

24. Giustina BARONI - Carlo CASTAGNOLI. — **Applicazione del microscopio elettronico allo studio dei processi fotografici.**

Riassunto. — Si descrive una tecnica per l'osservazione al microscopio elettronico dei granuli delle emulsioni fotografiche trattati con sviluppi chimici e fisici. Si descrive inoltre l'azione del fascio elettronico sui cristalli fotografici.

Résumé. — Au cours d'une observation des processus photographiques, effectuée à l'aide du microscope électronique, on a étudié le comportement des granules d'AgBr d'émulsions normales sous l'action de divers révélateurs. Pour cet examen, les émulsions déjà solubilisées étaient placées sur le porte-objet du microscope électronique et là elles étaient traitées par les diverses solutions. On a trouvé ainsi que tous les révélateurs chimiques, depuis l'oxalate ferreux jusqu'au méthol, à l'hydroquinone, etc. produisent la sortie d'Ag métallique hors des granules impressionnés par la lumière, sous la forme de filaments. La p-phénylènediamine aussi donne une structure filamenteuse, en contradiction avec les résultats de Hall et Schoen. Quelques-unes de nos photographies montrent que les granules développés par des méthodes physiques de développement avant fixage et après fixage ont un aspect tout à fait différent.

On signale aussi le comportement de cristaux d'AgBr sous le faisceau électronique: l'altération progressive produite dans les granules, la sortie de protubérances d'Ag et la migration d'Ag entre des granules se trouvant en contact sont documentées par quelques microphotographies.

Summary. — In the course of a systematic observation, with the electron microscope, of the photographic processes, the behaviour has been studied of AgBr granules of normal emulsions under the action of various developers. For this examination, the already solubilized emulsions were placed on the stage of the electron microscope, where they were treated with the various solutions. In this way, it was found that all chemical developers, from ferrous oxalate to methol, hydroquinone, etc. cause the coming out of metallic Ag from the granules affected by light, in the form of filaments. P-phenylenediamin also gives a filamentary structure, contrary to the results reported by Hall and Schoen. Some of our photographs show that the granules developed by physical methods of prefixation and postfixation development have an entirely different appearance.

Lastly, attention is drawn to the behaviour of AgBr crystals under the electronic beam: the progressive alteration brought about in the granules,

the coming out of protuberances of Ag and the migration of Ag between granules in contact with one another are documented by some microphotographs.

Zusammenfassung. — Im Laufe einer systematischen Beobachtung der photographischen Prozesse unter dem Elektronenmikroskop, wurde das Verhalten der AgBr Körner der normalen Emulsionen unter der Einwirkung verschiedener Entwickler studiert. Die aufgelösten Emulsionen wurden zur Prüfung auf den Objektträger des Elektronenmikroskops gebracht und dort mit den verschiedenen Lösungen behandelt. Es wurde beobachtet, dass alle chemischen Entwickler, vom Ferro-oxalat bis zum Metol, Hydrochinon etc. die Ausscheidung von metallischem Ag aus den belichteten Körnern in Fadenform bewirken. Auch P-phenylendiamin zeigt, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hall und Schoen, eine fadenförmige Struktur. Einige unserer Photographien zeigen dass die Körner, die mit physikalischen Methoden von Prefixier- und Postfixier-Entwicklung entwickelt wurden, ein ganz anderes Aussehen haben.

Endlich wird das Verhalten der Ag Br Kristalle unter den Elektronenstrahlen gezeigt; die progressive Veränderung in den Körnern, das Hervortreten von Ag Anschwellungen und die Migration des Ag, zwischen in Kontakt stehenden Körnchen, werden durch einige Mikrophotographien dokumentiert.

La prima sistematica applicazione del microscopio elettronico allo studio dei fenomeni fotografici di sviluppo e di fissaggio è stata fatta da C.E. HALL e A.L. SCHOEN (1), dopo che M. VON ARDENNE (2) aveva pubblicato le prime fotografie stereoscopiche di granuli sviluppati. Si è potuto così mettere chiaramente in luce la struttura filamentosa dei granuli di AgBr sviluppati, dando un importante contributo alla conoscenza del meccanismo dello sviluppo e dei processi fotografici in generale. Malgrado questo promettente inizio nessun altro lavoro è seguito ai primi due, ad esclusione di una ricerca di DEMERS e KNOWLES (3) sulle dimensioni medie dei granuli di AgBr nelle emulsioni speciali.

