

Über den Mechanismus von Goldsensibilisierung der Photographischen Emulsion. II. Die Einflüsse von Gold bzw. Goldverbindungen auf die Lichtelektrische Leitfähigkeit des Silberbromides. I

Von Keiichi YAMADA, Shumpei OKA und Takashi MUKAIBO

(Eingegangen am 27. September, 1955)

Einleitung

Der erste Teil dieser Untersuchungen¹⁾ zeigt, daß der Ersatz durch Gold von den in od. auf dem Silberbromid sich befindenden Silberkeimen auch von dem Gesichtspunkt der Elektronenbeugung höchst wahrscheinlich ist.

Der zweite Teil hat also die Rolle dieser Goldkeime beim Lichtempfindungsprozeß klar in stellen.

Es ist vorher behauptet worden, daß diese Goldkeime als Elektronen- od. Elektronen-defektstellen-Fallen stärker als Silberkeime wirken. Wenn diese Vermutung zu recht besteht, muss die Veränderung an der Bewegung von Elektronen bzw. Ionen auf die elektrische Leitfähigkeit des Kristalls irgendeinen Einfluß ausüben. Der Zweck dieser Untersuchung ist folglich, durch die Messung von lichtelektrischer Leitfähigkeit vor und nach dem Zusatz von Goldkeimen, einige Kenntnisse davon zu erlangen.

Experimentelles

(1) **Herstellung der Präparate.** — Das auf 500–520°C geschmolzene Silberbromid wurde in die Spalte zwischen zwei Glasplättchen (25 mm. × 75 mm.) eingegeben. Nach langsamer Abkühlung wurde das entstandene Polykristall im Wasser

von den Glasplättchen abgezogen. Aus dem so hergestellten Polykristall wurden 6–7 Stücke von Proben genommen.

(2) **Apparatur und Messmethodik.** — Die Messung von dem lichtelektrischen Strom wurde mit einem Röhrenverstärker von Du Bridge und Brown²⁾, den Herr Suzuki hergestellt hatte, durchgeführt.

Die Probe wurde auf einem Ebonitplättchen zwischen die zwei Silberelektroden geschraubt. (Elektrodenabstand rund 7 mm.)

Man bemerkte eine Schwingung des Galvanometers, gleichbeim Anfang der Lichtstrahlung mit einer 100 W Wolframlampe.

(3) **Ergebnisse.** — a. Die Proben wurden in die Lösung folgender Zusammensetzungen bei Zimmertemperatur für dreißig Minuten einge-
weicht.

1. in Wasser.
2. in Goldchloridlösung (0.01% Gew. Au).
3. in Goldrhodanidlösung (0.01% Gew. Au), die aus Goldchlorid und 50-fach überschüssigem Ammoniumrhodanid hergestellt wurde.

Die lichtelektrische Leitfähigkeit dieser Proben nimmt durch solche Behandlungen ab. Der Effekt ist beim 3. Fall stärker als beim 2. Fall. (Fig. 1)

Dieser Einfluß scheint sich mit der Zeit zu verkleinern, wenn man die Proben länger im Dunkeln hält.

b. Man setzt erstens die Proben in gesättigtes Bromwasser, das 10% Kaliumbromid ent-

* Ein Teil von dem Vortrage bei der achten Versammlung dieser Gesellschaft (1955).

1) K. Yamada, S. Oka und T. Mukaibo, *Bull. Soc. Sci. Photo. Japan*, No. 4–5, 1 (1955).

2) Du Bridge und Brown, *Rev. Sci. Instr.*, **4**, 532 (1933).

3) S. Suzuki, *J. Ind. Chem. Japan*, **52**, 77 (1949).

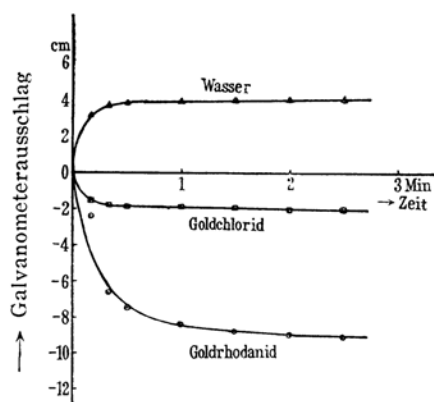


Fig. 1. Der Einfluß von Goldverbindungen.

hält. Diese Proben wurden danach, um das überschüssige Brom abzuscheiden, in die Lösung von 5% Semicarbazid-Chlorwasserstoff, der 10% Kaliumbromid enthält, eingeweicht. Nach wiederholtem Waschen mit destilliertem Wasser, wurde die Behandlung mit Goldrhodanid (a-3) durchgeführt.

Dieses Mal konnte man keine bemerkenswerte Veränderung an der lichtelektrischen Leitfähigkeit herausfinden.

c. Eine sehr kleine Menge von Gold wurde, durch Verdampfung in Vakuum (10^{-3} mmHg), auf die Oberfläche des Kristalls hinzugesetzt⁴⁾.

