

Grundriß der heutigen Theorie des photographischen Prozesses¹

EWALD GERTH – Pädagogische Hochschule Potsdam

In der Annahme, daß ein ernsthafter Fotoamateur auch an dem Problem des Zustandekommens des photographischen Bildes interessiert ist, haben wir im Laufe der Jahre wiederholt Aufsätze über die Theorie des latenten Bildes in unseren Heften veröffentlicht; es wurden jedoch meist nur Teilgebiete behandelt. Wir sind nun in der glücklichen Lage, über einen Aufsatz zu verfügen, in dem das gesamte Gebiet des photographischen Prozesses bis zu den neuesten Forschungsergebnissen beschrieben wird. Wir sind uns zwar klar darüber, daß diese wissenschaftlichen Ausführungen etwas über den Rahmen unserer Zeitschrift hinausgehen, halten es aber doch für unsere Pflicht, einmal eine so gründliche Darlegung unseren Lesern zur Kenntnis zu bringen.
Die Redaktion²

Herrn Dipl.-Ing. Klaus Kröber zum 58. Geburtstag gewidmet

1 Einleitung

Die Erforschung der Vorgänge beim photographischen Prozeß gehört mit zu den schwierigsten Problemen der Wissenschaft.

Seit der Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze durch JOHANN HEINRICH SCHULZE (1687-1744) im Jahre 1717 (Publ. 1727, [61]) wurde viel empirisches Material zur Technik der photographischen Bilderzeugung zusammengetragen und die Phototechnik zu hoher Vollkommenheit entwickelt, so daß sie in unserem täglichen Leben kaum entbehrt werden kann; aber über den eigentlichen Verlauf der Entstehung des Bildes in der Photoschicht besteht auch heute – trotz großer Fortschritte der Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten – noch keine völlige Sicherheit [12, 51]. Eine der größten Schwierigkeiten ist in der Natur des Forschungsobjektes selbst begründet; da es sich um licht- bzw. strahlungsempfindliche Substanzen handelt, ist eine direkte Beobachtung nur unter denaturierten Verhältnissen möglich [2]. Deshalb wandte sich POHL mit seiner Schule von der direkten Erforschung der Vorgänge in der Bromsilber-Gelatine-Emulsion ab und untersuchte das photoelektrische und -chemische Verhalten des Silberbromids und anderer Halogenide an makroskopischen Einkristallen [48].

Auf diesem Wege sind auch in jüngster Zeit entscheidende Erkenntnisse gewonnen worden [35], wozu vor allem die Kristallphysik beigetragen hat. Hierbei wird allerdings der Silberhalogenidkristall aus dem Zusammenhang gelöst und die wichtige Funktion der Gelatineeinbettung der Mikrokristalle nicht berücksichtigt.

¹ Article – scanned from the original publication by the author in 2009.
Abstract: www.ewald-gerth.de/8abs.pdf – attached at the end of this article (page 31)

² Vorangestellte Anmerkung der Redaktion der Zeitschrift BILD UND TON.
(Der hier im INTERNET nach digitaler Textanalyse wortgetreu wiedergegebene Artikel war eine Literaturrecherche zur Vorbereitung des Verfassers auf seine Promotion und nicht für die Publikation bestimmt. Erst nach einem Gespräch mit dem Herausgeber der Zeitschrift, dem Technischen Direktor der DEFA Prof. Dr. A. Wilkening, wurde von diesem der Vorschlag zur Veröffentlichung des Manuskripts gemacht.)

Durch eine besondere Präparationsmethode, die bereits 1926 von KYROPOULOS [38] angegeben wurde, konnte KLEIN [32] die Umwandlung der Silberhalogenidkristalle in Silberaggregate während aller Phasen des Entwicklungsprozesses mit dem Elektronenmikroskop beobachten, so daß sich hier das Bild jetzt einigermaßen rundet.

Über das Wesen des „latenten Bildes“, das bei der Exposition der Bromsilber-Gelatine-Emulsion durch ionisierende Strahlung entsteht und bei der Entwicklung die Umwandlung des Silberhalogenids in metallisches Silber induziert, weiß man noch recht wenig. Es existieren hierüber mehrere Theorien, die die noch bestehende Lücke auszufüllen suchen und die sich zum Teil ergänzen oder auch widersprechen. Im folgenden soll ein Überblick über die heutigen Vorstellungen des Mechanismus des photographischen Prozesses gegeben werden, der in groben Zügen vom in die Schicht einfallenden Lichtquant bis zum entwickelten Silberaggregat verfolgt wird.

2 Der lichtelektrische Effekt

Alle Wirkungen des Lichtes³ lassen sich auf Resonanzerscheinungen im Bereich der Mikrophysik zurückführen.

Das Licht erscheint hierbei je nach den Versuchsbedingungen in dem einen Fall als Welle und in dem anderen als Teilchen. Diese als „Dualismus des Lichtes“ bezeichnete und bei oberflächlicher Betrachtung scheinbar absurde Eigenschaft der elektromagnetischen Strahlung hat in entscheidendem Maße das Bild der modernen Physik geprägt. Seit der Erklärung der Interferenz des Lichtes durch FRESNEL im Jahre 1815 nach der lange ignorierten Wellentheorie des Lichtes von HUYGENS (1629 bis 1695) hatte man sich daran gewöhnt, das Licht als Wellenerscheinung zu betrachten, bis durch eine von HALLWACHS im Jahre 1888 gemachte Entdeckung, daß durch Licht aus Metallflächen elektrische Ladungen ausgelöst werden, eine Revolution im physikalischen Weltbild eingeleitet wurde.

LENARD bewies 1902 durch Bestrahlung einer Kaliumphotozelle mit monochromatischem Licht, daß die Energie der Elektronen, die durch das Licht in statistischer Verteilung aus dem Metall herausgeschlagen werden, nur von der Frequenz bzw. der Wellenlänge, dagegen die Menge der Elektronen nur von der Intensität des Lichtes abhängt.

EINSTEIN deutete 1905 die „bahnbrechende Arbeit“ LENARDS so, daß die Energie der einzelnen, durch das Licht aus dem Metall geschlagenen Elektronen eine lineare Funktion der Frequenz des Lichtes sei,

$$E_{kin} = h\nu - A, \tag{1}$$

worin der Anstieg der Geraden durch das 1900 von PLANCK auf andere Weise gefundene Wirkungsquantum

$$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{Ws}^2 \tag{2}$$

bestimmt wird und A eine für das Metall spezifische, zur Ablösung eines Elektrons aus dem Atomverband (Ionisierung) und zur Abtrennung vom Metallkörper erforderliche Energie ist.

³Der Begriff des Lichtes wird hier verallgemeinert für elektromagnetische Strahlung gebraucht.

Diese Erscheinung, die wegen der Abgabe der Elektronen an die Umgebung des Körpers als äußerer lichtelektrischer Effekt bezeichnet wird, steht im Widerspruch zu der Wellentheorie des Lichtes und läßt sich nur erklären, wenn man für das Licht Eigenschaften einer Korpuskularstrahlung annimmt.

Der lichtelektrische Effekt (Photoeffekt) zeigt, daß das Licht in einzelnen, von der Frequenz ν abhängigen Beträgen $h\nu$, den „Lichtquanten“, absorbiert wird. Es darf aber nicht geschlossen werden, daß sich das Licht je nach „Laune“ einmal als Welle, das andere Mal als Teilchen benehme, sondern entsprechend der Versuchsanordnung ist unserem anschaulichen Erkennungsvermögen das eine Mal der Wellen- und das andere Mal der Teilchencharakter des Lichtes zugänglich. Der Dualismus des Lichtes kann nicht mehr auf der Grundlage der gegenständlichen Anschaulichkeit erfaßt werden.

Die Theorie des photographischen Prozesses muß diese besonderen Eigenschaften des Lichtes berücksichtigen.

Außer dem äußeren lichtelektrischen Effekt gibt es noch den inneren lichtelektrischen Effekt, der die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenid-Photoschichten überhaupt erst bedingt. Die Grundreaktionen beider Effekte sind gleich. Durch ein absorbiertes Lichtquant wird infolge der Resonanz aus einem Atom ein Elektron befreit, das bei Metallen an die Umgebung außerhalb der Körperoberfläche (äußerer Effekt) und bei Nicht- und Halbleitern an die Umgebung des absorbierenden Atoms innerhalb des Körpers (innerer Effekt) abgegeben wird. Im zweiten Fall können durch die freigesetzten Elektronen Leitfähigkeitsänderungen und photochemische Reaktionen hervorgerufen werden.

Die bleibenden Veränderungen, die durch photochemische Einwirkungen in Halogenidkristallen erhalten werden, sind die Grundlage der Photographie.

3 Zusammensetzung und Aufbau der photographischen Schicht

Von der großen Zahl der lichtempfindlichen Substanzen kommen für photographische Zwecke in erster Linie die Silberhalogenide und von diesen besonders das Silberbromid in Betracht. Da in der heutigen photographischen Praxis fast ausschließlich Bromsilber-Gelatine-Emulsionen verwendet werden, sollen diese für die Untersuchungen zugrunde gelegt werden.

Die ersten brauchbaren Bromsilber-Gelatine-Platten wurden 1871 von MADDIX hergestellt. Die Herstellung guter photographischer Emulsionen erfordert eine große Erfahrung, die im allgemeinen nur in den großen Industrielaboratorien vorliegt.

Rezepte für die Bereitung einfacher Emulsionen werden von ANGERER [1], SCHOPPER [29] u. a. angegeben. Eine feine Verteilung des AgBr erreicht man, indem man eine Silbernitratlösung in eine Lösung von Kaliumbromid und Gelatine gießt, wobei die Reaktion



abläuft. Ohne die Gelatine würde das AgBr als kristalliner Niederschlag ausfallen.

Das AgBr bildet mit der Gelatine als Schutzkolloid eine Suspension, in der die AgBr-Kristalle nur nach Belichtung durch den Entwickler reduziert werden können.

Nach einer Theorie von WEBB (s. 5.1) wird das unbelichtete Korn auch durch eine sich auf der Oberfläche ausbildende elektrische Doppelschicht von Kaliumbromid vor dem zu frühen Zugriff des Entwicklers geschützt.

Das in der Gelatine enthaltene feinverteilte Silberbromid darf keineswegs isoliert betrachtet werden; es bildet mit der Gelatine zusammen ein einheitliches lichtempfindliches System. Die Gelatine ist aus mehreren Gründen notwendig. Neben den Funktionen als Einbettungsmasse und als Schutzkolloid für das AgBr dient sie als Spender gewisser Spuren von Schwefel, die sich an die AgBr-Körner anlagern bzw. eindiffundieren und für die Empfindlichkeit der Schicht von großer Bedeutung sind.

Erst im Jahre 1920 gelang es, diese notwendigen „Verunreinigungen“ zu erkennen und ihre Dosierung zu steuern. Es kam vor, daß trotz genauester Einhaltung der Herstellungsbedingungen große Schwankungen in der Empfindlichkeit der Photoschichten eintraten, wenn eine neue Lieferung von Gelatine zur Verarbeitung kam.

Man hatte bald herausgefunden, daß sehr sorgfältig gewässerte Gelatine unempfindliche Photoschichten ergibt. Um 1925 wurden von SHEPPARD und seinen Mitarbeitern [54] ausgedehnte Versuche zur Klärung der chemischen Natur der „geheimnisvollen Verunreinigungen“ der Gelatine angestellt. Zu diesem Zweck wurden große Mengen der Abwässer der Gelatinebereitung extrahiert und der Extrakt chemisch analysiert. Dabei ergab es sich, daß die aktivierende Substanz Allylthiocyanat ist [1], worin der Schwefel, der auch durch Selen oder Tellur ersetzt werden kann, eine entscheidende Rolle spielt. Durch Zusatz dieser Substanz können unempfindliche Emulsionen aktiviert werden. Die Empfindlichkeit läßt sich hiermit aber nur bis zu einer gewissen Grenze steigern, da bei zu starkem Zusatz von Allylthiocyanat eine Verschleierung der entwickelten Bilder eintritt.

Durch Versuche von STASIW und TELTOW [55] wurde gezeigt, daß man hochempfindliche Photoschichten auch herstellen kann, indem man eine Schmelze von AgBr mit 5% AgJ und 10^{-3} % AgS zu feinen Körnern zerstäubt und diese mit inerten, d. h. hochgereinigter Gelatine aufschwemmt. Durch diese Versuche wurde die Rolle der Gelatine und der „Schwefelverunreinigung“ weitgehend geklärt.

Ein weiteres Mittel zur Steigerung der Empfindlichkeit der Emulsion ist der 1871 von BENNET entdeckte Reifeprozeß. Die Emulsion wird z. B. einer Behandlung mit Ammoniak und Kaliumbromid bzw. einer Erhitzung unterworfen (Rezepte bei [1], [29] und [46]). Dabei werden durch eine Umkristallisation große Silberbromidkristalle gebildet, die bei der gleichen Belichtung neben einer erhöhten Trefferwahrscheinlichkeit für die Licht-Quanten eine wesentlich größere Schwärzung ergeben als die gleiche Zahl kleiner Kristalle. Bei der Reifung trägt eine geringfügige Zersetzung der Gelatine, die ein Eiweißkörper von nicht einheitlicher Zusammensetzung ist, durch Abbauprodukte, die insbesondere Schwefelverbindungen enthalten und die bei der Anlagerung an AgBr-Kristalle sogenannte „Reifekeime“ bilden, maßgeblich zur Steigerung der Empfindlichkeit der Emulsion bei. Die Empfindlichkeit der ungeriefen Emulsion verhält sich zu der Empfindlichkeit der gereiften etwa wie 1 : 180 000 [46].