Abbiamo pertanto ritenuto interessante riprendere l'argomento con l'intento di estendere i risultati di HALL e SCHOEN a un maggior numero di

(1) HALL C. E., SCHOEN A. L., *Journal of Optical Society of America* 21, 124, 1941.

(2) VON ARDENNE M., *Zeitschrift für angewandte Chemie* 2.14.1940.

(3) DEMERS - KNOWLES, *Phys. Rev.* 72, 535, 1947.

sviluppi chimici e di approfondire lo studio degli sviluppi fisici da loro solo accennati, servendoci anche della tecnica delle ombre per una migliore osservazione della struttura dei sottilissimi filamenti di Ag.

In questa nota descriveremo la tecnica usata e i primi risultati ottenuti, di un certo interesse, sia pure qualitativo.

La tecnica dello studio microelettronico delle emulsioni fotografiche, qui descritta, è stata poi applicata anche ad altri problemi come, ad esempio, la distribuzione in ampiezza dei granuli delle emulsioni speciali per la fisica nucleare (non studiabile con altri metodi) e i processi di sviluppo in tali lastre. Su questo argomento riferiremo in una prossima nota.

* * *

Ci siamo serviti del microscopio elettronico dell'Istituto Superiore di Sanità (4) lavorando a 18.000 ingrandimenti. Per la solubilizzazione della gelatina abbiamo seguito una tecnica simile a quella usata nelle autoradiografie in biologia (5). Le lastre fotografiche in esame vengono immerse in H_2O bidistillata alla temperatura ambiente fino al rigonfiamento della gelatina; l'emulsione è quindi asportata e posta in una provetta. La gelatina viene poi fusa immergendo la provetta in un bagno d'acqua a circa 40° ; si aggiunge poi H_2O bidistillata in quantità tale da raggiungere la densità voluta.

Una goccia di tale sospensione viene poi posta e fatta evaporare sul porta oggetti costituito da un dischetto di ottone con sei fori del diametro di circa 70μ sul quale è distesa una membrana di zaponlack dello spessore di qualche centesimo di μ . La blenda così preparata viene illuminata e poi immersa capovolta ed agitata nelle varie soluzioni di sviluppo e fissaggio, per tempi variabili; quindi lavata in acqua distillata per asportare tutte le tracce di sali e infine osservata. Tutte le operazioni precedentemente descritte sono seguite in luce rossa. In certi casi, prima dell'osservazione, il preparato viene metalizzato con vapori di cromo, con una tecnica ben nota (6) e già descritta in questi Rendiconti (7).

* * *

La struttura filamentosa dei granuli fotografici sviluppati è stata descritta da VON ARDENNE (2) e HALL e SCHOEN (1). Questi ultimi, studiando sistematicamente l'azione dei vari sviluppi chimici, hanno trovato che tale

(4) BOCCIARELLI D., TRABACCHI G. C., *Rend. Ist. Sup. Sanità* XI, 794, 1948,

(5) BELANGER LEBLOND, *Endocrinology* 39-8-1946.

(6) WILLIAM WYCKOFF, *Journ. Appl. Phys.* 15, 712, 1944.

(7) BOCCIARELLI D., TRABACCHI G. C., *Rend. Ist. Sup. Sanità* XI, 791, 1948,

struttura è prodotta dagli sviluppi al metolo, all'amidolo e all'idrochinone (sia pure con differenze nello spessore dei filamenti) ma non dalla parafenilendiammina pura.

Noi abbiamo studiato i vari sviluppatori in soluzioni dalle quali avevamo eliminato la maggior parte dei componenti secondari (così, ad esempio, ci siamo serviti di una soluzione di gr. 0,1 di metolo in cc. 100 di acqua, alla quale veniva aggiunto al momento dell'uso il solo carbonato sodico all'1% per favorire la reazione). Si sono così ritrovati i risultati degli autori citati per tutti gli sviluppi ad eccezione del caso della parafenilendiammina pura. Abbiamo constatato infatti che essa pure dà luogo a filamenti analoghi a quelli prodotti dagli altri sviluppatori (fig. 1). Il risultato è stato poi esteso all'ossalato ferroso (fig. 2), caso caratteristico di sviluppo puramente chimico. Infatti al contrario di quanto avviene per sviluppatori organici che possono venire adsorbiti dai granuli e i cui prodotti di ossidazione possono combinarsi col reattivo assumendo il ruolo di catalizzatori, con l'ossalato ferroso i componenti dello sviluppo non vengono adsorbiti nè hanno azione solvente sul bromuro d'argento ed inoltre lo ione Fe^{+++} viene reso innocuo per formazione di complessi stabili. Possiamo quindi concludere che la formazione di filamenti di argento è caratteristica di tutti gli sviluppatori chimici, senza eccezione. Essa mette in evidenza che la riduzione avviene solo in alcuni punti del granulo impressionato ed inoltre essa dà appoggio alla ipotesi di WEBB (8) che considera l'immagine latente come un elettrodo immerso da una parte nel cristallo di alogenuro di Ag e dall'altra nella soluzione di sviluppo, sul quale si va a separare l'argento (dalla parte del cristallo).

