

Zum Mechanismus der Schwefelsensibilisierung photographischer Emulsionen

Von H. FRIESER und E. RANZ

Institut für Wissenschaftliche Photographie
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 17 a, 821—822 [1962]; eingegangen am 9. August 1962)

Eine Reihe von Arbeiten über die Schwefelsensibilisierung sind schon veröffentlicht worden, welche aber zu keiner einheitlichen Auffassung über den Mechanismus führten. Es werden vor allen Dingen die Fragen diskutiert: Wirkt Schwefelsensibilisierung wie eine Reduktionssensibilisierung, indem Silberkeime gebildet werden? Oder hat eine Entstehung von Silbersulfid an den Körnern eine Empfindlichkeitssteigerung zur Folge? Reagiert das Silbersulfid als Bromakzeptor?

In der vorliegenden Arbeit wurden zur Klärung dieser Fragen weitere Untersuchungen angestellt, wozu Natriumthiosulfat, dessen äußeres Schwefelatom durch ^{35}S markiert ist, zur Sensibilisierung verwendet wurde. DURANTÉ und POURADIER¹ haben gezeigt, daß bei der Zersetzung von Thiosulfat in Gegenwart eines Silber-salzes nur das äußere reaktionsfähigere Schwefelatom an der Silbersulfidbildung beteiligt ist.

Es ergab sich, daß bei der verwendeten spezifischen Aktivität die so sensibilisierten Emulsionen trotz der in der Schicht ausgesandten β -Strahlung ohne weiteres photographisch verwendbar sind, wenn nur bald nach der Reifung belichtet und entwickelt wird. Zur Analyse des Schwefelgehaltes wurden die Schichten nach der entsprechenden Behandlung auf RÖNTGEN-Film gelegt, auf den die β -Strahlung einwirkt. Die Menge des Schwefels ist in niedrigen Schwärzungsbereichen proportional den Schwärzungen der erhaltenen Autoradiographien. Man ist so in der Lage, von ein und derselben schwefelgereiften Emulsion sowohl über ihre photographischen Eigenschaften wie auch über den Schwefelgehalt Aussagen zu machen.

Zu den Versuchen wurde eine ammoniakgereifte, stark solarisierende Emulsion E1 (Korndurchmesser $2\ \mu$) und eine nicht ammoniakgereifte, nicht solarisierende Emulsion E2 (Korndurchmesser $0,5\ \mu$) verwendet. Die Empfindlichkeit dieser Emulsionen war durch chemische Sensibilisierung mit Natriumthiosulfat sehr gesteigert worden.

Die Schichten wurden nach der Belichtung verschieden behandelt:

a) Waschen 1 Stde. (erwies sich als völlig ausreichend) in fließendem Wasser; Trocknung bei Zimmertemperatur.

b) Baden in 20-proz. Natriumthiosulfatlösung bis zur gänzlichen Lösung des Silberbromids; dann 1 Stde. auswaschen mit fl. Wasser; Trocknung.

c) Baden in Kaliumbromidlösung (0,1-m.) oder Kaliumjodidlösung (0,1-m.); 1 Stde. auswaschen mit fl. Wasser; Trocknung.

d) Baden in 5-proz. Kaliumcyanidlösung bis zur völligen Lösung des Silberbromids; dann 1 Stde. auswaschen mit fl. Wasser; Trocknung.

Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt:

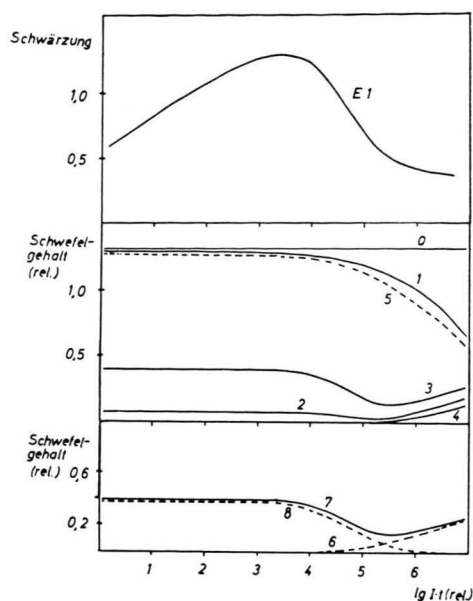


Abb. 1. Durch Belichtung erfolgende Veränderung des Thiosulfat- und Silbersulfidgehaltes der mit Natriumthiosulfat chemisch gereiften Emulsion E 1.