Außer den Schwefelzusätzen gibt es noch andere Mittel zur Steigerung der Empfindlichkeit der Emulsion. Der Zusatz von komplexen Goldsalzen, wie $\text{NH}_4\text{Au}(\text{SCN})_2$, war bis 1945 Fabrikationsgeheimnis der AGFA [37].

Für bestimmte Spektralbereiche kann die Empfindlichkeit auch durch Zusatz geeigneter Farben (Sensibilisatoren) erhöht werden. Die ersten Sensibilisatoren wurden 1873 von VOGEL entdeckt.

In neuerer Zeit sind Versuche gemacht worden, außer der bewährten Gelatine, die seinerzeit das Kollodium abgelöst hatte, noch andere Emulgiermittel für die photographische Schicht zu finden. ELVEGÅRD und SJOSTEDT [8] stellten mit Azetylzellulose und anderen Kunststoffen Filme her, die sich wegen des Fehlens einer weichen Schicht bei der Verarbeitung durch große Kratzfestigkeit auszeichnen. Die Schwärzungskurven dieser Filme besitzen einen kleinen Durchhang und verlaufen bis zu einer Schwärzung von $S = 4,5$ sehr geradlinig. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 4% derjenigen von Kinofilm.

4 Das latente Bild

Die photographischen Aufnahmeverfahren beruhen seit dem Beginn der Herstellung von Lichtbildern auf drei Grundlagen:

1. Empfindlichkeit der Silberhalogenidschichten.
2. Entwickelbarkeit des „latenten Bildes“ und
3. Fixierung des entwickelten Bildes durch Herauslösen der nicht verbrauchten Silbersalze.

Die Entdeckung der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze gelang J. H. SCHULZE im Jahre 1727. L. J. M. DAGUERRE bemerkte 1831 auch die Lichtempfindlichkeit von dünnen, auf Metallplatten aufgetragenen Jodsilberschichten und benötigte zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes auf ihnen eine Belichtung in der camera obscura von etwa einer Viertelstunde. Die Eigenschaft der unterschwefeligen Säure, Silbersalze zu lösen, hatte 1839 J. F. W. HERSCHEL festgestellt. DAGUERRE baute sein Verfahren, das erst 1839 durch F. ARAGO der Pariser Akademie der Wissenschaften bekanntgegeben wurde, so aus, daß er mit Belichtungszeiten von etwa 4 Minuten auskam. Er behandelte die belichteten Jodsilberplatten mit Quecksilberdämpfen und machte damit das zunächst unsichtbare – „latente“ – Bild sichtbar. Durch eine derartige chemische Behandlung, die „Entwicklung“, ist es möglich, eine geringfügige Lichteinwirkung auf die Photoschicht enorm zu verstärken. Die Reduktionsenergie zur Überführung des Silbersalzes in metallisches Silber braucht somit nicht mehr vom Licht allein aufgebracht zu werden, das nur noch als Initiator für den Reduktionsprozeß in Erscheinung tritt, sondern sie wird fast ausschließlich von dem Entwickler geliefert.

Die Entdeckung des latenten Bildes durch DAGUERRE im Jahre 1835 [56] schloß die Vorgeschichte der Photographie ab, und dieses Datum kann als das Geburtsjahr der Photographie angesehen werden. Die Deutung der Natur des latenten Bildes ist der Kernpunkt einer Theorie des photographischen Prozesses.

Dieses Problem beschäftigt die Photochemiker und die Physiker seit über hundert Jahren und ist auch heute noch nicht restlos geklärt (s. 1.). Wegen der Wichtigkeit der Kenntnis von den Elementarvorgängen des photographischen Primärprozesses für die Behandlung des Themas der vorliegenden Arbeit soll in diesem Kapitel ausführlich auf das latente Bild eingegangen werden.

Eine Theorie des photographischen Prozesses hat folgende Fragen zu beantworten:

- Woraus besteht das latente Bild?
- Welcher Art sind die Entwicklungskeime, wie entstehen sie, wie groß sind sie?
- Wie sind die Keime im Kristall verteilt?
- Wieviel Keime sind zur Entwicklung eines Kornes notwendig?
- Was ist der Mechanismus der Entwicklung?

Sind diese Fragen widerspruchsfrei zu der Erfahrung aus der Theorie beantwortet, wäre damit auch die Klärung aller anderen Eigenschaften der Photoschicht möglich.

Ein Teil der Fragen kann bereits relativ leicht mit der althergebrachten „klassischen“ Photophysik geklärt werden.

4.1 Untersuchung des latenten Bildes mit Hilfe der „klassischen“ Photophysik

4.1.1 Entwicklungskeime

Von YOUNG wurde 1858 ein Entwicklungsverfahren angegeben, wonach belichtete und danach fixierte, also von allem Silberbromid befreite Platten in einem physikalischen Entwickler (s. 5.2.1) zu einem einwandfreien Bild entwickelt werden können. Man schließt daraus, daß die Entwicklungskeime aus metallischem Silber bestehen, das von dem Fixierbad nicht angegriffen wird. Im physikalischen Entwickler wird an den Keimen Silber abgeschieden.

Dieses Verfahren wurde mit einigen speziellen Abänderungen von KLEIN [33] zur Bestimmung der Anzahl der Belichtungskeime am belichteten Silberbromidkorn verwendet. Die durchschnittliche Größe der Keime läßt sich allerdings nach dieser Methode, wie man vermuten könnte, nicht bestimmen, da die geringfügige Silbermenge der Keime unter der chemischen Nachweisgrenze liegt [1]. Ein Nachweis mit Hilfe der beiden Silberisotope ^{107}Ag und ^{109}Ag dürfte wegen der geringen Einfangwahrscheinlichkeit der Neutronen kaum in Frage kommen. Auch die direkte Beobachtung der Keime unter dem Elektronenmikroskop ist nicht möglich.

4.1.2 Photolytisches Silber

Eine Photoschicht, die eine gewisse Zeit einer intensiven Beleuchtung, wie z. B. dem Sonnenlicht, ausgesetzt wird, läuft grau an. Durch ein mindestens 1000fach vergrößerndes Mikroskop, oder besser ein Elektronenmikroskop [2], kann man verfolgen, wie bei starker Belichtung schwarze Ausscheidungen aus den Silberbromidkristallen hervorwachsen, die sich bei chemischer Untersuchung als metallisches Silber erweisen (Abb. 1).

Das photolytische Verfahren der Entwicklung wird bei Auskopierpapieren angewendet.

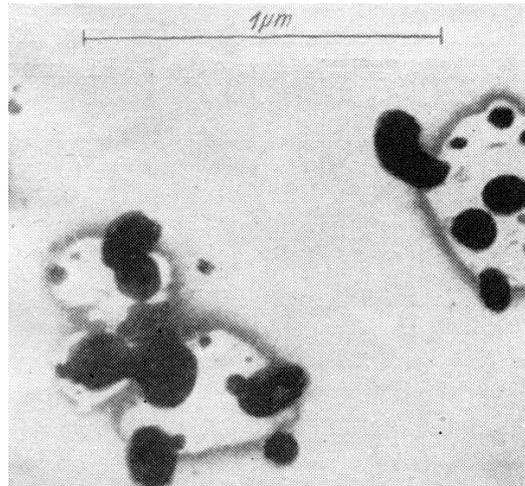


Abb.1

Die Bildung von photolytischem Silber legt den Schluß nahe, daß auch die Entwicklungskeime ähnlich entstandene kleine Silberaggregate seien.

4.1.3 Oberflächen- und Innenkeime

Mit Hilfe von Sulfitlauge kann man das latente Bild zerstören. Setzt man dem Entwickler aber Silberbromidlösende Stoffe zu, z. B. Natriumthiosulfat, so kann man wieder auf der Photoplatte ein Bild entwickeln, das dem ursprünglichen in der Schwärzung wenig nachsteht.

Man folgert aus diesem Versuch, daß es zweierlei Arten von Entwicklungskeimen gibt, die ihren Sitz an der Oberfläche und im Innern des Silberbromidkorns haben.

Übliche Entwickler ohne besondere Zusätze reduzieren das Silberbromidkorn von der Oberfläche aus. Sind die Oberflächenkeime weggelöst, so kann der Entwickler erst nach Freilegung von Innenkeimen wieder reduzierend wirken.

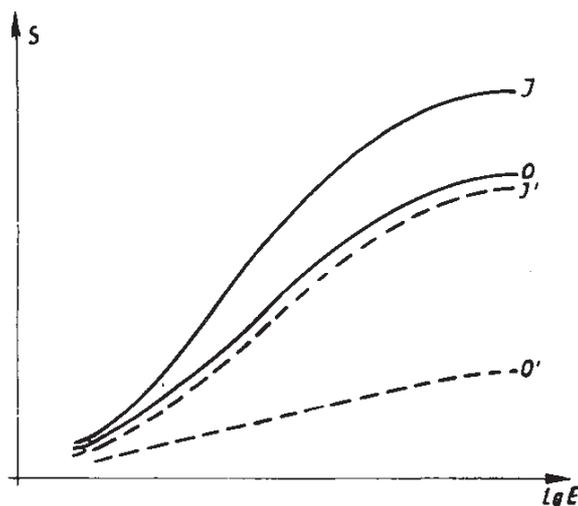


Abb. 2

Abb. 2 zeigt den Verlauf von Schwärzungskurven desselben Photomaterials, die mit Oberflächenkeimentwickler (Kurve O), mit Innenkeimentwickler (Kurve J) und nach Weglösen des Oberflächenbildes entsprechend den vorigen Kurven mit beiden Entwicklern (Kurven O' und J') gewonnen wurden [29].

Eingehende Untersuchungen über die beiden Arten von latenten Bildern wurden von BERG und Mitarbeitern durchgeführt [4].

4.1.4 Spektrographischer Nachweis des latenten Bildes

Versuche zur Aufnahme des Absorptionsspektrums, das durch den Aufbau des latenten Bildes zustandekommt, sind bei üblichen Photomaterialien sehr schwierig, weil die Streuung des Lichtes an der Schicht den zu untersuchenden Absorptionseffekt völlig überdeckt. Absorptionsversuche werden deshalb besser an Einkristallen des AgBr oder an sogenannten Modellsubstanzen zum AgBr wie z. B. NaCl, KBr (s. 4.2.4) durchgeführt.

Es ist aber möglich, mit Hilfe der Gitterspektrographie die durch das latente Bild hervorgerufenen Gitterveränderungen im AgBr-Kristall nachzuweisen. Damit durch den Röntgenstrahl keine wesentliche zusätzliche Belichtung stattfindet, führt man den mit Röntgenlicht vorbelichteten Film auf einer Trommel schnell an dem Gitterspektrographen vorbei [21, 60]. Man konnte durch diese Versuche eine auf das latente Bild zurückzuführende erhebliche Gitteraufweitung des Silberbromids feststellen, deren Maximum bei der normalen entwickelten Sättigungsschwärzung erreicht wird. Bei weiterer Belichtung tritt dann wieder eine Kontraktion des Gitters ein.

Ein zusätzliches Ergebnis dieses Versuches bestand darin, daß bei empfindlichen Emulsionen eine stärkere Verbreiterung der Beugungsringe beobachtet wurde als bei unempfindlichen Emulsionen, so daß man aus der Verbreiterung der Beugungsringe auf die Empfindlichkeit rückschließen kann.

4.2 Grundbegriffe der Quantenoptik der Kristalle

Aus der vorangegangenen Darlegung dieses Aufsatzes geht hervor, daß die Lichtabsorption und die Bildung von Entwicklungskeimen Vorgänge innerhalb der Silberbromidkristalle sind. Wesentliche Erkenntnisse über die primäre Lichtabsorption wurden an sogenannten Modellkristallen [48] gewonnen.

Vor der Behandlung der durch die Lichteinwirkung im AgBr ausgelösten Vorgänge soll darum auf einige allgemeine Grundtatsachen der Quantenoptik der Kristalle eingegangen werden.

4.2.1 Das Niveauschema des Kristalls

Die wesentlichen Elemente des 1913 von BOHR begründeten Modells des Wasserstoffatoms, mit dem es gelang, eine zunächst ausreichende Erklärung für die aus den Spektren ersichtliche quantenhafte Emission und Absorption des Lichtes durch das Atom zu geben, lassen sich auch auf den Kristall anwenden. Den aus den Spektraluntersuchungen ermittelten und in Serienformeln dargestellten „Termen“ entsprechen danach bestimmte Energiestufen – sogenannte „Energieniveaus“ – des Atoms. Die Absorption und Emission von Energie ist stets mit einem Übergang von einem diskreten Energiezustand zu einem anderen verbunden und kann nur in bestimmten Portionen, den „Quanten“ $h\nu$, erfolgen.