Si è poi cercato di analizzare la struttura dei filamenti. Essi si presentano piuttosto uniformi all'osservazione normale, ma con la tecnica delle ombre si riesce a mettere in evidenza una struttura granulare (fig. 3). La presenza di solfito di sodio nelle soluzioni di sviluppo accentua questa struttura, sia per gli sviluppi al metolo (fig. 4 a), sia per quelli alla parafenilendiammina: (fig. 4 b) e ciò è dovuto all'azione solvente del solfito di sodio sull'argento soprattutto quando questo è poco compatto.

Abbiamo poi osservato i granuli provenienti da una lastra sviluppata. Essi non presentano il caratteristico aspetto filamentoso, ma appaiono compatti con un contorno frastagliato (fig. 5). Ciò può essere dovuto o alla rigidità della gelatina di supporto che non permette ai filamenti di svolgersi liberamente o alla rottura dei sottilissimi filamenti d'argento durante il processo di solubilizzazione.

(8) MEES. C.E.K., *The Theory of Photographic Process*, New York 1946. (Pagine 325-327).

Abbiamo esteso le nostre osservazioni allo sviluppo fisico, nel quale l'argento sviluppatosi non proviene dal granulo originario dell'emulsione ma è fornito dalla soluzione di sviluppo contenente nitrato d'argento. Lo sviluppo da noi adoperato era costituito da una soluzione di gr. 0,1 di metolo e gr. 0,5 di acido citrico in cc. 5 di H_2O , alla quale si aggiungevano, al momento dell'uso, cc. 0,1 di nitrato di argento al 10% (9). Per l'osservazione dei processi di sviluppo fisico abbiamo dovuto usare dei porta oggetti di platino in luogo di quelli soliti di ottone (sostenendoli nelle soluzioni di sviluppo con anse pure di platino) per evitare la deposizione di argento dovuta ad elettrolisi anzichè all'immagine latente dei granuli.

Esistono due tipi di sviluppo fisico: quello pre-fissaggio e quello post-fissaggio. Nel primo caso i granuli di alogenuro di argento vengono esposti alla luce, poi immersi nello sviluppo e quindi fissati; nel secondo caso i granuli esposti vengono prima fissati con soluzione di tiosolfato sodico diluito (al 2-3%) per evitare il danneggiamento dell'immagine latente e poi sviluppati.

Abbiamo constatato che l'aspetto dei granuli è lo stesso sia con lo sviluppo fisico pre-fissaggio che con quello post-fissaggio. Si ha una deposizione di argento metallico su tutta la superficie del granulo sviluppata, il cui contorno appare leggermente irregolare (fot. 6 e 7). Nella fot. 7 il granulo è sospeso nel vuoto e l'irregolarità del contorno appare molto evidente. Si può quindi supporre che la deposizione di argento non sia uniforme.

Le dimensioni del granulo sviluppato non vengono a differire da quelle del granulo di partenza, al contrario di quanto accade negli sviluppi chimici.

* * *

L'insolito comportamento dei cristalli fotografici sottoposti al fascio elettronico dovuto alla mobilità degli ioni Ag nell'interno del reticolo cristallino, è già stato segnalato da Hall e Schoen. I cristalli sono dapprima opachi agli elettroni ma dopo un'esposizione continuata essi diventano trasparenti in certe zone; zone trasparenti diventano poi opache indicando che il materiale del cristallo è reso mobile sotto l'azione del fascio elettronico; e l'aspetto del cristallo varia gradualmente fino a raggiungere uno stato stabile. Gli autori americani non danno però la prova fotografica di questo comportamento. Riteniamo pertanto interessante pubblicare una serie di fotografie prese ad intervalli di 30 sec. di esposizione e che illustrano l'effetto con grande evidenza (fig. 8, a) b) c) d). Che esso sia dovuto alla riduzione dell'argento dall'alogenuro per mezzo degli elettroni è dimostrato dal fatto che se si pongono i cristalli già osservati in una soluzione di tiosolfato di sodio questo lascia

(9) NAMIAS, « *Chimica fotografica* », Milano 1929. Pag. 335.

