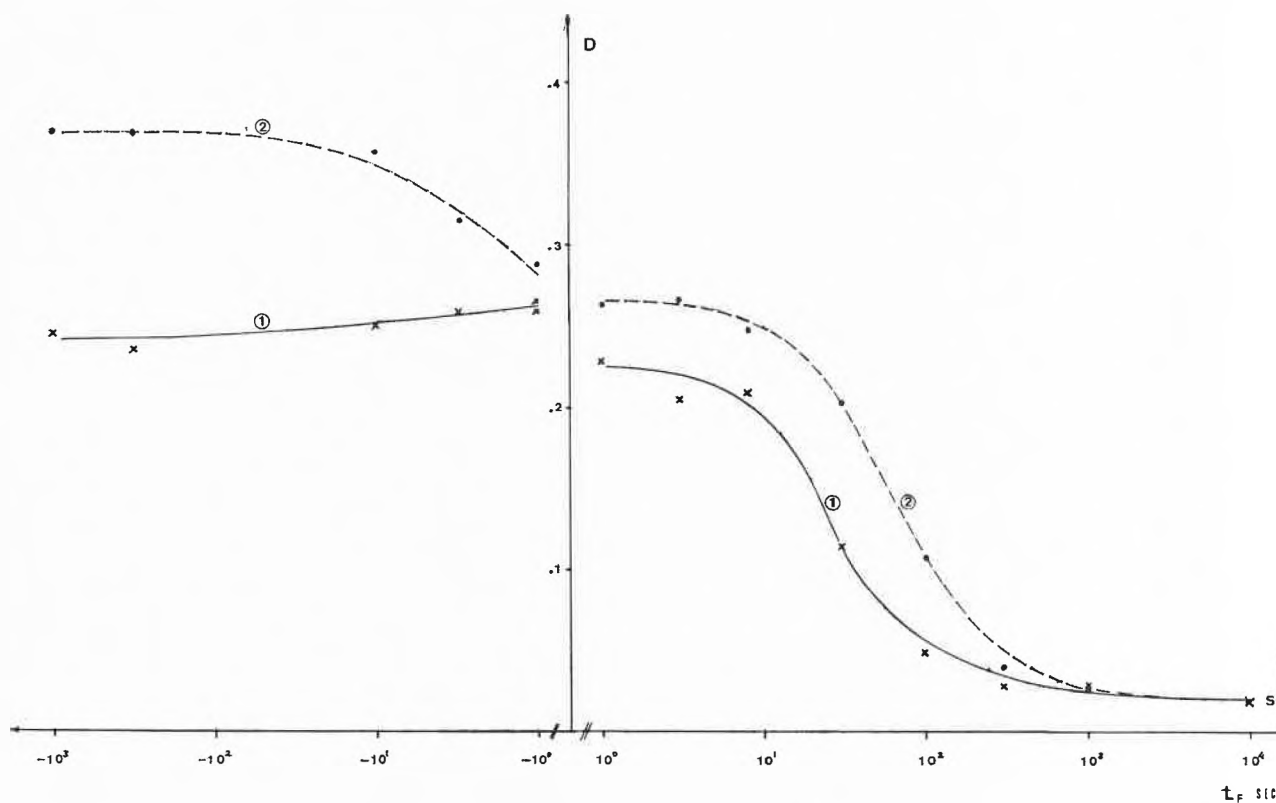


Abb. 3: Versuche an Schwefel-sensibilisiertem Ag-Br-Sol, wie Abb. 2. Kurven (1) x—, beziehen sich auf 1% Gelatinelösung; Kurven (2) ---- auf 10^{-4} % Aurothiosulfat.