Besteht der Kristall nur aus einer einzigen Sorte von Bausteinen, so kann man leicht ein vereinfachtes Niveauschema des Gitters angeben, wenn man sämtliche Niveauleitern einander überlagert. Die untersten Niveaus sind voll besetzt und werden weder durch chemische Bindungen noch durch Kristallisation merklich verändert, was man durch Spektraluntersuchungen mit Röntgenlicht zeigen kann.

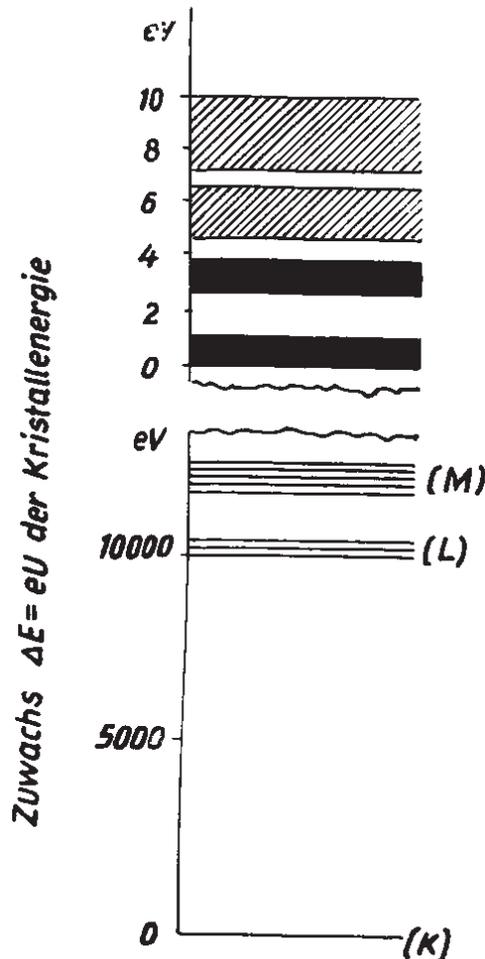


Abb. 3 Rohes Niveauschema für ein aus einer Atomart gebildetes Gitter. Die Differenz ΔE zweier Niveaus ergeben die Größe der Strahlungsquanten $h\nu$, die der Kristall bei der Absorption aufnehmen, bei der Emission abgeben kann.

Oberhalb des Niveaus der M-Schale wird das Schema unterbrochen und mit einem geänderten Ordinatenmaßstab und einem neuen Nullpunkt fortgesetzt, da hier wesentlich kleinere Energiedifferenzen (in der Größenordnung einiger eV) auftreten. Diese hochgelegenen Niveaus werden durch den Einfluß der übrigen Gittergebiete gestört, und zwar spalten sie in so viele eng benachbarte Niveaus auf, wie der Kristall Bausteine enthält und bilden damit breite, in Abb. 3 schwarz gezeichnete Bänder, die als Kontinua in den Spektren in Erscheinung treten. Der Einfluß der übrigen Gittergebiete kann mit dem BOHRschen Modell so beschrieben werden, daß ursprünglich zu einem Kern gehörende Elektronen in die Bereiche benachbarter Atome eindringen und so ihre Zuordnung verlieren. Die obersten Niveaus charakterisieren das Gitter als Ganzes und nicht mehr die einzelnen Gitterbausteine.

Wird der Kristall optisch oder thermisch angeregt, so können die Elektronen in die in Abb. 3 schraffiert gezeichneten unbesetzten Energieniveaus gelangen, die dem Grenzkontinuum eines Einzelatoms entsprechen. Da diese Niveaus ebenfalls dem ganzen Kristall angehören, ist das Elektron in demselben frei beweglich.

4.2.2 Einteilung der Kristalle

Die Kristalle sind gekennzeichnet durch eine streng periodische Anordnung der Bausteine in räumlichen Gittern. Bei ungestört gewachsenen großen Kristallen ist diese Periodizität in der gesetzmäßigen Anordnung ebener Begrenzungsflächen äußerlich erkennbar. Entsprechend ihren Bindungskräften unterteilt man die Kristalle in vier Arten, die als Grenzfälle zu betrachten sind. Im allgemeinen haben die Kristalle zu unterschiedlichen Anteilen Merkmale der vier Kristallarten.

4.2.2.1: Bei den **Molekülkristallen** bleiben die Bausteine trotz der Gitterbindung, die nur durch die VAN DER WAALSSchen Kräfte hergestellt wird, weitgehend selbständig. Molekülkristalle finden sich vor allem bei organischen Stoffen (Zucker, festem Benzol), aber auch bei Elementen (Schwefel, festem Hg). Sie besitzen wegen der Abgeschlossenheit der Moleküle eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit. Die Absorptionsspektren der Flüssigkeit und des Dampfes sind nur wenig von dem Absorptionsspektrum des Kristalls verschieden. Molekülkristalle haben bislang noch keine Bedeutung für den photographischen Prozeß erlangt.

4.2.2.2: Die **Metallkristalle** nehmen in der Reihe der übrigen Kristallarten eine Sonderstellung [48] ein. Die Bausteine der Metallgitter sind in dichtesten Packungen angeordnet. Die Bindung wird auf Austauschkräfte [27, 28, 59] zurückgeführt. Die chemische Valenz ist nach der wellenmechanischen Interpretation durch die Vereinigung zweier Elektronen, die in den Einzelatomen noch keine Partner mit drei gleichen Quantenzahlen, aber entgegengesetzter Spinrichtung haben, wobei eine symmetrische Eigenfunktion entsteht, zu erklären.

Mit steigender metallischer Wertigkeit nimmt der Gitterabstand ab, die Härte und die Dichte zu, und der Schmelzpunkt wird nach höheren Temperaturen verlagert. Man kann den Metallkristall als ein „Riesenmolekül“ betrachten, bei dem durch die Elektronenwechselwirkung die Energieniveaus der Elektronen zu breiten Energiebändern aufgefächert werden.

Durch eine winzige Energiezufuhr kann ein Valenzelektron von einem niedrigen Energieband auf ein höheres gehoben werden, in dem das Elektron frei beweglich ist. Die Gesamtheit der Elektronen verhält sich in dem Metallkristall wie ein „Elektronengas“, durch das die hohe thermische und elektrische Leitfähigkeit der Metalle erklärt wird.

Die metallische Bindung tritt bei den Silberaggregaten der Keime in der Photoschicht auf. Das Wachstum des Keims ist durch das Leitfähigkeitsgefälle an der Grenzschicht zweier Kristallarten bedingt.

4.2.2.3. **Homöopolare Kristalle** sind aus gleichartigen Bausteinen aufgebaut, die durch die chemischen Valenzen zusammengehalten werden. Dabei handelt es sich um Austauschkräfte wie bei den Metallkristallen.

Als Prototyp für einen homöopolaren Kristall kann Germanium dienen, das mit seinen vier Valenzen ein kubisches Gitter aufbaut.

Auch bei der homöopolaren Bindung wird das Niveauschema der Bausteine stark verändert. Die oberen Niveaus bestehen aus breiten Bändern.

Homöopolare Kristalle zeigen eine lichtelektrische Leitfähigkeit, die erst von einer bestimmten Grenzfrequenz ν_g an einsetzt. Aus dem Wert $h\nu_g$ der absorbierten Energie kann man die Energiedifferenz zwischen den äußeren Niveaubändern experimentell bestimmen. Durch das absorbierte Lichtquant gelangt das Elektron aus einem vollbesetzten in ein unbesetztes Band. Damit wird es zu einem freibeweglichen Leitfähigkeitselektron. In dem vorher vollbesetzten Band bleibt ein „Loch“ zurück, das sich im elektrischen Feld wie ein Elektron mit positiver Ladung verhält und als „Defektelektron“ bezeichnet wird. Die zur Anregung erforderlichen Energiebeträge von einigen Zehntel eV werden schon durch die Wärmebewegung geliefert. Die Anzahl der Leitfähigkeitselektronen wächst exponentiell mit der Temperatur. In einwandfrei aufgebauten homöopolaren Kristallen treten infolge von optischer und thermischer Anregung Elektronen- und Defektelektronenleitung gleichzeitig auf.

Im Abschnitt 4.3 wird gezeigt, daß auch das Silberbromid, das von Haus aus ein Ionenkristall ist, in gewissem Grade die oben beschriebenen Leitungseigenschaften besitzt, die einen Halbleiter kennzeichnen.

4.2.2.4. **Ionenkristalle**, deren typische Vertreter Alkalihalogenidkristalle wie NaCl, KCl, KBr, aber auch das uns hier besonders interessierende AgBr sind, werden durch die COULOMBkräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen zusammengehalten. Dem Potential der Anziehungskraft ist ein Potential der Abstoßungskraft der Elektronenwolken der Atomrümpfe überlagert,

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{\beta}{r^9} \quad (4)$$

so daß sich die Abstände der Ionen entsprechend der Lage des Potentialminimums einstellen. Diese Überlegungen gaben den Anlaß zu einer neuen modellmäßigen Darstellung der heteropolaren und der homöopolaren Bindung, die mit bestimmten Anordnungen von schwimmenden Magneten möglich ist⁴.

Die Überlagerung der einzelnen Komponenten von Gl. (4) zeigt Abb. 4.

Durch Energiezufuhr, z. B. thermische Anregung, können die Ionen aus dem Potentialminimum herausgehoben werden und Zwischengitterplätze einnehmen. Diese Art einer Fehlordnung des Kristalls wird im Abschnitt 4.2.3.1 behandelt. Sie ist die Grundlage für die elektrolytische Leitung der Kristalle.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Bausteine der Ionenkristalle, die nicht im Ionenaustausch mit ihren Nachbarn stehen, ihre Selbständigkeit weitgehend behalten. So findet man z. B. bei KBr für größere Wellenlängen als 200 nm mit Ausnahme einer auf mechanischen Schwingungen der Ionen beruhenden Unterbrechung keine optische Absorption mehr. Elektronen sind hieran nicht beteiligt.

⁴Melcher, H., und Gerth, E.: Modelldemonstrationen atomarer und nuklearer Bindungskräfte durch Überlagerung von Potentialen; Naturwissenschaften 50 (1963) 439 – www.ewald-gerth.de/7.pdf

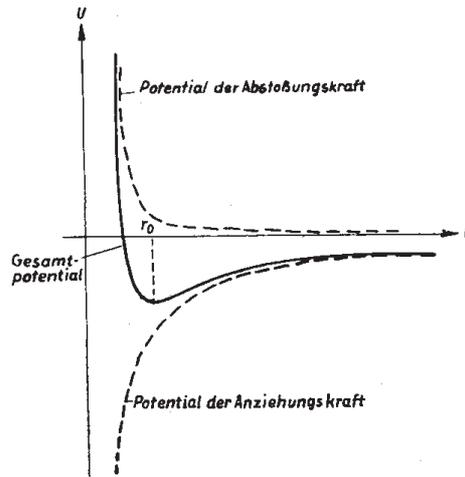


Abb. 4

4.2.3 Die Fehlordnungen des Kristallgitters

Viele physikalische Eigenschaften der Kristalle werden durch die Fehler im Kristallaufbau bestimmt. Für den photographischen Prozeß sind die „Schönheitsfehler“ in dem sonst makellos regelmäßigen Kristallgebäude von entscheidender Bedeutung.

4.2.3.1. Die Frenkel-Fehlordnung [9]

Die Bausteine des Kristalls nehmen infolge der Überlagerung von Abstoßungskräften zwischen den Atomrümpfen und Anziehungskräften zwischen den äußeren Teilen der Elektronenhüllen (s. 4.2.2.) bestimmte Plätze zueinander ein, die dem Potentialminimum entsprechen. Auf Grund der Wärmeenergie führen sie um die Ruhelage Schwingungen aus, die aber wegen der gegenseitigen Beeinflussung der großen Menge der Oszillatoren nicht harmonisch sind, sondern die nach Art gekoppelter Pendel oder Bandfilter Schwebungen aufweisen, wobei die Energie zwischen den gekoppelten Oszillatoren hin- und herflutet. So kann es vorkommen, daß sich mitunter eine große Energie auf einzelne Oszillatoren in statistischer Verteilung konzentriert und Gitterelemente aus ihrem Potentialminimum herausgehoben werden und Zwischengitterplätze einnehmen.

Es besteht ein Gleichgewicht zwischen Ionen auf Gitterplätzen, Ionen auf Zwischengitterplätzen und Gitterleerstellen.

Es ist zweckmäßig, hierfür eine besondere Symbolik einzuführen, die am Beispiel des Silberbromids erklärt werden soll:

- Ag_G = Silberion auf Gitterplatz
- Br_G = Bromion auf Gitterplatz
- Ag_\circ^+ = Silberion auf Zwischengitterplatz
- Br_\circ^- = Bromion auf Zwischengitterplatz
- Ag_\square^- = Silberionenlücke
- Br_\square^+ = Bromionenlücke

Damit lautet die Gleichgewichtsbedingung:



Die Zahl der als „FRENKEL-Defekte“ bezeichneten Fehlstellen ist eine Funktion der Temperatur. JOST [30] leitete für die FRENKEL-Fehlordnung eines Ionenkristalls folgende Gleichgewichtsbedingung ab:

$$n^+ n^- = N_1 N_2 e^{-\frac{W_F}{kT}} \quad (6)$$

Hierin bedeuten n^+ und n^- für das hier angeführte AgBr-Beispiel die Ag_{O}^+ - und die Ag_{I}^- -Konzentrationen, N_1 die Konzentration der durch AgG besetzten Gitterplätze, N_2 die Konzentration der durch Silberionen besetzbaren Zwischengitterplätze und W_F (1,27 eV für AgBr) die Bildungsenergie des FRENKEL-Störstellenpaares.