Kurve E 1 stellt die Schwärzungskurve der Emulsion E 1 (optimal schwefelsensibilisiert) dar. Bei Behandlung von Emulsion E 1 nach a) zeigt sich, daß von einer bestimmten Belichtung ab (meistens im Gebiet der höchsten Schwärzung; siehe Kurve E 1) durch Auswaschen der Schwefelgehalt beträchtlich verringert wird (Kurve 1). Nach Behandlung der Emulsion E 1 nach b) (mit Natriumthiosulfat) bzw. c) (mit Kaliumbromid oder Kaliumjodid) erhält man in beiden Fällen ein nahezu identisches Ergebnis (Kurve 2 bei optimaler Sensibilisierung). Bei einer etwas überreifen bzw. zu kurz gereiften Emulsion resultieren Kurve 3 bzw. 4. Kurve 5 bekommt man durch die gleiche Behandlung einer stark überreifen Emulsion. Beim Baden in Kaliumbromidlösung tritt anscheinend an den Körnern eine Desorption des zur Sensibilisierung verwendeten Thiosulfats ein. Nur das bereits gebildete Silbersulfid kann davon nicht beeinflusst werden. Bei Konvertierung mit Kaliumjodid gilt dasselbe. Durch Ausfixieren mit Thiosulfat wird das gesamte Silberbromid aus der Schicht entfernt, und natürlich geht beim nachfolgenden Auswaschen das vorher adsorbierte Thiosulfat vollständig mit heraus, so daß ebenfalls nur Silbersulfid übrig bleibt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich bei der optimalen Sensibilisierung anscheinend nur sehr wenig Silbersulfid bildet (Kurve 2). Bei zu langem Reifen oder

¹ M. DURANTÉ u. J. POURADIER, Sci. Indust. Phot. 28, 195 [1957].



Sensibilisierung der Emulsion bei niedrigem p_{Ag} mit der gleichen Thiosulfatmenge entsteht wesentlich mehr Silbersulfid in der Schicht (Kurve 3), was sich durch erhöhte Schleierbildung bemerkbar macht. Bei zu kurzem Reifen konnte keine Silbersulfidbildung nachgewiesen werden (Kurve 4). Das Thiosulfat scheint in der Hauptsache an den Körnern nur adsorbiert zu sein. Diese Adsorption ist so fest, daß durch langes Auswaschen der Schicht fast kein Thiosulfat entfernt werden kann (Kurve 1; 0: unbehandelt). Von einer bestimmten Beleuchtung $I \cdot t$ ab läßt sich aber durch Auswaschen der Schwefelgehalt beträchtlich erniedrigen (Kurve 1 und 5). Sowohl unverändertes Thiosulfat als auch Silbersulfid wirken anscheinend als Bromakzeptoren (Defektelektronenfänger) in der Schicht, indem sie sich mit Brom umsetzen und schlecht an den Körnern adsorbierbare Schwefelverbindungen bilden. Diese Bromakzeptorwirkung wird weiter dadurch wahrscheinlich gemacht, daß bei vor der Belichtung mit Halogenakzeptoren, wie Natriumnitrit und Triäthanolamin, behandelten Schichten der Schwefelgehalt durch Auswaschen nicht mehr erniedrigt werden kann (Kurve 0). Bei noch stärkerer Belichtung ist bei nach b) und c) behandelten Schichten nach anfänglicher Abnahme des Schwefelgehaltes ein deutlicher Wiederanstieg festzu-

stellen (Kurven 2, 3 und 4). Da in diesen Belichtungs-bereichen die Bildung einer direkten Schwärzung auftritt, kann das nach BLOCK und STEVENS², welche die Anlagerung von Natriumthiosulfat an Silberpartikeln untersuchten, mit einer Adsorption von Thiosulfat an metallischem Silber und Umwandlung zu Silbersulfid erklärt werden. Dieses hier gebildete Silbersulfid ist anscheinend sehr schlecht angreifbar, da durch Behandlung einer etwas überreifen Emulsion (Kurve 7 = Kurve 3) mit einer Kaliumcyanidlösung nach d) nur das nicht an Silber angelagerte Silbersulfid angegriffen wird (Kurve 6). BLOCK und STEVENS erklären diesen Unterschied zu normalem Silbersulfid dadurch, daß in einer monomolekularen Schicht von Silbersulfid auf Silber die Silberionen zum Kristall hin orientiert sind und daher schwer komplex in Lösung gebracht werden können. Kurve 7 (entspricht Kurve 3) setzt sich also aus den Kurven 6 und 8 zusammen, wobei Kurve 6 das Anwachsen des Silbersulfidgehalts durch Adsorption von Thiosulfat an der Oberfläche von photolytischem Silber zeigt und Kurve 8 die (aus den Kurven 6 und 7 ermittelte) Verringerung des Silbersulfidgehalts durch Reaktion mit Brom (Defektelektronen) darstellen dürfte.