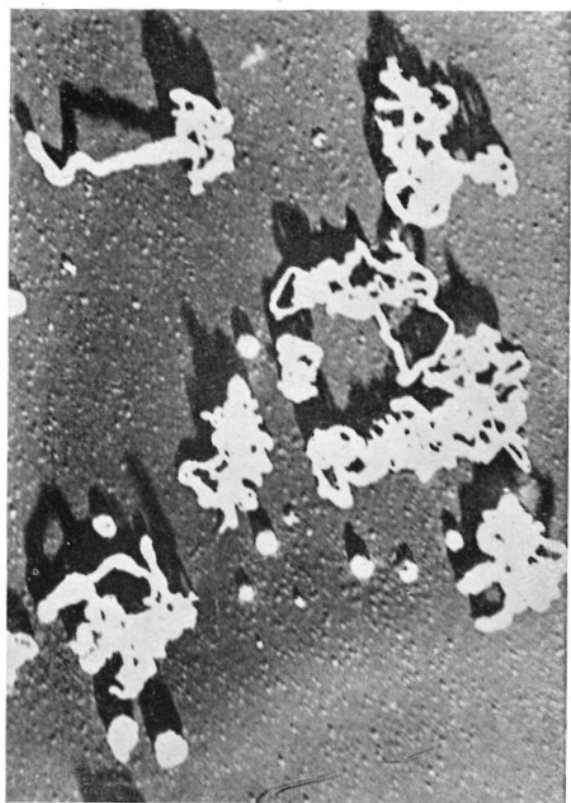


Fig. 1 - Granuli sviluppati con parafe-
nilendiammina pura per 3 minuti (con
Ombre).

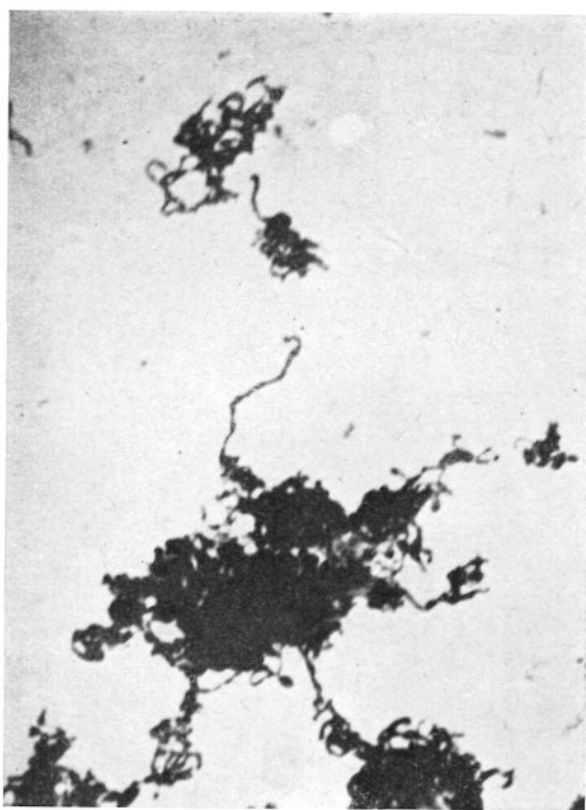


Fig. 2 - Granuli sviluppati con ossalato
ferroso per 6 minuti.

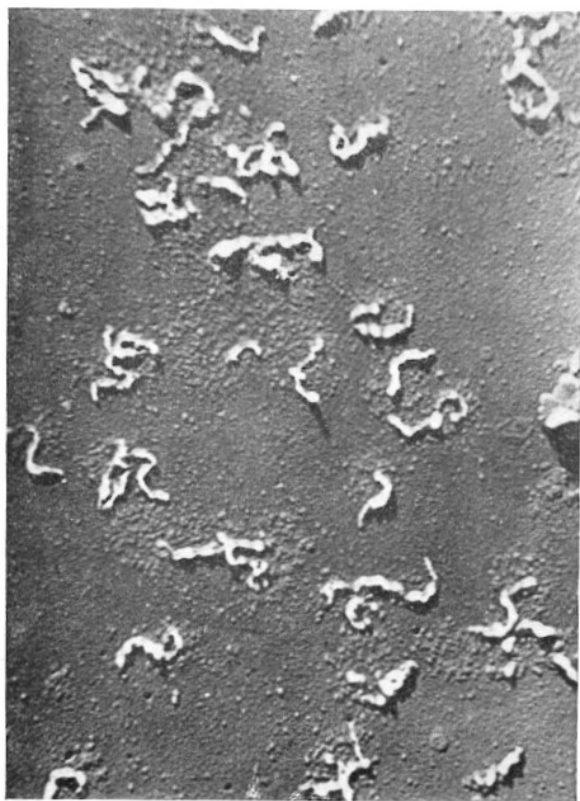


Fig. 3 - Sviluppo metolo per 1 minuto
(con Ombre).