Das Vorhandensein der FRENKEL-Fehlordnung kann aus der temperaturabhängigen Leitfähigkeit der Ionenkristalle geschlossen werden. Ein makellos aufgebauter Ionenkristall wäre ein ausgezeichneter Isolator, da wegen der Absättigung der Elektronenhüllen kein Ladungstransport durch Elektronen und wegen der Standortfestigkeit der Kristallbausteine auch kein Ladungstransport durch Ionen erfolgen könnte.

Legt man aber an einen FRENKEL-fehlgeordneten Kristall des AgBr ein elektrisches Feld, so kann man einen elektrischen Strom beobachten, der darauf beruht, daß sowohl die Ag_{O}^+ als auch die Ag_{I}^- beweglich sind, was auch durch Diffusionsprozesse angezeigt wird [45]. Für die Beweglichkeiten u^+ und u^- der beiden Arten der FRENKEL-Störstellen gilt [35]:

$$u^\pm = w^\pm e^{-\frac{U^\pm}{kT}} \quad (7)$$

mit den temperaturunabhängigen Konstanten $w^+ = 0,5 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $w^- = 0,9 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und den zur Wanderung der Störstellen erforderlichen Aktivierungsenergien $U^+ = 0,16 \text{ eV}$ und $U^- = 0,37 \text{ eV}$ für AgBr. Die Dunkelleitfähigkeit der Ionenkristalle wird praktisch ausschließlich durch die FRENKEL-Fehlordnung bestritten.

Die Einstellung des FRENKEL-Fehlordnungsgleichgewichtes geschieht mit einer bemerkenswerten Trägheit. Die Störung des Gleichgewichtes kann durch Temperatursprünge oder durch den Photoeffekt erfolgen [35]. AgBr-Kristalle benötigen zur Einstellung des Gleichgewichtes bei Zimmertemperatur 5 bis 10 Minuten. Bei tiefen Temperaturen ($-183 \text{ }^\circ\text{C}$) wird das Gleichgewicht eingefroren.

Die Ionenleitfähigkeit durch FRENKEL-Fehlordnung liegt auch bei homöopolaren Kristallen vor, wird aber überdeckt durch Elektronenleitfähigkeit, da einerseits beim Herauslösen eines Kristallbausteins aus seinem Platz die frei werdenden Elektronen in ein unbesetztes Band geraten (Leitungselektronen) und andererseits Elektronenlücken (Defektelektronen) entstehen.

4.2.3.2. Die Schottky-Fehlordnung

Weitere Unregelmäßigkeiten können im Kristall durch den Einbau von Fremdatomen auftreten, die in einer mehr oder weniger großen Konzentration in jedem natürlichen Kristall enthalten sind.

Durch „Impfen“ von Germanium (4wertig) mit Antimon (5wertig) erhält man wegen des überschüssigen Valenzelektrons vom Antimonatom n -Leitung und entsprechend mit Indium (3wertig) wegen des fehlenden Valenzelektrons p -Leitung.

Fremdatome verursachen auch in Ionenkristallen einen geringfügigen Anteil an der elektrischen Leitfähigkeit.

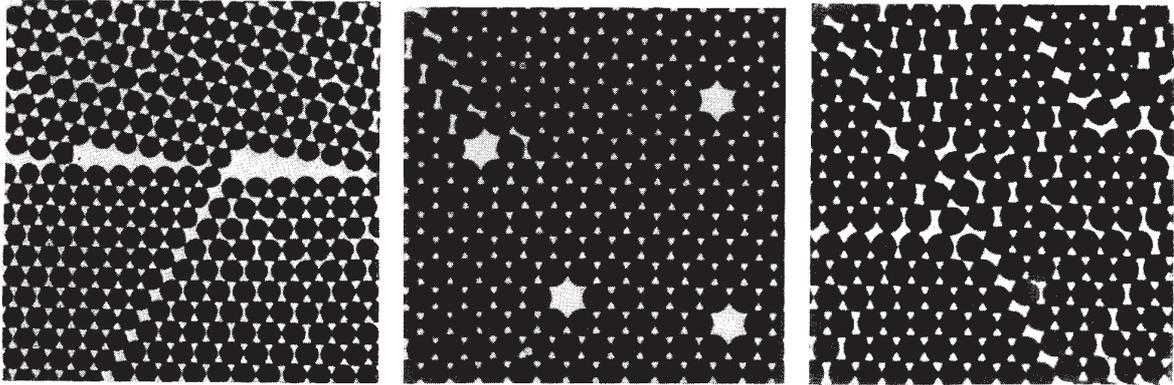


Abb. 5a

Abb. 5b

Abb. 5c

Abb. 5a Flächenhaftes Modell einer Stelle, in der in einem Kristall drei fehlerfreie Bereiche zusammenstoßen. Die beiden unteren Bereiche sind gegeneinander verschoben. Der dritte (obere) Bereich ist gegen beide gekippt.

Abb. 5b Flächenhaftes Modell eines Kristallbereiches, in dem einzelne Bausteine fehlen, so daß die Lücken den benachbarten Bausteinen Gelegenheit zum Platzwechsel bieten

Abb. 5c Flächenhaftes Modell eines Kristallbereiches, der durch fremde, größere Bausteine gestört ist

Die Fremdatome können selbst wieder einer Fehlordnung unterliegen. Befinden sie sich auf Gitterplätzen, z. B. Schwefel in Silberbromid S_G^- (eine Überschußladung), so sind sie relativ ortsfest. Wegen der häufig außerordentlich geringen Konzentration ($1 : 10^{10}$ ist schon nachweisbar) sind FRENKEL-Defekte der Fremdatome selten. Die Fremdatome können aber auch auf Zwischengitterplätzen, z. B. S_O^{--} (zwei Überschußladungen), durch das Gitter diffundieren. Dabei geraten sie leicht auf Gitterplätze und werden abgelöst durch gittereigene Atome. Die SCHOTTKY-Defekte zeichnen sich durch eine besonders hohe optische Aktivität aus. Löst man in einem KBr-Kristall K^+ -Ionen mit einer Konzentration von etwa $1 : 10^5$, so kann man bei ausreichender Dicke des Kristalls eine bläuliche Verfärbung beobachten, die auf eine Absorptionsbande bei 600 nm zurückzuführen ist. Die K^+ -Ionen haben hierbei als Partner nicht Br^- -Ionen, sondern Elektronen und bilden absorbierende Zentren, sogenannte „Farbzentren“.

Diese für den photographischen Prozeß wichtige Art der Schottky-Fehlordnung wird im Abschnitt 4.2.4 gesondert behandelt.

4.2.3.3. Die Versetzung der Netzebenen

Eine weitere Fehlordnung im Kristallaufbau kommt durch unregelmäßiges Wachstum des Kristalls zustande. Ein größerer Kristall besitzt im allgemeinen eine Substruktur. Es bilden sich sogenannte „innere Oberflächen“ aus. An den Ecken und Kanten der Substruktur treten Raumladungsstörungen auf, die das umgebende Gitter elektrostatisch beeinflussen.

4.2.4 Die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle

Alkalihalogenid-Einkristalle eignen sich in hervorragender Weise als Modellsubstanz für den Vorgang der Lichtabsorption und der Entstehung des latenten Bildes in Silberhalogeniden, weil sie eine sehr reine Ionenbindung aufweisen, die durch keinen homöopolaren Anteil wie bei den Silberhalogeniden gestört ist, und so die Primärvorgänge leichter zu beobachten gestatten. Bringt man einen KBr-Einkristall in eine Kaliumdampfatosphäre von 500 °C, so diffundieren K-Atome in den Kristall ein, wobei er sich blau färbt. Die Blaufärbung ist allerdings erst bei ausreichender Schichtdicke erkennbar. An dünnen Photoschichten ist die Verfärbung schwer nachzuweisen.

Die hierbei auftretende Absorptionsbande bei 600 nm, deren Träger die Farbzentren (F-Zentren) sind, wurde ursprünglich dem atomar verteilten Kalium zugeschrieben. Die Blaufärbung des KBr-Kristalls tritt auch bei Einstrahlung mit noch kürzerwelligem Licht als 200 nm auf. Etwas schwierig ist es, die Frage zu beantworten, wo die K-Atome im Gitter untergebracht seien. Auf Zwischengitterplätzen besitzen sie nur eine relativ geringe mittlere Verweilzeit. Man nimmt heute an, daß die F-Zentren nicht mit neutralen Kaliumatomen zu identifizieren seien, da deren Eigenabsorption bei 768 nm liegt, sondern daß das Kaliumatom ionisiert und wie die übrigen Bausteine des Gitters eingelagert sei, und daß das Elektron eine Bromlücke besetze nach der Beziehung



in der es den sechs benachbarten K^{+} -Ionen gleichzeitig zugehört. Doch soll die Möglichkeit der Absorption von neutralen Atomen an Gitterversetzungen nicht ausgeschlossen sein.

Photochemische Reaktionen kann man nicht in zusatz- und fehlerfreien Kristallen beobachten. Aber auch in realen (d. h. fehlgeordneten) Kristallen bringt eine durch ein Lichtquant hervorgerufene Veränderung wenig Nutzen, wenn sie reversibel ist. Von Interesse für das hier zu behandelnde Problem sind aber nur bleibende Veränderungen, d. h. die photochemischen Reaktionsprodukte müssen stabilisiert werden. Dies wird schon zu einem gewissen Grade erreicht durch unbeabsichtigte Gitterfehler, mechanische Verformung oder Abschrecken der Kristalle nach Erhitzung. Durch bewußten Einbau gitterfremder Bausteine kann man leicht reproduzierbar Reaktionsprodukte in großer Anzahl dichte erhalten. Hierdurch wird der photochemische Wirkungsgrad stark erhöht; die Kristalle werden gegen Lichteinwirkung empfindlicher gemacht (Sensibilisierung).

Bereits durch die Farbzentren wird der Kristall sensibilisiert. Belichtet man einen mit F-Zentren verfärbten Kristall mit der F-Bande (Absorptionsbande der F-Zentren), so werden die F-Zentren abgebaut, und es entsteht eine breitere Bande, die F' -Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 8 nm. Die F' -Zentren, bei denen sich nach der Beziehung



zwei Elektronen in einer Bromlücke befinden, sind sehr stabile photochemische Reaktionsprodukte.

Strahlt man nun wieder Licht der F' -Bande ein, so wird der Ausgangszustand wieder hergestellt.

Die Wärmebewegung des Gitters fördert die Bildung von F' -Zentren aus den F -Zentren und behindert die umgekehrte Reaktion. Der Höchstwert der Quantenausbeute ist in beiden Fällen 2. Das läßt sich folgendermaßen erklären: Durch die Absorption eines Lichtquants wird ein Elektron aus der Br-Lücke des F -Zentrums hinausgeworfen und irrt als Leitfähigkeitselektron im Gitter umher, bis es von einem anderen F -Zentrum eingefangen wird, das dann als solches verschwindet und zu einem F' -Zentrum wird. Bei der Bildung eines F' -Zentrums durch ein Lichtquant verschwinden also zwei F -Zentren. Für die Rückbildung der F' -Zentren zu den F -Zentren durch Einstrahlung mit der F' -Bande gilt das Umgekehrte: Durch das Lichtquant wird aus dem F' -Zentrum ein Elektron befreit; es entsteht wieder ein F -Zentrum. Gerät das Elektron wieder in eine Br-Lücke, so entsteht auch dort wieder ein F -Zentrum.

Außer dem optischen Nachweis der F - und F' -Zentren ist auch ein elektrischer möglich. Die frei beweglichen Elektronen machen sich durch einen Strom bemerkbar, der (bei Zimmertemperatur) sofort nach Belichtung des Kristalls mit der F -Bande einsetzt, während der Belichtung konstant bleibt und nach Aufhören der Belichtung abreißt. Strahlt man sodann mit der F' -Bande ein, so setzt der Strom erneut ein, klingt aber ab, da die Rückkehr der Elektronen aus der F' - in die F -Bindung auf dem Wege der trägen thermischen Elektronendiffusion erfolgt (Abb. 6). Dieser Vorgang ist stark temperaturabhängig. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes kann man beobachten, wie die blaue Wolke der F -Zentren mit scharfer Begrenzung abwandert [1].