IV. Interpretation

Besonders interessant erscheinen die Resultate der Zugabe von Au(I) nach der Belichtung. Man geht bei ihrer Deutung von der Vorstellung aus, dass ein durch Belichtung entstandener Silberkeim eine kritische Mindestgrösse haben muss, um als 1.B.-Keim fungieren zu können; unterhalb dieser Grösse ist er ein «Vorkeim», der durch Nachbelichtung bei niedriger Intensität und langer Zeit oder, wie in den vorliegenden Experimenten noch effektiver, durch Behandlung mit Au(I), zu einem 1.B.-Keim aufgewertet werden kann (Latensifikation). Unsere Daten erlauben es also, Aussagen über das Vorkeimbild (V.-B.) zu machen.

In Abb. 4 sind zwei der Kurven aus Abb. 2 mit normalisierten Dichteskalen umgezeichnet: die Regressionskurve (1) für das 1.B., d.h. diejenige für Zugabe von nur Gelatine nach verschiedenen Zeiten, und (2) diejenige für Au(I), welche die Regressionskurve für 1.B. plus V.-B. darstellt. Die Differenz an jedem Zeitpunkt (Kurve 3) gibt also die Menge des jeweils vorhandenen V.-B. an. Man sieht, dass bei der Belichtung eine gewisse Menge V.-B. entstanden ist, das weiter zunimmt, da der Zerfall des 1.B. V.-B. schneller erzeugt als der Regressionsprozess es vernichtet: das V.-B. erweist sich als bemerkenswert stabil. Erst für lange Zeiten verschwindet das V.-B. praktisch so schnell wie es entsteht.

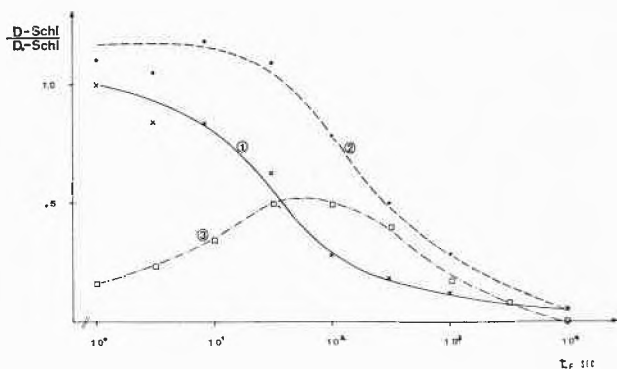


Abb. 4: Normalisierte Kurven aus Abb. 2. Kurve (1) x— bezieht sich auf die Zugabe von 1% Gelatinelösung; (2) - - - auf 10⁻⁴% Aurothiosulfat, alles nach der Belichtung. (1) ist also die Regression des 1.B., (2) diejenige von 1.B. + V.-B., und (3) □ - - -, die Differenz zwischen (1) und (2), stellt die jeweils vorhandene Menge des V.-B. dar.

Man kann die Kurve (1) in Abb. 4 als eine logarithmische Summenhäufigkeits-Verteilung der Stabilität des 1.B. auffassen. Abb. 5 zeigt die differenzierten Kurven der Abb. 4, wobei diejenige für das 1.B. eine Gauss-ähnlich Form aufweist, mit einer bemerkenswerten, sich über vier Zehnerpotenzen erstreckenden

Spanne von Regressionsraten $\left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{1B}$. Die Regressionsraten $\left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{VB}$ lassen sich nicht so einfach deuten, da ja V.-B. gleichzeitig gebildet und zerstört

wird. Die Differenz zwischen diesen beiden Kurven:

$\Delta = \left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{1B} + \left(\frac{dD}{d \log t}\right)_{VB}$ gibt uns die Geschwindigkeit, mit der das V.-B. zu jedem Zeitpunkt verschwindet, wobei man sich vor Augen halten muss, dass das V.-B. nicht, im Gegensatz zum 1.B., konstanten «Alters» ist.