Die lichtelektrische Leitfähigkeit dieser Proben nimmt aber dadurch sehr stark ab. (Fig. 2)

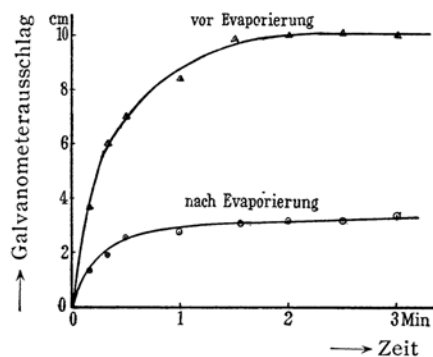


Fig. 2. Der Einfluß von evaporiertem Gold.

d. Statt Gold, wurde eine kleine Menge von Silber auf die Proben hinzugesetzt. Diese Proben wurden dann in die Lösung von Goldrhodanid eingeweicht.

In diesem Fall, war der Einfluß von der Goldverbindung nicht gross.

e. Die beiden nach d. hergestellten Proben wurden wie b mit Bromwasser behandelt.

Dadurch war die Wiederherstellung von der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei solchen Proben, welche keine Wirkung von Goldrhodanid erlitten, bemerkenswerter. Die lichtelektrische Leitfähigkeit erniedrigende Wirkung von Silber wurde

4) Die auf das Silberbromid hinzugesetzten Körnchen von einigen Metallen u. s. w. üben auf die lichtelektrische Leitfähigkeit einen bemerkenswerten Einfluss aus (z. B. Cadmium; heftige Vergrößerung). Untersuchung darüber wird nächstens veröffentlicht.

dagegen durch Bromierung fast vollkommen vernichtet. (Fig. 3)

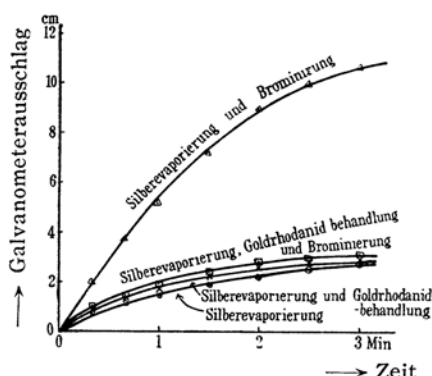


Fig. 3. Der Einfluß von Evaporierung des Silbers, Goldrhodanidbehandlung, und Bromierung.

f. Nach Bromierung wurden die Proben für 2-3 Wochen im Dunkeln gehalten und dann in die Lösung von Goldrhodanid eingesetzt.

In diesem Falle, geschieht, die Verminderung von lichtelektrischer Leitfähigkeit wieder. (Fig. 4)

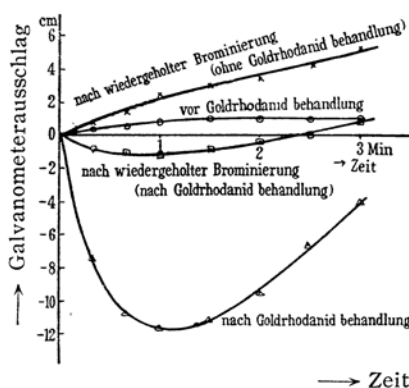


Fig. 4. Der Einfluß von Goldrhodanid auf die Proben, die nach Bromierung in Dunkel gehalten wurden.

g. Durch Einweichung in die Lösung von Ammoniumrhodanid, dessen Konzentration dieselbe wie von a. ist, beobachtete man keinen so großen Einfluß auf die lichtelektrische Leitfähigkeit, obwohl die Oberfläche dieses Kristalls davon starken Schaden erlitt.

Diskussion

(1) **Zur Deutung der Ergebnisse.** — Ein Kristall von Silberbromid, der in dem nicht luftdicht verschlossenen Ofen hergestellt wird, ist wegen der Verdampfung von Brom nicht stöchiometrisch, sondern enthält überschüssiges Silber. Es ist also wahrscheinlich, daß dieses Silber nahe an der Oberfläche od. in den vielerlei Unvollkommenheiten sehr kleine Silberkeime bildet und durch Gold

substituiert wird. Würden unter den Umständen diese Silberkörnchen durch Bromierung verloren gehen, so hätte die Goldverbindung folglich keine ausgezeichnete Wirkung auf die Proben.

Diese Ergebnisse sind also einer der Beweise, daß die Goldsensibilisierung ihre Ursache von diesem Ersatz hat. Auch die Tatsache, daß auf das Silberbromid die zugefügten Goldkörnchen die lichtelektrische Leitfähigkeit erniedrigende Wirkung hat, unterstützt diese Meinung.

Der kleinere Einfluß von dem Ersatz der verdampften Silberkeime durch Gold sollte aus diesem Grund, daß die Wirkung dieser Keime sich nur auf die makroskopische Oberfläche beschränkt, erklärt werden.