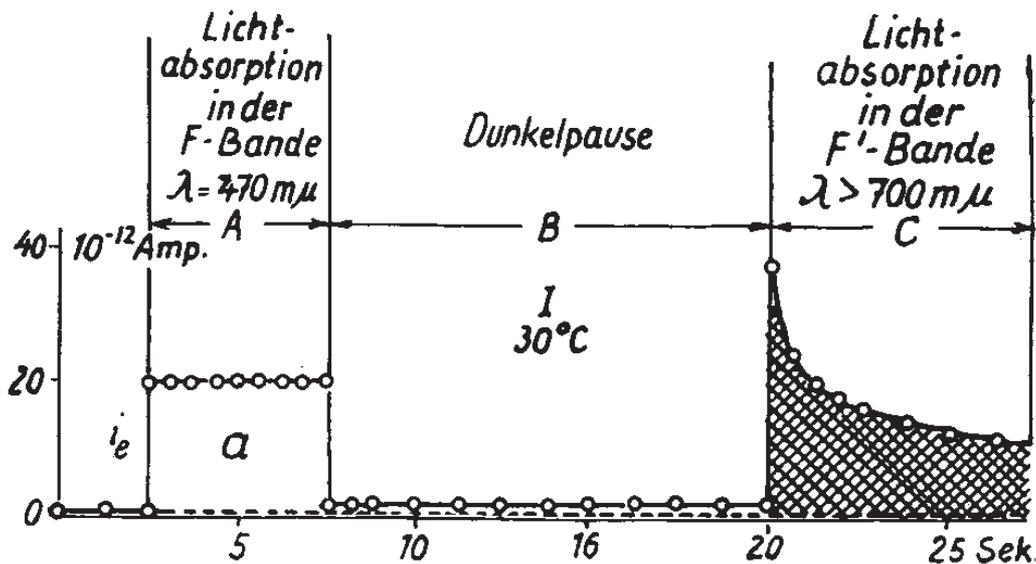


Abb. 6 Veränderung der Leitfähigkeit des Kristalls bei Lichteinstrahlung in der F -Bande, einer Dunkelpause und in der F' -Bande

Sehr wirksam kann man die F -Zentren durch Sensibilisierung des KBr -Kristalls mit H^- -Ionen erzeugen, die sich an die Stelle von Br^- -Ionen setzen. Man setzt den erhitzten Kristall unter hohem Druck einer Wasserstoffatmosphäre aus. Der so behandelte Kristall hat mit $\lambda < 280 \text{ nm}$ eine dem H^- -Ion zukommende Eigenabsorption. Durch Bestrahlung des Kristalls mit Licht dieses Wellenlängenbereiches entstehen beim Elektronenübergang vom H^- -Ion zu einer Br -Lücke ein F -Zentrum und ein neutrales H -Atom, das wegen seiner Kleinheit schnell durch thermische Diffusion auf innere Oberflächen des Kristalls gelangen kann, und der Kristall färbt sich blau.

Bei einem großen Gehalt an F-Zentren tritt eine Übersättigung ein. Die überschüssigen Kationen vereinigen sich zu kleinen Kriställchen mit metallischer Bindung, die kolloidal im Kristall bevorzugt auf inneren Oberflächen verteilt sind. Es tritt eine neue Bande auf, die Kolloidbande, die längerwellig als die F-Bande ist.

4.3 Die Anwendung der Ergebnisse der Kristallphysik auf den photographischen Primärprozeß

Die Alkalihalogenide zeigen die Eigenschaften der Ionenkristalle in sehr reiner Form. Demgegenüber weisen die Silberhalogenide neben vielen Gemeinsamkeiten bemerkenswerte Unterschiede auf, so daß man sich vor einer buchstabengetreuen Übertragung der Ergebnisse hüten muß. Gemeinsam ist zunächst das prinzipielle chemische Verhalten bei dieser Bindungsart. Sowohl die Alkalimetalle als auch das Silber besitzen ein Valenzelektron auf der äußeren Schale, wodurch die Affinität zu den Halogenen, denen auf der äußeren Schale ein Elektron zur Absättigung fehlt, sehr groß ist. Auch das kubische Kristallgitter ist beiden Halogenidarten gemein.

Die Silberhalogenide bauen allerdings Ionenkristalle auf mit starkem homöopolaren Einschlag. Im Abschnitt 4.2.2. wurde erwähnt, daß die Grenzen zwischen den einzelnen Kristallarten fließend sind. Der Zusammenhalt des Silberhalogenidmoleküls ist also nicht nur durch die Coulombkräfte der äußeren Hülle gegeben, sondern auch durch die Austauschkräfte, die sich aus der teilweisen Überlappung der Elektronenhüllen ergeben. So ist es zu verstehen, daß der Silberhalogenidkristall – im Gegensatz zum Alkalihalogenidkristall, dessen Photostrom an das Vorhandensein von Farbzentren gebunden ist – eine erhebliche lichtelektrische Leitfähigkeit aufweist, die bei tiefen Temperaturen, bei denen die FRENKEL-Fehlordnung „eingefroren“ ist, allein auftritt.

Silberhalogenide besitzen schon bei Zimmertemperatur eine hohe elektrolytische Leitfähigkeit, die wegen der verschiedenen Atomvolumina des Silbers und des Broms fast ausschließlich von den FRENKEL-fehlgeordneten Ionen des Silberteiligitters getragen wird [39]. Zusatz- und fehlerfreie Silberhalogenidkristalle sind ebenso unempfindlich gegen Licht wie reine KBr-Kristalle. Um die durch Photonen im AgBr-Kristall gebildeten Farbzentren vor der Rückbildung zu bewahren, stabilisiert man sie durch gitterfremde Zusätze, insbesondere Schwefelverbindungen des Silbers.

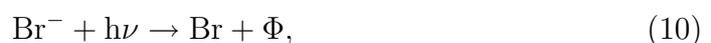
4.3.1 Die Theorie von Gurney und Mott [15]

Diese Theorie gründet sich auf eine Annahme von POHL [48], daß wegen der großen Beweglichkeit der Ag-Ionen, die sich in der elektrolytischen Leitfähigkeit zu erkennen gibt, das Stadium der F-Zentren übersprungen wird und gleich kolloidale Silberteilchen entstehen.

GURNEY und MOTT teilen den photographischen Elementarprozeß in zwei Stufen ein:

1. *Elektronenprozeß*

Durch Absorption eines Lichtquants wird von einem Br-Ion ein Elektron abgelöst nach der Beziehung



das als Leitfähigkeitselektron mit einer von der Temperatur abhängigen Beweglichkeit durch das Gitter diffundiert.

Die Elektronen können an bestimmten Stellen des Kristalls, den sogenannten „Fallen“, unter Mitteilung ihrer negativen Ladung eingefangen werden.

2. Ionenprozeß

Die durch die Elektronen negativ geladenen „Fallen“ ziehen Silberionen an und entladen sich unter Bildung von Silber.

Als „Fallen“ kommen kleine Silber- und Ag_2S -Teilchen in Betracht, die bei der Reifung entstehen, aber für die photochemische Entwicklung noch zu klein sind. Die Stabilität des durch das Elektron negativ aufgeladenen Silberteilchens ist gegeben durch die große Ablösearbeit des Elektrons aus dem Metallverband (4,8 eV), die beim Einfangen frei wird. Ein Wachstumsmechanismus ist so gegeben.

Die Theorie erklärt viele experimentelle Befunde, z. B. die erhöhte Leitfähigkeit des AgBr bei Belichtung, die Bedeutung der eingebauten Fremdstoffe, die elektrolytische Beweglichkeit der Silberionen, die Abnahme der photographischen Wirksamkeit bei tiefen Temperaturen und die Tatsache, daß die Silberabscheidung an wenigen Punkten des Kristalls erfolgt, die nicht mit den Stellen der Lichtabsorption identisch sind.

Gegen die GURNEY-MOTTsche Theorie erheben sich jedoch folgende Bedenken:

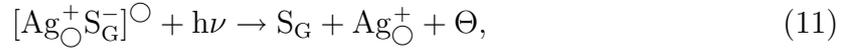
1. Die Beweglichkeit der Defektelektronen (Bromatome) ist nicht so gering, wie GURNEY und MOTT angenommen hatten, sondern sie liegt in der Größenordnung der Beweglichkeit der Elektronen. Damit wäre die Möglichkeit einer raschen Wiedervereinigung gegeben.
2. Im Innern des Kristalls ist eine Silberausscheidung aus Raumgründen nicht möglich. Die für den Wachstumsmechanismus erforderlichen Ag- oder Ag_2S -Aggregate müßten, wenn sie als Metall wirken sollen, aus mehreren Elementarzellen, also etwa 20 Atomen, bestehen, was zu großen Verspannungen im Kristall führen würde, besonders bei der Bildung von Innenkeimen.
3. Die wichtige Rolle des Schwefels ist nicht berücksichtigt.

4.3.2 Die Theorien von Stasiw, Teltow und Mitchell [12]

Der verhältnismäßig großen Beweglichkeit der Br-Ionen im AgBr-Gitter Rechnung tragend, forderte Mitchell die Existenz von Bromionenlücken Br_{\square}^+ . Diese Art der SCHOTTKY-Fehlordnung, die nach STASIW optisch nachweisbar ist [12], ist aber gering gegenüber der FRENKEL-Fehlordnung. Die Bromionenleerstellen können ein Elektron einfangen und so Farbzentren bilden, die weitere Bromionenlücken anziehen. Die dabei entstehenden Aggregate von F-Zentren sind Anziehungspunkte für Silberionen, die sich an ihnen entladen und Silberaggregate im Innern des Kristalls bilden, womit die Existenz von Innenkeimen erklärt wird. Eine etwas ausführlichere Darstellung der Theorie berücksichtigt den Schwefel. Durch die Anwesenheit des Schwefels wird der Absorptionsbereich des AgBr, der bei 500 nm aufhört, auf 650 nm erweitert.

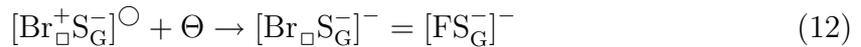
Als Elektronenspender kommen weniger – wie bei GURNEY und MOTT – die Bromionen, sondern atomdispers verteilte Störstellen in Betracht, wie z. B. die durch Reifung entstehenden Assoziate $[\text{Ag}_\text{O}^+\text{S}_\text{G}^-]^\circ$ und $[\text{Br}_\square^+\text{S}_\text{G}^-]^\circ$.

Die Quantenabsorption verläuft dann nach der Beziehung (11), indem primär ein Elektron vom S^{--} -Ion abgelöst wird,



oder nach Gl. (10), da der GURNEY-MOTTsche Mechanismus nicht ganz auszuschließen ist.

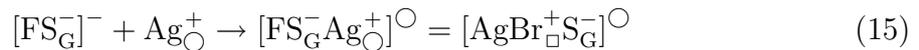
Das Einfangen des Elektrons geschieht nach Gl. (12)



durch die Bromionenlücken, welche negativ geladene Komplexe bilden, die weitere Br_\square^+ -Lücken nach Gl. (13) und (14)



bzw. Ag_O^+ -Ionen nach Gl. (15)



anziehen und dadurch neutralisiert werden.

Das so entstandene Aggregat kann wieder wie nach Gl. (12) weitere Elektronen einfangen, und das Wachsen des Aggregats auf Kosten der Umgebung wird fortgesetzt.

In neuerer Zeit kam Mitchell durch Untersuchungen über die Photochemie von Silberbromidkristallen zu dem Schluß, als Sitz des latenten Bildes innere und äußere Oberflächen des Kristalls anzunehmen.

Tempert man einen aus der Schmelze gewonnenen Silberbromid-Einkristall bei etwa 300°C, so kann man unter dem Mikroskop eine durch Photolyse sichtbar gewordene Substruktur beobachten. Die Silberabscheidung erfolgt bei starker Belichtung offenbar nur entlang den Begrenzungsflächen der Subkristalle.

Die Entwicklung eines derartigen, nur kurzzeitig belichteten Kristalls ist erst nach Weglösen der Oberflächenschicht möglich. Es entsteht also ein Innenbild an den inneren Oberflächen. Ein Innenbild wird nicht mehr erzeugt, wenn man den Kristall mit Bromionen behandelt, da durch diese der Kristallbau verbessert wird, d. h. die Subkristalle zusammenwachsen.

Von MITCHELL wurden weiterhin Versuche durchgeführt zur Sensibilisierung des Silberbromid-Einkristalls durch Aufdampfen von Silber, Gold und verschiedenen Sulfiden. Es wurde gefunden, daß der Kristall in einem Bereich von 0,1 bis 1 molekularer Oberflächenbedeckung bereits ohne Belichtung entwickelbar wird. Beim Aufdampfen entstehen Metallkonglomerate mit statistischen Größenschwankungen. Durch die Versuche von MITCHELL wurde erwiesen, daß diese Teilchen erst von einer bestimmten Größe an als Entwicklungskeime wirken.

Bedampft man den Kristall mit einer submolekularen, noch nicht schleiernden Sensibilisatorschicht, so kommt es bei der Belichtung zur Ausbildung eines latenten Oberflächenbildes, das durch fortgesetzte Belichtung ins Innere des Kristalls verlegt werden kann, wobei die Sensibilisatorschicht abgebaut wird (Solarisationseffekt) [28, 60]. Man schließt hieraus, daß der Sensibilisator nicht, wie GURNEY und MOTT angenommen hatten, als Elektronenfalle wirkt, sondern umgekehrt als Defektelektronenfänger und Bromakzeptor.