Bei Wiederholung dieser Versuche mit der feinkörnigen, nicht ammoniakgereiften Emulsion E 2 wurden im wesentlichen die gleichen Beobachtungen gemacht, obwohl diese Emulsion keine Solarisation zeigt.

² P. A. BLOCK u. G. W. W. STEVENS, J. phot. Science **9**, 330 [1961].

Paramagnetische Relaxation von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ bei Heliumtemperaturen

Von G. WEBER

Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. **17 a**, 822–823 [1962]; eingegangen am 9. August 1962)

Die Untersuchung der paramagnetischen Relaxation von $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ bei Temperaturen zwischen 1,15 und 4,2 °K und in konstanten Magnetfeldern H_c bis 2600 Oe erfolgte mit einer Hartshornbrücke mit magnetischen Wechselfeldern bis 1830 Hz nach der Methode von CASIMIR und DU PRÉ¹. Einzelheiten über die Apparatur werden an anderer Stelle veröffentlicht. Die Probe von 4,7 g bestand aus einem Konglomerat kleiner Kristallite von etwa 1 mm Kantenlänge.

Nach den Meßergebnissen bei $H_c = 0$ läßt sich die isotherme (statische) Suszeptibilität $\chi_T(H_c = 0) = \chi_0$ für Temperaturen $T > 1,7$ °K durch ein CURIE-WEISS-Gesetz $\chi_0 = C/(T - \Theta)$ mit $\Theta = (-0,50 \pm 0,02)$ °K darstellen. Unterhalb 1,7 °K treten Abweichungen von diesem Gesetz auf und die gemessene Suszeptibilität liegt bei 1,05 °K um 7% unter dem Wert, der aus dem CURIE-WEISS-Gesetz für diese Temperatur folgt.

Abb. 1 zeigt die Feldstärkeabhängigkeit der relativen Suszeptibilität χ_{HF}/χ_0 für hohe Frequenzen, gemessen

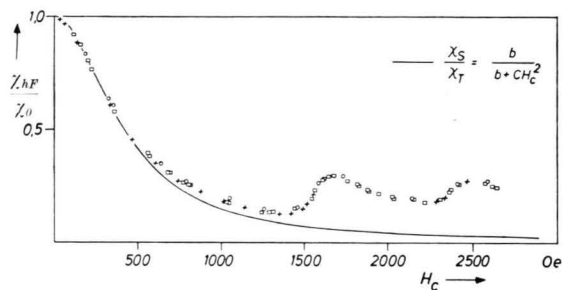


Abb. 1. Relative Suszeptibilität für hohe Frequenzen χ_{HF}/χ_0 als Funktion der Feldstärke H_c .
○ 4,21 °K; □ 2,05 °K; + 1,15 °K.

bei verschiedenen Temperaturen. Die Meßfrequenzen (834, 1250, 1830 Hz) liegen so hoch, daß der Imaginärteil χ''/χ_0 der relativen komplexen Suszeptibilität $\chi/\chi_0 = \chi'/\chi_0 - \chi''/\chi_0$ zu vernachlässigen ist und χ_{HF}/χ_0 nahezu frequenzunabhängig wird. Die ausgezogene Kurve entspricht einem Gesetz $\chi_s/\chi_0 = b/(b + CH_c^2)$ (χ_s = adiabate Suszeptibilität bei fehlendem Wärmeaustausch zwischen den paramagnetischen Spins und dem Kristallgitter, b = Konstante der magnetischen spezifischen Wärme bei konstanter Magnetisierung² M : $c_M = b/T^2$), das unter vereinfachenden Annahmen für den Gang der relativen adiabaten Suszeptibilität mit

¹ H. B. G. CASIMIR u. F. K. DU PRÉ, Physica **5**, 507 [1938].

² J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. **5**, 320 [1937].