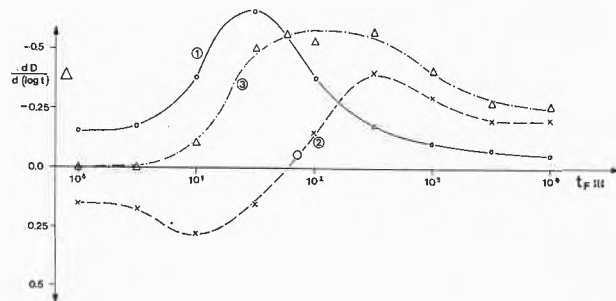


Abb. 5: Differenzierte Kurven der Abb. 4: (1) o —, die logarithmische Häufigkeitsverteilung der Stabilität des 1.B., d.h. die Verteilung der Regressionsraten $\frac{dD}{d \log t}$; (2) x - - -, die globale Zu- oder Abnahmerate für das V.-B.; (3) Δ - - - die Differenz der zwischen (1) und (2), d.h. die Verlustrate für das V.-B.

Abb. 6 befasst sich mit den «spezifischen Zerfallsraten», d.h. mit den absoluten Zerfallsraten der Abb. 5 dividiert durch die jeweilig vorhandene Menge des Bildes. Aufgetragen wird also $\frac{dD}{d \log t} \cdot \frac{1}{D}$, d.h. $\frac{d \log D}{d \log t}$, sowohl für das 1.B. wie für das V.-B., aus den Δ -Werten der Abb. 5. Abb. 6 zeigt, dass:

1. Die spezifische Zerfallsrate für das 1.B. zuerst ansteigt, um einen konstanten Wert zu erreichen.
2. Die spezifische Zerfallsrate für das V.-B. anfangs unterhalb derjenigen für das 1.B. liegt, aber dann monoton zunimmt.

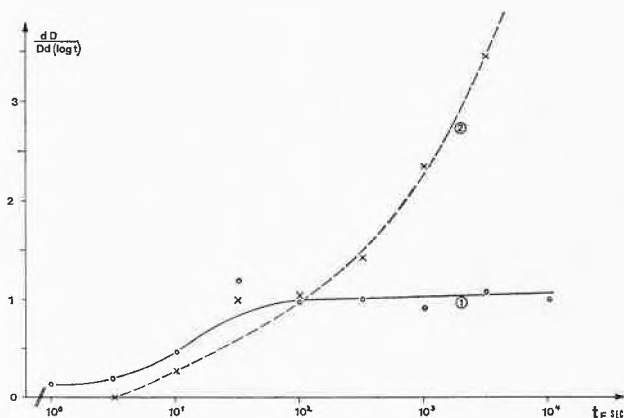


Abb. 6: Die auf die jeweilig noch vorhandene Menge des Bildes bezogenen Regressionsraten. Kurve (1), o — für das 1.B.; (2), x - - für das V.-B.

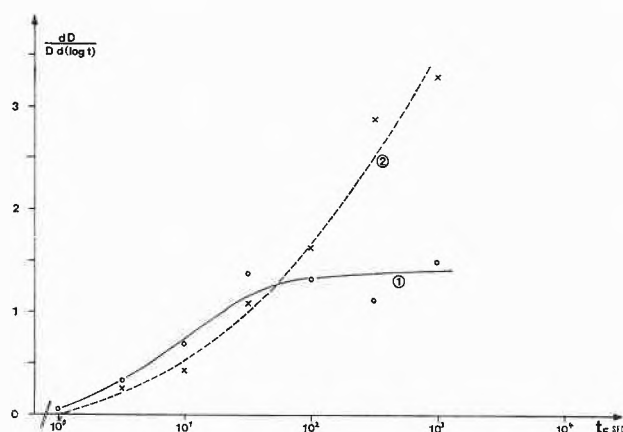


Abb. 7: Entspricht Abb. 6, jedoch für das Schwefel-sensibilisierte Sol, aus den Abb. 4 und 5 entsprechenden Daten. Die Regressionsraten sind höher als für das nicht-sensibilisierte Sol.

Abb. 7 ist das Resultat einer entsprechenden Analyse der Daten für das Schwefel-sensibilisierte Sol. Qualitativ sind die Abb. 6 und 7 ähnlich, aber die Zerfallsraten liegen für das sensibilisierte Sol merklich höher.