Die der Bromakzeptorwirkung des Sensibilisators zugrundeliegenden chemischen Reaktionen wurden von BURROW und MITCHELL [5] an der Einwirkung von Brom auf dünne Gold-, Silber- und Silbersulfidschichten unter niedrigem Druck untersucht. Es ergab sich, daß das Silbersulfid vor den reinen Metallen Gold und Silber als Bromakzeptor bevorzugt ist.

Die Entstehung des latenten Bildes wird von MITCHELL folgendermaßen erklärt: Das Lichtquant wird im Innern der Subkristalle im allgemeinen durch ein Bromion absorbiert, energieärmere Strahlung dagegen vorwiegend von Sensibilisatormolekülen an der Kristalloberfläche. Die dabei entstehenden Elektronen und Bromatome sind beide im Kristall sehr beweglich. Die Wahrscheinlichkeit der Rekombination wird um so geringer, je mehr Sensibilisator als Bromakzeptor im Kristall enthalten ist.

Im nicht sensibilisierten Kristall findet eine Ionenwanderung zu den energetisch niedrig gelegenen Punkten an Oberflächen der Subkristalle statt. Ein Bromion an einer Kante ist nicht von 6 Silberionen umgeben und besitzt daher eine negative Überschußladung, die Anziehungspunkt für die im Gitter positiv erscheinenden Bromatome (Defektelektronen) ist, wodurch an dieser Stelle eine positive Raumladung auftritt. Diese wiederum zieht Elektronen an, die sich an Silberionen anlagern. Die auf diese Weise abermals negativ gewordene Raumladung wird durch Zuwandern von Silberionen ausgeglichen, die mit den Elektronen zusammen Silberatome bilden, welche dann an den Kristalloberflächen konglomerieren.

Als Beweis für die Ionenwanderung wurde von MITCHELL ein eindrucksvolles Experiment durchgeführt. Er belichtete den Silberbromidkristall durch einen Spalt, der aus zwei ihn bedeckenden Elektroden bestand, und konnte zeigen, daß das latente Bild nur an der Anode entsteht.

Der Sensibilisator erfüllt die dreifache Aufgabe

1. des Elektronenspenders durch Lichtabsorption,
2. des Bromakzeptors zur Herabsetzung der Rekombinationswahrscheinlichkeit und
3. des Initiators zur Ausbildung eines Oberflächenbildes.

In Kristallen mit Substruktur ist das Innenbild als Oberflächenbild auf inneren Oberflächen zu betrachten. Infolge der Entstehung des latenten Bildes an inneren Versetzungen des Kristalls ergibt sich bei hochempfindlichen Photoschichten eine Verbreiterung der Beugungsringe bei der Röntgenspektrographie (vgl. 4.1.4). Durch den Raumbedarf des Innenbildes wird auch die in 4.1.4 erwähnte Gitteraufweitung erklärt. Mit Hilfe seiner Theorie erklärt MITCHELL eine Reihe photographischer Effekte, z. B. den Solarisationseffekt, der bei fortgesetzter Belichtung auf einen Verbrauch des Sensibilisators an der Oberfläche und der Auflösung des dort entstandenen latenten Bildes

durch die nach außen wandernden Bromatome und der Verlagerung des Latentsilbers ins Kristallinnere beruhen solle [28, 31].

Auf die Deutung der einzelnen Effekte wird in dieser Arbeit nicht eingegangen. Eine ausführliche Darstellung dieses Gegenstandes soll in einer späteren Arbeit des Verfassers⁵ enthalten sein. Aus dem hier dargelegten ist ersichtlich, daß es noch nicht gelungen ist, alle Punkte des photographischen Elementarprozesses experimentell zu belegen, so daß vorläufig diese Lücken noch durch die Theorie ausgefüllt werden müssen. Dennoch scheint nach den neueren Forschungen in diese verwickelten Vorgänge mehr Licht gekommen zu sein.

5 Die photographische Entwicklung

Unter der „Entwicklung“ versteht man die Hervorrufung einer sichtbaren Schwärzung in der belichteten Photoschicht durch die Einwirkung einer Entwicklersubstanz. Die geringfügigen Veränderungen, die bei der Belichtung des Silberbromids auftreten und die pro Korn etwa 10 bis 100 Atome betreffen, werden durch die Entwicklung, die das ganze Korn erfaßt, 1 bis 100millionenfach verstärkt.

Jede Verstärkerwirkung beruht auf der Ausnutzung einer Sekundärenergie, die durch eine geringe Primärenergie gesteuert wird. Zur völligen Reduktion des Silberbromids durch die Primärenergie der Belichtung (Photolyse) ist eine sehr große Energiemenge nötig. Von DAGUERRE wurde 1835 erkannt, daß der größte Teil der Energie für die Umwandlung des Silbersalzes in Silber einer anderen (chemischen) Quelle entnommen werden kann und daß dieser Umwandlungsvorgang durch die Belichtung nur eingeleitet wird.

Da es die Aufgabe dieses Aufsatzes ist, ein möglichst geschlossenes Bild des photographischen Prozesses aus der Sicht der Physik zu entwerfen, soll auf die Photochemie der Entwicklung hier nicht eingegangen werden, um nicht den Rahmen dieser Arbeit zu sprengen. In dieser Hinsicht sei auf die Spezialliteratur verwiesen [46].

5.1 Die beiden Theorien der Entwicklung

Es ist sichergestellt, daß die Grundreaktionen der Entwicklung folgendermaßen zu formulieren sind:



und



Es bestehen allerdings noch verschiedene Auffassungen über die Ausbildung von metallischem Silber einerseits und von sekundären Oxydationsprodukten aus dem Entwickler andererseits. Einig ist man sich darüber, daß es sich bei der Entwicklung um ein kinetisches Problem handelt, eine Vorstellung, die in der Theorie von VOLMER [58] entwickelt wurde. In diesem Sinne stellen die beiden im folgenden zu behandelnden Theorien keinen völligen Gegensatz dar und spiegeln sicher beide das wirkliche Geschehen zu einem gewissen Grade richtig wider.

⁵Belichtungsmatrix

1. Die *Theorie der heterogenen Katalyse* wurde von VOLMER [58] 1921 zuerst ausgesprochen und erfuhr ihren Ausbau durch JAMES [24, 26] um 1940. Hiernach findet die Reaktion zwischen dem Silberbromidkorn und dem Entwicklermolekül an der Grenzfläche zwischen beiden statt. Die Reduktion der Silberionen des Kornes wird durch Entwicklungskeime an der Kornoberfläche katalysiert. Das reduzierte Silber, das sich an die Entwicklungskeime anlagert, verstärkt durch die Vergrößerung derselben die katalytische Wirkung und beschleunigt den Prozeß.

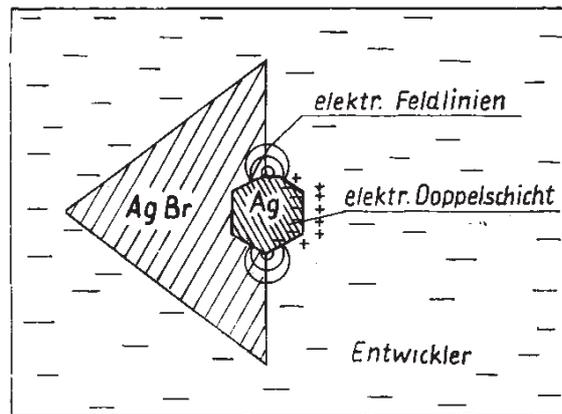


Abb. 7 Schematische Darstellung des Entwicklungsvorganges

2. Die *Silber-Elektroden-Theorie*, die auf GURNEY und MOTT [15] zurückgeht und eine Ergänzung der GURNEY-MOTTschen Theorie des photographischen Primärprozesses ist, legt die elektrostatischen Verhältnisse der Ionen in Lösungsphase zugrunde (Abb. 7). Danach gibt ein Entwicklerion bei der Berührung mit einem Entwicklungskeim ein Elektron an diesen ab und lädt ihn negativ auf. Der Keim wird somit Anziehungspunkt für Ag^{\pm} -Ionen, die ihn wieder entladen. Das metallische Silber wird an der Innenseite der Keime abgeschieden und wächst häufig in Form von Fäden [35] aus den Ätzgruben in den Kristallen heraus (Abb. 8).

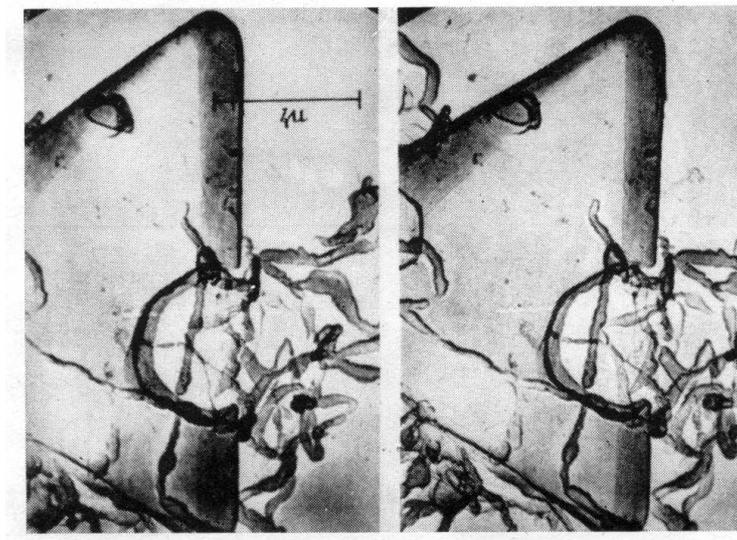


Abb. 8 Stereobild der Ätzgruben am Silberbromidkristall und der herauswachsenden Silberfäden

MEES [41], FRIESER [11] und JÄNICKE [23] fassen das System Kristall-Keim-Entwickler als ein kurzgeschlossenes galvanisches Element auf, wobei der Teil des Kristalls, der mit der Lösung in Kontakt steht, als Anode auftritt und die Elektronen aus dem Entwickler aufnimmt, während der mit dem Kristall in Berührung stehende Teil des Keims die Kathode darstellt, die den Austausch von Elektronen gegen Silberionen aus dem Kristall besorgt. Durch die Abwanderung von Silberionen aus dem Gitter und die damit verbundene Destruktion des Gitters werden ständig neue Zwischengitterionen gebildet, und der Leitungsmechanismus bleibt erhalten, bis der ganze Kristall in Silber umgewandelt ist.

Eine starke Stütze findet diese Theorie in Untersuchungen von KLEIN und MATEJEC [35] über die Fehlstellenwanderung in Silberhalogenidkristallen.

Bringt man auf einen auf Wasser schwimmenden AgBr-Einkristall einen Tropfen Entwicklerflüssigkeit, so erfolgt die Reduktion an der Berührungsfläche Kristall/Entwickler (Abb. 9), und an der Unterseite des Kristalls, die mit dem Wasser in Berührung steht, entstehen in einem Bereich, der etwas größer als die Benetzungsfläche des Entwicklertropfens ist, Ätzgruben, die in der elektronenmikroskopischen Stereoaufnahme Abb. 10 [35] gezeigt sind.

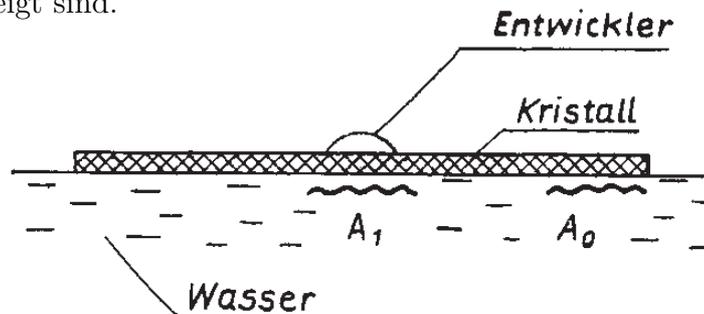


Abb. 9 Modellversuch - Entwicklung einer kleinen Zone auf der Mitte der oberen Fläche von sehr dünnen AgBr-Kristallen (Dicke 5 bis 10 μm , Flächenausdehnung 3-3 cm), während der Kristall mit seiner unteren Kristallfläche auf Wasser schwimmt. A₀ und A₁ bezeichnen die Stellen, von denen je ein Oberflächenabdruck im Elektronenmikroskop untersucht wurde.

Offenbar diffundieren die Halogenionen hinweg in das Wasser, während die Silberionen zum Reduktionsort durch den Kristall wandern. Erhärtet wird diese Vermutung durch folgenden Versuch: Legt man ein elektrisches Feld an den Silberbromid-Einkristall mit Hilfe von Platinelektroden und Wasser als Elektrolyt, so kann man Silberabscheidung an der Katode und Ätzgruben an der der Anode zugewandten Seite des Kristalls beobachten.

So ist es dann auch verständlich, daß am Silberbromidkristall der photographischen Emulsion bei der Entwicklung die Silberabscheidung nicht mit dem Ort der Anätzung des Kristalls zusammenzufallen braucht (Abb. 11) [35].