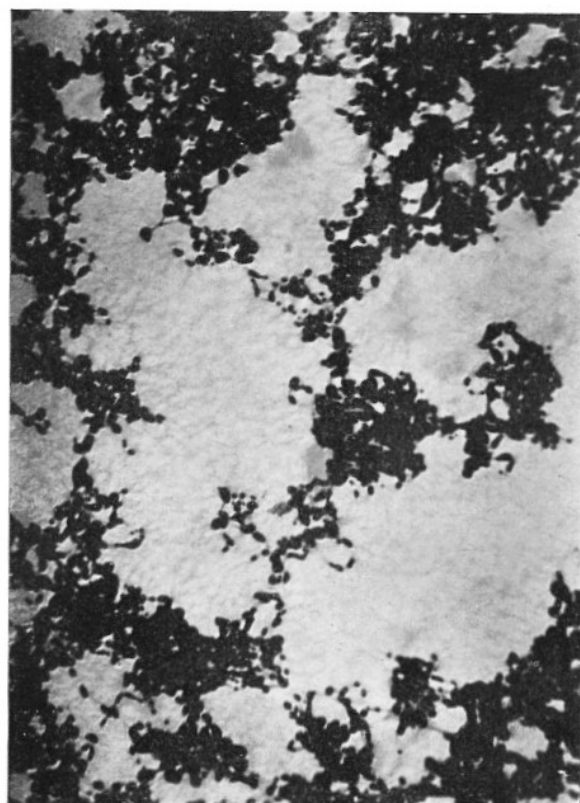


Fig. 4-a - Sviluppo metolo con solfito
per 3 minuti.

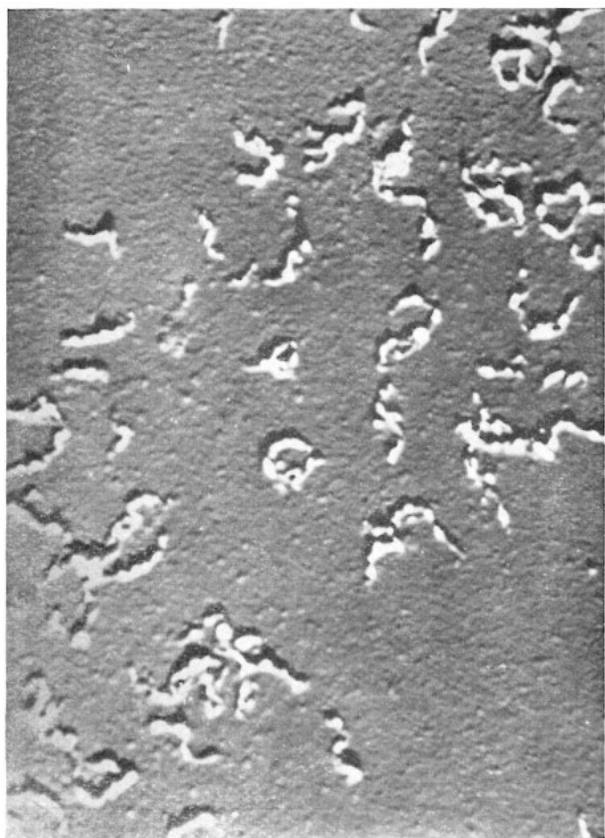


Fig. 4-b - Sviluppo paraifenilendiammina con solfito per 2 minuti (con Ombre).