Die Proben, die nach Bromierung lange im Dunkeln gehalten wurden, hatten weniger lichtelektrische Leitfähigkeit und zeigten endlich negativen Effekt; Diese Erniedrigung der Leitfähigkeit erlosch durch zweimalige Brominierung. Es ist möglich, daß durch langsame Zersetzung Silberkörnchen verursacht werden, wenn diese Vermutung zutrifft, kann die Wiederholung von Goldeffekt bei solchen Proben leicht verständlich gemacht werden.

Die Reihenfolge von dem Vermögen verschiedener Goldverbindungen stimmt mit dem Sensibilisierungsvermögen überein.

(2) **Mechanismus.**—Die ohenerwähnte lichtelektrische Leitfähigkeit erniedrigende Wirkung von Goldkeimen kann ohne ausführlichere Aufklärung des Lichtempfindungsprozesses nicht ganz klar werden. Aber sie würde nach der bisherigen Lichtempfindungstheorie auf diese Weise erklärt.

Die Austrittsarbeit von Gold bzw. Silber ist;

	optisch	thermisch
Silber	4.73 eV.	4.06
Gold	4.76	4.23

Das Fermische Energieniveau von Silber liegt bei ca. 1 eV. tiefer als das Leitungsband von Silberbromid und Gold befindet sich noch tiefer. Deswegen werden die Goldkeime, wie Hörlin und Müller in ihrem älteren Bericht behaupten⁵⁾, stärkere Elektronenfallen als diejenigen aus Silber (Fig. 5). Diese negative Ladung tragenden Keime ziehen Silberionen in Zwischengitterstellen, welche den Hauptteil von Ionenleitung in Silberbromid innehaben an sich. Die dadurch hervorgerufene heftigere Verminderung an Silberionen, neben der Verminderung an Elektronen, erzeugt eine Abnahme an der lichtelektrischen

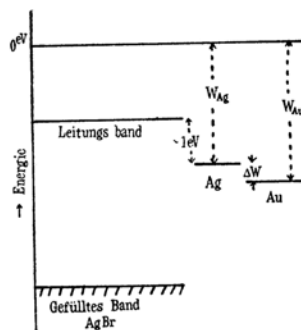


Fig. 5. Energiediagramme.

Leitfähigkeit in dem Falle von Goldzusatz.

Nach der Lichtempfindungstheorie von Mitchell⁶⁾, im Gegensatz zu der Theorie von Mott und Gurney⁷⁾, sollten diese Goldkeime sich als stärkere Fänger von Elektronendefektstellen beweisen. Aber diese Meßergebnisse können auch nach dieser Theorie verständlich sein, weil bei diesen Umständen eine Aufnahme an den Fänger von Elektronendefektstellen die Entstehung von Silber aus Silberionen dringend verlangen könnte. Die ausführlicheren Gründe, warum diese Goldkeime dabei wirksamer sind, sind noch nicht klar. Aber das stärkere Widerstandvermögen von Goldkeimen gegen Bromierung kann ihre Haltbarkeit als der Fänger von Elektronendefektstellen zeigen.

Für die Entscheidung dieses Gegenstandes sollten mehrere Untersuchungen erforderlich sein.

Zusammenfassung

1. Die Einflüsse von Goldsensibilisierung auf den elektronischen sowie ionischen Prozeß der Photographischen Lichtempfindung wurden durch die Messung von lichtelektrischer Leitfähigkeit untersucht.

2. Der Zusatz von Gold bzw. Goldverbindungen wurde in den folgenden Weisen durchgeführt;

- a. Die Evaporierung von metallischem Gold.
- b. Die Einweichung in die Lösung von Goldchlorid bzw. Goldrhodanid.

3. Diese Untersuchung ergab die folgenden Tatsachen;

- a. Goldverbindungen sind wirksam nur wenn die Probe Silberkeim enthält.
- b. Die Behandlungen mit Goldverbindungen lassen die lichtelektrische Leitfähigkeit des Silberbromides heftig vermindern und rufen oftmals den negativen Effekt hervor.

5) H. Hoerlin und F.W.H. Müller, *J. Opt. Soc. Amer.*, **40**, No. 5, 246 (1950).

6) J.W. Mitchell, *J. Photo. Sci.*, Vol. 1, 110 (1953).

7) N.F. Mott und R.W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Oxford Clarendon Press, (1940).

4. Die Verfasser dieses Berichtes sind der Ansicht, daß die Silberkeime in od. auf dem Silberbromid durch Gold substituiert wird und diese Goldkeime als die Fänger von Elektronen od. Elektronendefektstellen stärkere Wirkung haben.

Herrn Dozent S. Suzuki in unserem Laboratorium möchten wir für seine Ratschläge unseren herzlichen Dank aussprechen.

*Institut für Angewandte Elektrochemie
und Photochemie, Technische Fakultät,
Universität Tokio, Tokio*