Nach WEBB [46] ist das Silberbromidkorn von einer Doppelschicht Br⁻-Ionen und K⁺-Ionen umgeben, die auf Grund der Herstellung der Emulsion in jeder Photoschicht vorhanden sind und die das unbelichtete Silberbromidkorn wirksam vor dem Zugriff des Entwicklers schützen. An den Stellen, wo durch die Belichtung Keime entstanden sind, ist die Doppelschicht unterbrochen und damit der Weg für die Reduktion frei (Abb. 11).

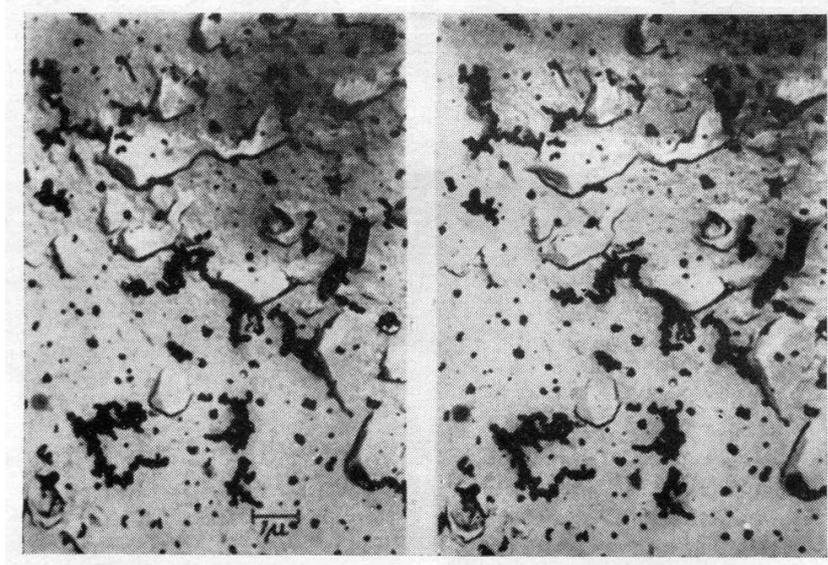


Abb. 10 Stereobild der Ätzgruben am Silberbromidkristall in der Aufsicht auf die Kristalloberfläche

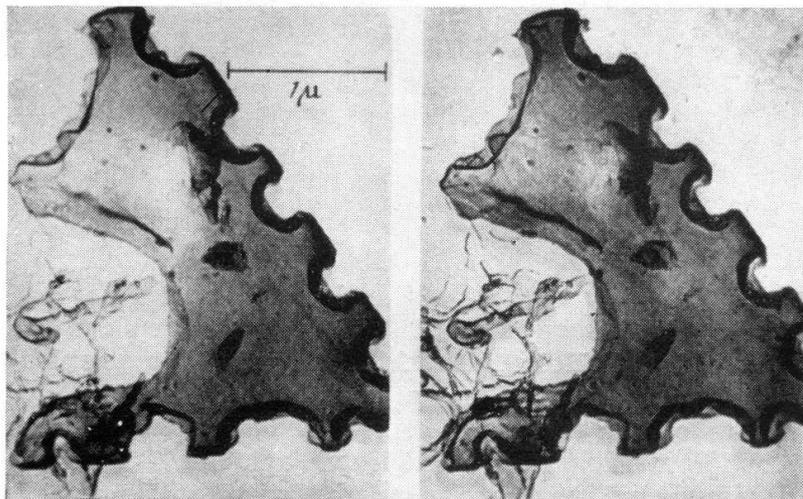


Abb. 11 Stereobild der Ätzgruben am Silberbromidkristall mit Durchgriff des Entwicklers durch die schützende Ionen-Doppelschicht an mehreren Stellen

5.2 Die beiden Arten der Entwicklung

5.2.1 Die physikalische Entwicklung

Bei der physikalischen Entwicklung erfolgt die Reduktion von Silberionen zu Silber an der Grenzfläche Keim/Silberionenlösung, wobei die Silberionen ausschließlich aus der Lösung geliefert und dafür Elektronen aufgenommen werden. Es ist dabei gleichgültig, ob die Silberionen dem Entwickler entstammen und nach dem Fixieren entwickelt wird, oder ob durch Lösungsmittel (Komplexbildner, wie z. B. Sulfit) zunächst das Silberhalogenid gelöst und danach die Silberionen an den Keimen niedergeschlagen werden. Die durch die Reduktion geringer werdende Konzentration an Silberionen in der Lösung wird ausgeglichen durch Nachdissoziation des löslichen Silbersalzkomplexes.

Bei dieser Art der Entwicklung ist der Keim vom Silberhalogenidkristall getrennt. Allein die Keime sind für die Silberausscheidung maßgeblich. Das Silber lagert sich auf der gesamten Oberfläche des Keims gleichmäßig ab. Es entstehen kompakte Silberkristalle ohne Vorzugsrichtung (Abb. 12) [32].

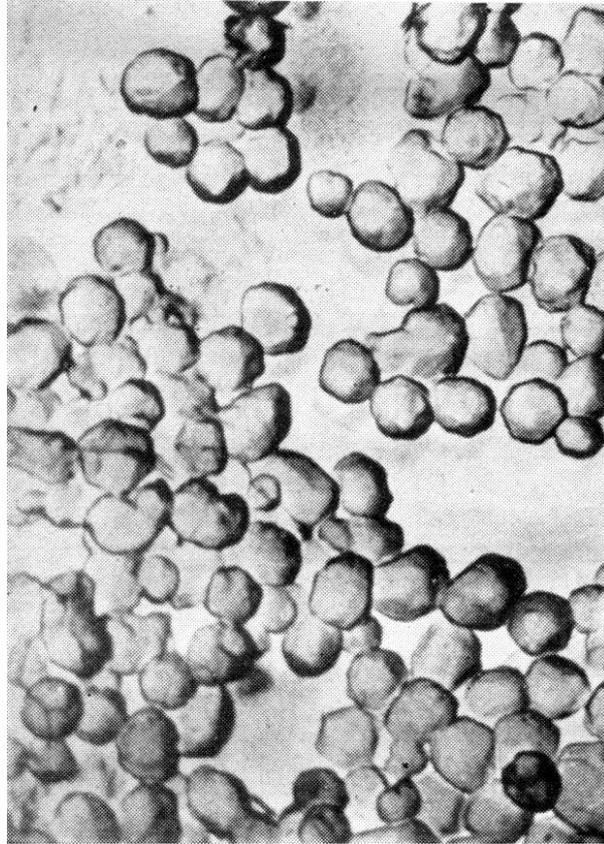


Abb. 12 Kohlenabdruck von entwickeltem Silber, vor der Kohleumhüllung fixiert.
Einfluß der Entwicklungszeit auf die Größe physikalisch entwickelter Silberteilchen.
Mit steigender Entwicklungszeit wächst die Größe der entwickelten Silberkörnchen.

Die Größe der entstehenden Silberaggregate wächst mit der Zeit der Silberablagerung, die Zahl der Aggregate dagegen nicht. Somit ist es möglich, durch physikalische Entwicklung die Zahl der Belichtungskeime zu ermitteln (vgl. 4.1.1). Die Schwärzung ist hierbei nicht von der Menge des ursprünglich in der Emulsion vorhanden gewesenen Silberbromids abhängig.

5.2.2 Die chemische Entwicklung

Bei der chemischen Entwicklung erfolgt die Reduktion der Silberionen an der Grenzfläche Entwicklungskeim/Silberhalogenidkristall, wobei die Silberionen aus dem Kristall geliefert werden. Die Silberionen können der unmittelbaren Nähe des Keims entstammen, können aber auch über weite Strecken des Kristalls wandern [35]. Da nur an der Berührungsfläche Keim/Kristall Silber abgeschieden wird, gibt es eine bevorzugte Wachstumsrichtung; es entstehen Silberfäden, die sich zu knäuelartigen Gebilden verschlingen (Abb. 13).

Das Herauswachsen von „Protuberanzen“ aus dem Silberbromidkorn bei der Entwicklung hatten schon KOCH und DU FREI 1916 beobachtet und photographiert [36].

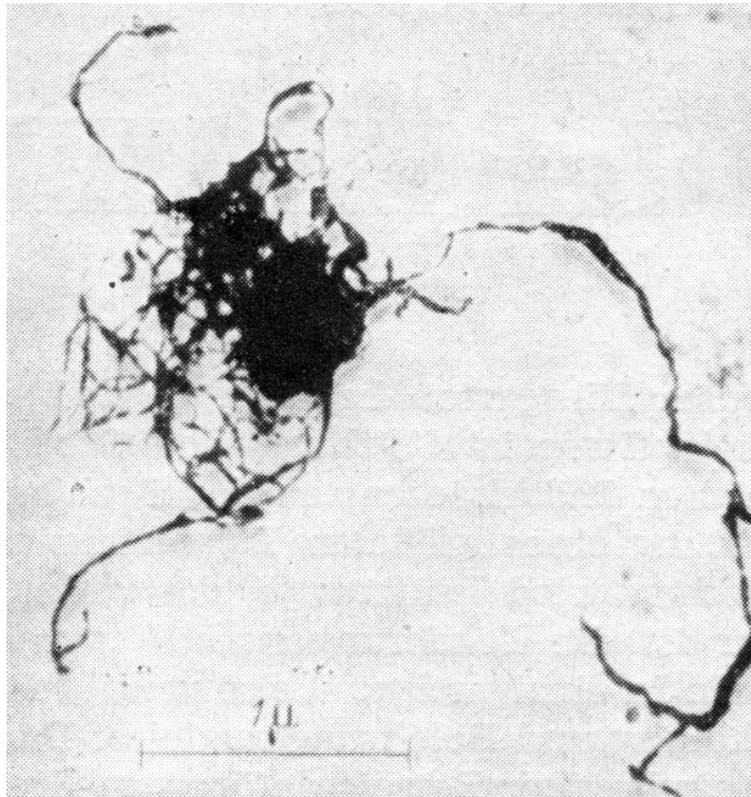


Abb. 13 Silberfäden, aus einem belichteten AgBr-Korn durch Entwicklung entstanden.
Elektronenmikroskopische Aufnahme
(H. Tabor and the Kodak Research Laboratories, Harrow)

Die beiden Entwicklungsarten sind als Extremfälle zu betrachten, zwischen denen die Grenze fließend ist. Im allgemeinen treten beide Arten gleichzeitig auf, selbst bei den chemischen Entwicklern, da durch den Entwickler stets etwas Silbersalz gelöst wird, das sich dann woanders, z. B. an schon vorhandenen Silberkomplexen, metallisch niederschlagen kann. Eine Bedeutung für die Feinkornentwicklungstechnik hat die halbphysikalische Entwicklung, bei der der Entwickler zwar kein Silbersalz, dagegen aber ein Silberbromidlösungsmittel enthält.

Durch die physikalische Entwicklung erhält man sehr feine Silberkörner, aber wegen der starken Konzentration des gebildeten Silbers auf einzelne Punkte eine geringere Schwärzung als durch die chemische Entwicklung, bei der sich das Silber über eine größere Fläche verteilt.

Über die Form des entwickelten Silbers wurden von KLEIN eingehende Untersuchungen durchgeführt, die durch sehr gute elektronenmikroskopische Stereobilder belegt werden [32]. KLEIN fand, daß die Form des bei der Entwicklung entstehenden Einzelaggregats aus Silber nur eine Funktion des Mengenverhältnisses von chemisch zu physikalisch entwickeltem Silber ist.

Hierbei sind auch noch die Entwicklerkonzentration und die Entwicklungsgeschwindigkeit (Rapidität) von Bedeutung. Ist nämlich bei gemischten Entwicklern die Geschwindigkeit der chemischen Entwicklung größer als die Auflösungsgeschwindigkeit des Silberhalogenids und damit der physikalischen Entwicklung, so entstehen vorwiegend fadenförmige Gebilde, umgekehrt dagegen kompakte Silberklümpchen ohne Vorzugsrichtung.

5.3 Die Kinetik der Entwicklung

Die Kinetik der Entwicklung wird entscheidend bestimmt durch das Reduktions-Oxydations-Potential (Redox-Potential) des Entwicklers.

Nach der verallgemeinerten Begriffsbildung wird bei der Oxydation die positive Ladung erhöht bzw. die negative verringert und entsprechend umgekehrt bei der Reduktion. Aus der Messung der elektrischen Ladung des reduzierten Silberions und des reduzierenden Entwicklerions kann man Rückschlüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften des Entwicklers ziehen.

Für den physikalischen Entwickler ist das Potential von Silber in Kontakt mit der Lösungsphase (E_L) und für den chemischen Entwickler das Potential von Silber in Kontakt mit dem Silberhalogenidkristall (E_K) von Bedeutung. E_L und E_K sind voneinander verschieden, und zwar muß bei der physikalischen Entwicklung das Redox-Potential negativer oder höchstens gleich E_L und bei der chemischen Entwicklung negativer oder höchstens gleich E_K sein.