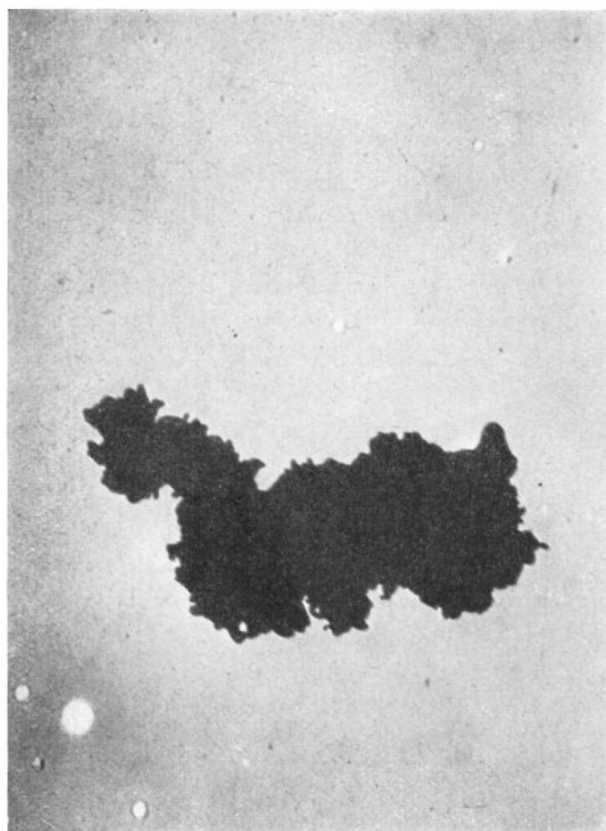


Fig. 5 - Gruppo di granuli sviluppati in lastra.



Fig. 6 - Sviluppo fisico per 2 minuti.

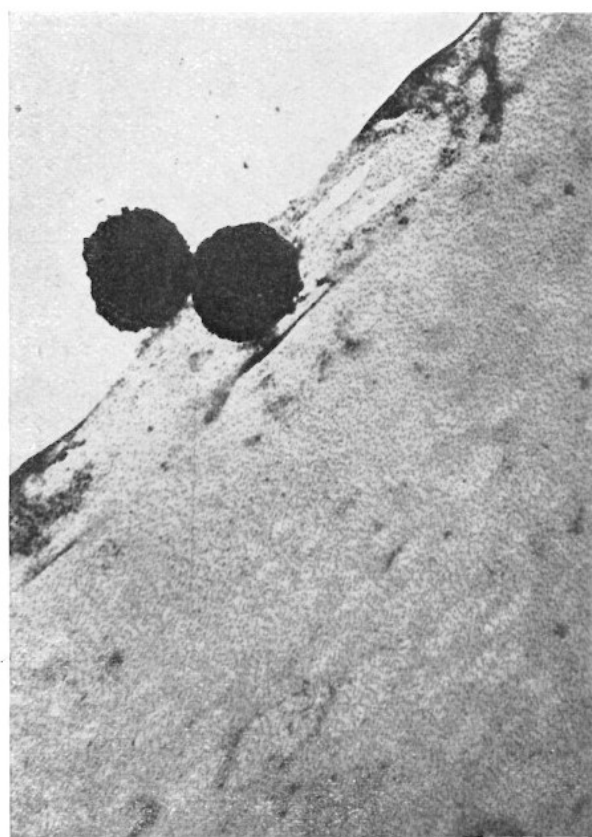


Fig. 7 - Sviluppo fisico per 2 minuti.