V. Diskussion

Die vorliegenden Experimente bieten eine neue Möglichkeit, das Verhalten des V.-B. zu studieren. Von der Erwartung aus, dass ein Keim um so schneller zerfallen sollte, je kleiner er ist, zeigt das V.-B. eine überraschende Stabilität. Es sollte möglich sein, für den Zufallsprozess ein mathematisches Modell aufzustellen; das ist jedoch bislang nicht gelungen.

Für das Verständnis der chemischen Sensibilisierung – die Resultate sind summarisch in der Tabelle zusammengefasst – ist folgendes zu bemerken. Gelatine wirkt für ein anderweitig nicht sensibilisiertes Sol als Sensibilisator sowohl wie auch als Stabilisator für I.B. und V.-B. Sie kann jedoch ein V.-B. nicht zu einem I.B. aufwerten. In einem Schwefel-sensibilisierten Sol bewirkt Gelatine keine Sensibilisierung, wohl aber eine Stabilisierung des I.B.

Au(I) sensibilisiert alle Sole, stabilisiert das I.B. und regeneriert das V.-B. zu einem I.B.

Diese Befunde lassen sich durch die Annahmen deuten, dass

- Schwefel-Sensibilisierung T-S darstellt, also das I.B. zur Kornoberfläche steuert;
- Gelatine das I.B. vor Oxidationsprozessen schützt;
- Au(I) den Silberkeim in einen Goldkeim verwandelt, d.h. ihn elektrochemisch edler, stabiler macht.

Diese Wirkung tritt ein sowohl bei der Belichtung, solange der wachsende Keim noch klein, also instabil ist, wie nach der Belichtung am V.-B.

Es lassen sich also alle Effekte des Goldes zwanglos durch den gleichen Vorgang: die Stabilisierung kleiner Silberkeime, erklären. Ähnliche Vorstellungen wurden kürzlich von Harbison und Hamilton auf Grund andersartiger Versuche entwickelt [4].

VI. Zusammenfassung

Die Stabilisierung des latenten Bildes an Ag-Br-Hydro-solen sowie ihre Sensibilisierung durch Au(I) und Gelatine wurde untersucht. Au(I) baut Vorkeimbild zu latentem Bild auf. So konnte die Regression des Vorkeimbildes verfolgt werden. Kurz nach der Belichtung ist es stabiler, später instabiler als das latente Bild, bei dem die spezifische Regressionsrate einen konstanten Wert erreicht.

Sensibilisierung durch Schwefel wird durch einen topologischen Effekt erklärt: das latente Bild wird zur Kornoberfläche gesteuert, wird aber nicht stabilisiert. Gelatine bewirkt eine Stabilisierung des latenten und des Vorkeimbildes; dies sowie die durch sie erzeugte Sensibilisierung sind durch ihre antioxydierende Wirkung erklärbar.

Au(I) bewirkt eine Stabilisierung kleiner Silberkeime, die sich sowohl durch Sensibilisierung wie durch den Aufbau von Vorkeimen zu Entwicklungskeimen des latenten Bildes ausdrückt.

Tabelle 1: Schematische Zusammenfassung der Resultate

Behandlung durch	Stabilisierung		Latensifikation		Sensibilisierung	
	n-s	S-s	n-s	S-s	n-s	S-s
Gelatine	+	+	o	o	+	o
	∨					
Au I	+	+	+	+	+	+

n-s: nicht sensibilisiertes Sol

S-s: Schwefel-sensibilisiertes Sol

Beachte die = und > Zeichen

Literatur

- 1 W.F. Berg: *Chimia* 26 (1972) 611.
- 2 H. Keller: *Phot. Korr.* 103 (1967) 69, 86, 104, 117;
W.F. Berg und H. Keller: *Phot. Sci. Engng.* 11 (1967) 178.
- 3 O. Tanabe und W.F. Berg: *J. fotogr. Sci.*, im Druck.
- 4 J.M. Harbison und J.F. Hamilton: *Phot. Sci. Engng.* 19 (1975) 322.