Aufschlußreiche Messungen der Redox-Potentiale wurden von MATEJEC [39] durchgeführt. Dabei wurden die elektrochemischen Gleichgewichtspotentiale von Silber in Kontakt mit wäßriger Silberhalogenidlösung (E_L) und von Silber mit einem in die Lösung eintauchenden Silberhalogenid/Einkristall (E_K) gemessen und deren Abhängigkeit von der Silberkonzentration der Lösung und der Veränderung durch Halogenzusatz und durch Belichten untersucht. Es wurde gefunden, daß bei AgBr E_K um (140 ± 40) mV negativer ist als E_L .

E_L stellt sich nach dem Löslichkeitsverhältnis der Silberionen ein.

Für das Silberpotential gilt nach der osmotischen Theorie für galvanische Elemente [46] nach NERNST:

$$E_{\text{Ag}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]} \quad (18)$$

Hierin ist: E_0 : Potentialunterschied einer Elektrode mit dem Gemisch

$\frac{\text{[reduzierte Form]}}{\text{[oxydierte Form]}}$ gegen die Normalwasserstoff-Elektrode

n : Anzahl der Elektronen, um die sich beide Formen unterscheiden

F : Faradaysche Konstante

R : universelle Gaskonstante

T : absolute Temperatur

Für das Redox-Potential des Entwicklers gilt nach PETERS [46]:

$$E_{\text{Entw.}} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{[reduzierte Form]}}{\text{[oxydierte Form]}} + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+]. \quad (19)$$

Der Verlauf der Entwicklung ist von der Differenz

$E_{Ag} - E_{Entw.} (=E_L [35, 39])$

abhängig. Nach REINDERS [50] muß diese Potentialdifferenz einen von der Belichtung abhängigen kritischen Wert (0,07 bis 0,10 V) übersteigen, damit Entwicklung eintritt. Durch Erhöhung des p_H -Wertes des Entwicklers wird das Redox-Potential erniedrigt und damit in manchen Fällen die Entwicklung überhaupt erst ermöglicht.

Eine Aussage über die Aktivität des Entwicklers ist aus der Kenntnis des Redox-Potentials nicht möglich.

6 Schlußwort

Mit diesen Betrachtungen soll der Aufsatz, der das Verfolgen des photographischen Prozesses vom in die Schicht einfallenden Lichtquant bis zum entwickelten Silberaggregat zum Inhalt hat, abgeschlossen sein. Besondere Methoden der Verarbeitung photographischer Schichten, selbst das Fixieren und Wässern, gehören nicht dazu und wurden nicht behandelt.

Eine hinreichend genaue Kenntnis des photographischen Prozesses ist zum Verstehen vieler photographischer Phänomene notwendig und sollte darum Voraussetzung für das Arbeiten auf beliebigen Teilgebieten der wissenschaftlichen Photographie sein.

Literatur

- [1] E. v. ANGERER (bearb. v. G. JOOS): Wissenschaftliche Photographie, Geest und Portig, Leipzig 1956
- [2] M. v. ARDENNE: Naturwiss. 28 (1940) 113
- [3] W. F. BERG: Annal Reports on the Progress of chemistry, London, 39 (1942) 50 Referat v. ARENS, Z. f. wiss. Phot. 43 (1948) 146
- [4] W. F. BERG, A. MARRIAGE, G. W. U. STEVENS: J. Opt. Soc. Amer. 31 (1941) 358 Photographic J. 31 (1941) 413
- [5] J. H. BURROW, J. W. MITCHELL: Phil. Mag. 44, 355 (1953) 877
- [6] P. O. BURTON, W. F. BERG: Photographic J. 86 B (1946) 2
- [7] J. EGGERT, W. NODDACK: Z. f. Physik 34 (1925) 922, 34 (1923) 918
- [8] F. ELVEGÅRD, G. SJOSTEDT: Z. f. wiss. Phot. 38 (1939) 157
- [9] J. FRENKEL: Z. f. Physik 35 (1930) 652
- [10] W. Friedrich, P.P.Koch: Ann. Phys. 45 (1914) 399
- [11] H. Frieser: Z. f. wiss. Phot. 39 (1940) 68
- [12] H. FRIESER, E. KLEIN: Agfa Veröffentlichungen I (1955) 1, Leverkusen-München
- [13] H. FRIESER, E. KLEIN: Agfa Veröffentlichungen II (1958) 99

- [14] H. FRIESER, E. KLEIN: Agfa Veröffentlichungen II (1958) 121, Leverkusen-München
- [15] W. GURNEY, N. F. MOTT: Proc. Roy. Soc / London / Ser. A 164 (1938) 151 The Clarendon Press Oxford (1940)
- [16] A. HAUTOT: Ztschr. f. wiss. Phot. 50 I (1955) 243
- [17] A. HAUTOT: Ztschr. f. wiss. Phot. 50 I (1955) 267
- [18] A. HAUTOT, H. SAUVENIER: Sc. Ind. phot. 22 (1951) 2,01
- [19] J. M. HEDGES, J. O. S. EVANS: Phil. Mag. (7) 45 (1954) 208
- [20] E. HEISENBERG: Veröffentlichungen der Agfa 3 (1933) 45
- [21] B. HESS: Phys. Z. 44 (1943) 245
- [22] R. Hilsch, R. W. Pohl: Z. Phys. 64 (1930) 606
- [23] W. JÄNICKE, C. SCHOTT, K. HÄUFTE: Z. f. phys. Chem. 197 (1951) 161
- [24] T.H. JAMES: J. phys. ehem. 43 (1939) 701
- [25] T. H. JAMES: J. Phot. Soc. Amer. 2 (1945); Brit. J. Photogr., 16. 11.1945
- [26] T. H. JAMES, W. VANSELOW: P. S. A. Journal 16 (1950) 688
- [27] A. JENETTE: Praxis-Schriftenreihe, Abt. Chemie, 6, Aulis- Verlag
- [28] G. JOOS: Lehrbuch der theoretischen Physik, Geest und Portig, Leipzig 1956
- [29] G. JOOS, E. SCHOPPER: Grundriß der Photographie, Frankfurt (Main) 1958
- [30] N. JOST: J. Chem. Phys. 1 (1933) 466
- [31] H. D. KEITH, J. W. Mitchell: Phil. Mag. 44 (1953) 355, 877
- [32] E. KLEIN: Agfa-Veröffentlichungen II (1958) 43, Leverkusen-München
- [33] E. KLEIN: Agfa-Veröffentlichungen II (1958) 80, Leverkusen-München
- [34] E. KLEIN: Agfa-Veröffentlichungen II (1958) 85, Leverkusen-München
- [35] E. KLEIN und R. MATEJEC: Agfa-Veröffentlichungen II (1958) 14, Leverkusen-München
- [36] P. P. KOCH, G. du Frei: Phys. Z. 17 (1916) 535
- [37] R. KOSLOWSKY: z. f. wiss. Phot. 46 (1951) 65
- [38] S. KYROPOULOS: Z. anorg. Chem. 154 (1926) 308
- [39] R. MATEJEC: Agfa-Veröffentlichungen II (1958) 1, Leverkusen-München
- [40] W. Meidinger: Z. f. wiss. Phot. 44, 1 (1949) 1
- [41] C. F. K. MEES: The Theory of the Photographic Process, New York 1952
- [42] J. W. MITCHELL: J. Phot. Sci. 1 (1953) 110
- [43] J. W. MITCHELL, J. M. HEDGES: Phil. Mag. (7) 44 (1953) 223, 357

- [44] J. W. MITCHELL: *Phil. Mag.* 44 (1953) 877
- [45] A. MURIN: *Dokl. Akad. Nauk. UdSSR* (1951) 579
- [46] E. MUTTER: *Kompendium der Photographie*, 1. Bd.: *Die Grundlagen der Phot.* (2. Aufl.), Verlag für Radio-Foto-Kinotechnik, Bln.-Borsigwalde
- [47] H. PICK: *Naturwissenschaft* 38 (1951) 323
- [48] R. W. POHL: *Einführung in die Optik*, Berlin 1954, Springer-Verlag; *Rev. mod. Physics* 8 (1936) 294
- [49] R. W. POHL: *Naturwissenschaft* 39 (1952) 9
- [50] W. REINDERS: *J. Phys. Chem.* 38 (1934) 783;
W. REINDERS, M. C. F. BEUKERS: *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 912
- [51] I. SCHMIDT: *Ztschr. f. wiss. Phot.* 51 (1956) 100
- [52] W. SCHOTTKY, H. ULICH, C. WAGNER: *Thermodynamik*, Berlin 1929
- [53] S. E. SHEPPARD: „*Handbuch der Photographie*“ von EDER, Bd. 2/1, S. 471
- [54] S. E. SHEPPARD: *Photographic J.* (1925) 380
- [55] O. STASIW, J. TELTOW: *Z. anorg. Chem.* 257 (1948) 103
- [56] E. STENGER: *Z. f. wiss. Phot.* 44 (1949) 182
- [57] G. DE VAUCOULEURS, R. VIOLLET: *Sc. et Ind. Phot.*, 2, 18 (1947) 97 Referat: *Z. f. wiss. Phot.* 43 (1948) 156
- [58] M. VOLMER: *Z. wiss. Phot.* 20 (1921) 189
- [59] K. W. WAGNER, W. KOSSEL, F. HUND, E. JUSTI, O. KRATKY, P. A. THIESSEN: *Das Molekül und der Aufbau der Materie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig 1949
- [60] W. WAIDELICH: *Z. Phys.* 140 (1955) 241
- [61] J. H. Schulze: *Scotophorus pro phosphoro inventus, seu experimentum curiosum de effectu radorum solarium*, *Acta physico-medica*, Leopoldina, Halle 1727

Nachwort des Verfassers E. Gerth im April 2009:

Der vorliegende Artikel – ursprünglich nur als vorbereitende Literaturrecherche für die Promotion gedacht – ist im Jahre 1963 auf Empfehlung des Technischen Direktors der DEFA Prof. Dr. Wilkening in einer Fachzeitschrift für Film- und Fototechnik veröffentlicht worden, welche seinerzeit lediglich auf dem Gebiet der DDR vertrieben wurde. Es ist heute kaum noch möglich, Exemplare dieser Zeitschrift aufzutreiben oder selbst aus Bibliotheken auszuleihen. Der Verfasser entschloss sich deshalb, den Text dieses Aufsatzes über das INTERNET dem hieran interessierten Leser zur Verfügung zu stellen.

Der ausschließlich auf veröffentlichte Literatur bezogene Artikel gibt den Stand der Forschung zum photographischen Prozess bis zum Jahre 1963 wieder. Man könnte nun fragen, ob die Darlegung von Ergebnissen, die etwa ein halbes Jahrhundert und mehr zurückliegen, nicht “out of date” sei. Der Verfasser hat jedoch die Entwicklung auf diesem Gebiet weiter verfolgt bis zur Gegenwart. Nach seiner Kenntnis hat die Erforschung des photographischen Primärprozesses in den Kristallen der Silberhalogenide etwa 1970 einen wissenschaftsthematischen Abschluss gefunden, wie dies auch auf einer internationalen Tagung über Photophysik 1974 in Dresden, an welcher er teilgenommen hat, festgestellt wurde. Die weitere Entwicklung bezog sich fast nur noch auf marginale Vervollkommnungen: Sensibilisierung, Schichtaufbau, Körnigkeit, Auflösung, Farbkuppler usw.

Danach übernahm in der Photophysik die Digitalphotographie die führende Rolle.

General outline of the modern theory of the photographic process

Ewald Gerth

Abstract

The article gives a brief review of the literature on the photographic primary process in crystals of silver halide and the endeavors of theoretical interpretation from the very beginning up to its publication in 1963.

The description of the photographic process starts from the photoelectric effect with the release of free electrons and defect-electrons mainly at the spectrally photosensitive lattice defects in the crystal. By recharging the defects of silver-ions and defect-electrons a step-like growth of silver conglomerates takes place, which from a definite size up initiate the reduction of the entire silver halide crystal to a metallic silver grain, establishing thus the latent image. Because of the light-sensitive property of silver halide the investigation of the action of color-centers is performed at model substances like potassium halide.

Then the composition and the embedding of the halide crystals in the gelatine emulsion as well as the interaction with the developer is considered. The transformation of silver halide crystals into metallic silver grains is demonstrated by instructive stereo pictures for physical and chemical development.

Comment of the author E. Gerth in 2009:

The present article – originally meant as the preparatory literature *recherché* for the author's thesis – was published in 1963 in the professional movie-technical journal "BILD UND TON" on recommendation of the Technical Director of DEFA Prof. Dr. Wilkening. The journal was distributed only in the restricted zone of the GDR, so that it is nearly impossible, to get an exemplar even from a library. Therefore, in order to make the article available for the interested reader, the author decided to install the full text in the INTERNET.

The article, which relates exclusively to published literature, reflects the developments of research in the field of the photographic process up to 1963. One could ask now, whether such old treatises from half a century ago in our times may be "out of date". The author, however, has pursued the developments in this field up to now. After his knowledge, the investigation of the photographic primary process in crystals of silver halides has come to an end about the year 1970 – as it was confirmed in 1974 at the international conference on photo-physics in Dresden, where the author was present. The later following developments concern only some marginal improvements like sensitivity, build-up of layers, graininess, resolution, color-coupling etc.

Afterwards, the guiding part in photo-physics was overtaken by the digital photography.

Article available in German by the web-address: www.ewald-gerth.de/8.pdf