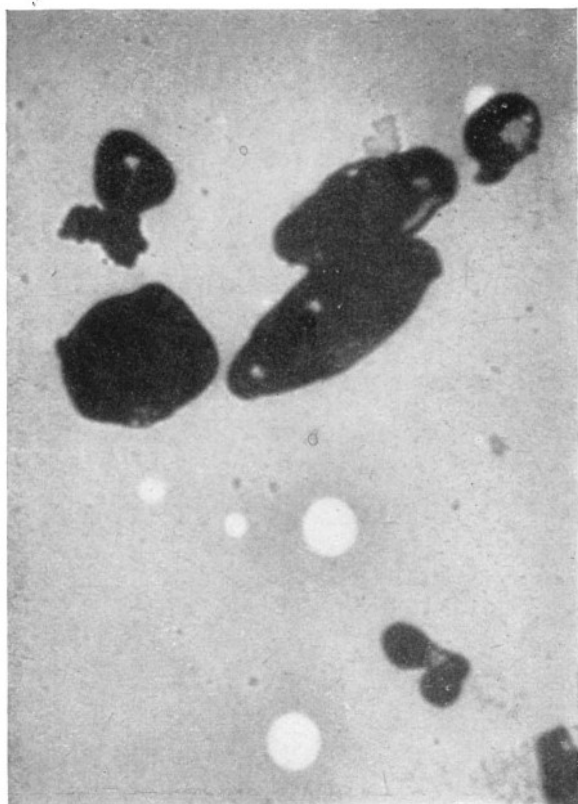


Fig. 8-a

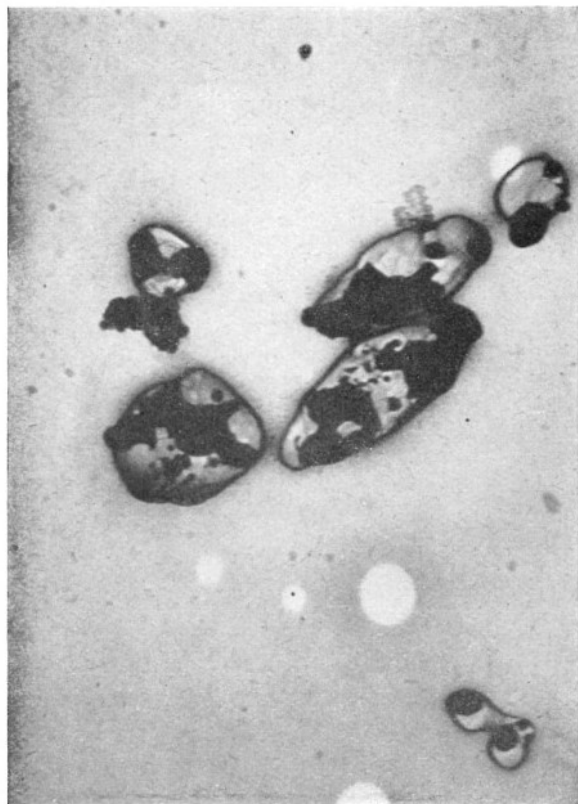


Fig. 8-b

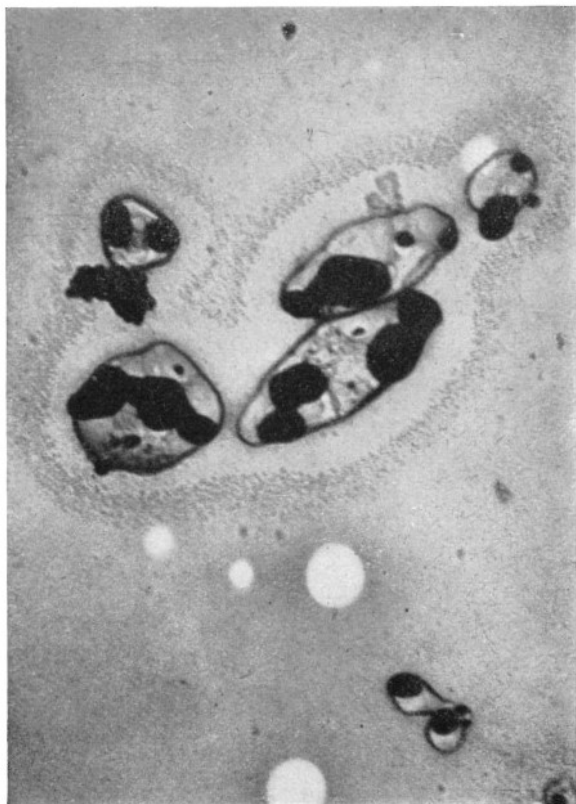


Fig. 8-c

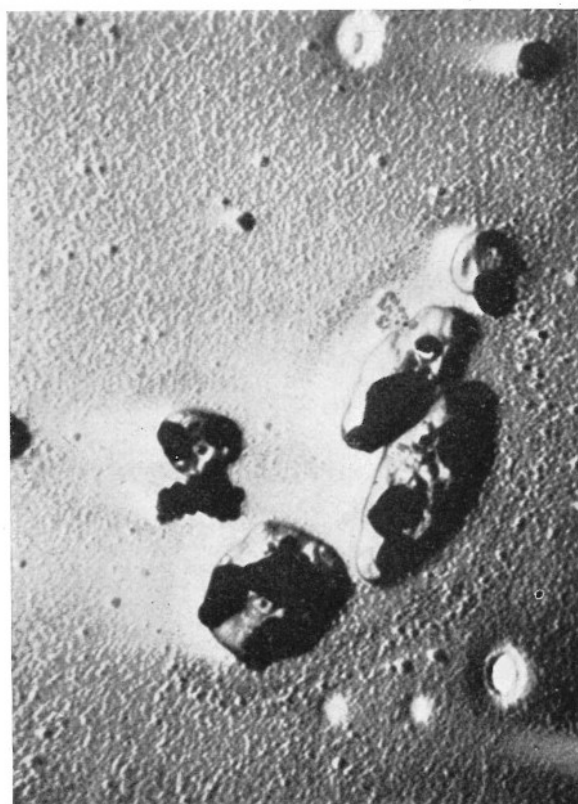


Fig. 8-d

Fig. 8-a, b, c, d, - Alterazione di grossi granuli per azione del pennello elettronico.

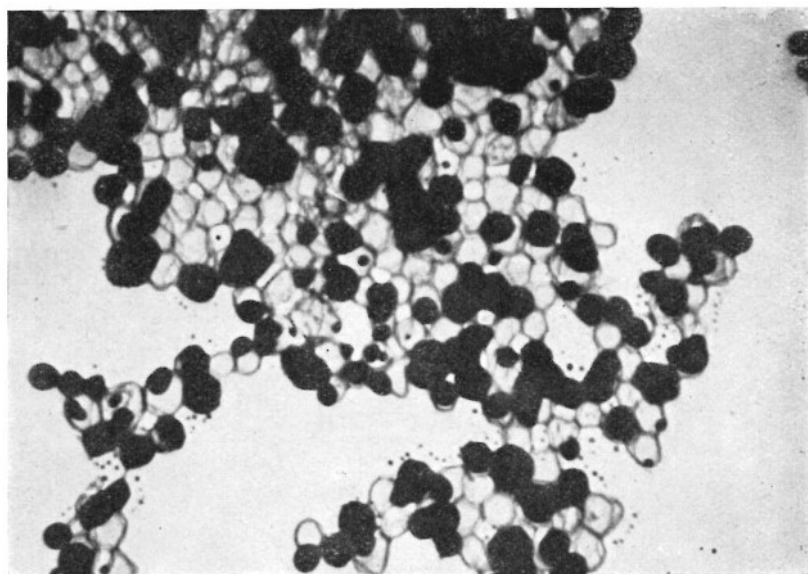


Fig. 9 - Migrazione dell'argento in granuli contigui per effetto del pennello elettronico.

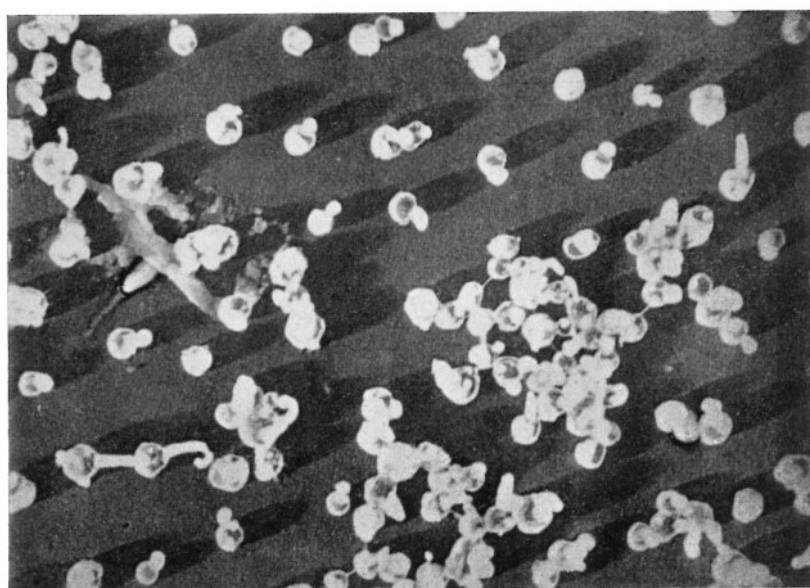


Fig. 10 - Alterazione di piccoli granuli prodotta dal pennello elettronico (con Ombre).

intatto l'argento così raggruppato. Argento metallico ed altri materiali stabili non mostrano questo fenomeno.

Non è stato descritto, invece, il fenomeno della fuoriuscita di argento metallico dal granulo, sempre per azione del fascio elettronico, sotto forma di un corno o protuberanza del granulo: la fig. 9 mostra un caso evidentissimo.

Non è stato neppure descritto il fatto che la migrazione di argento metallico avviene anche da granulo a granulo quando essi siano a contatto: i granuli di AgBr si svuotano sotto il fascio elettronico e l'argento si riunisce in pochi punti (fig. 10).

L'estensione di queste osservazioni alle emulsioni speciali per la fisica nucleare e la loro interpretazione alla luce delle moderne teorie dei processi fotografici saranno oggetto di una prossima comunicazione.

Desideriamo infine esprimere la nostra riconoscenza alla Prof. N. Mortara per averci aiutato nel nostro lavoro.

Roma - Istituto Superiore di Sanità Laboratorio di Fisica, 8 ottobre 1949.
