

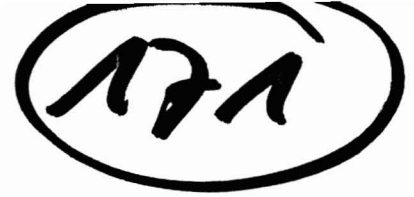
Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007



Lehramtsvortrag im Fach Chemie

SS 1981

Thema: Photographie

gehalten am 25. Juni 1981

Referent: Harald König

Gliederung:

1. Geschichtlicher Einstieg
2. Der photographische Prozeß
3. Das Entwickeln
4. Das Fixieren
5. Das Wässern

1. Geschichtlicher Einstieg

Es wird zunächst folgender Versuch gezeigt:

1. Versuch

In Wasser aufgeschlämmtes CaCO_3 wird auf ein Filterpapier gesaugt. Sodann wird das Filterpapier mit einer 0,1 m AgNO_3 -Lösung besprüht und mit einer Maske abgedeckt. Dieser Vorgang sollte möglichst rasch oder in einem abgedunkelten Raum durchgeführt werden. Im Sonnenlicht oder unter einer UV-Lampe färbt sich das so behandelte Filterpapier schwarz.

Diese Beobachtung machte bereits 1727 der in Halle lebende Arzt und Gelehrte J. H. SCHULZE, als er entdeckte, daß sich mit Silbernitrat behandelte Knochen im Licht dunkel färbten, im Schatten hingegen hell blieben. Er erzeugte sogar einfache Schattenbilder mit aufgelegten Schablonen.

2. Versuch

Eine verdünnte NaCl -Lösung wird mit etwas AgNO_3 -Lösung versetzt und der sich bildende Niederschlag auf ein Filterpapier abgesaugt. Man deckt das Papier mit einer Maske ab und legt es in das Sonnenlicht oder unter die UV-Lampe. Nach einigen Minuten haben sich die dem Licht zugängliche Stellen schwarzviolett gefärbt.

Diese Schwärzung des "Chlorsilbers" beschrieb bereits der Chemiker K. W. SCHEELE im Jahre 1777, und er erkannte auch, daß es sich um eine chemische Reduktion handelt, die unter dem Einfluß kurzwelligigen Lichts zustande kommt, d. h. bei blauem und violetter Licht schnell, bei anderen Lichtfarben nur langsam abläuft.

Später entdeckte TALBOT die höhere Lichtempfindlichkeit des Silberbromids.

All diese Versuche zeigen, daß das in seinen Salzen vorliegende Silber unter dem Einfluß von Licht zu elementarem Silber reduziert wird und durch seine feine Verteilung schwarz erscheint.

Weiterhin wichtig für das photographische Verfahren war die Entwicklung eines geeigneten Trägermaterials, welches die Silberhalogenid-Kristalle feinverteilt aufnimmt und auf die photographische Platte aufgebracht werden kann. L. MADDOX erkannte schließlich in der Gelatine die geeignete Substanz und er erfand die Trockenplatte, deren lichtempfindliche Schicht eine Suspension von Silberbromid in Gelatine war und die das Urbild der heutigen photographischen Materialien darstellte.

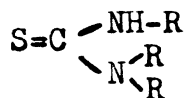
3. Versuch

20 ml H₂O werden in einem Reagenzglas mit 4 ml 0,1-molarer AgNO₃-Lösung und 10 ml 0,1-molarer KBr-Lösung versetzt.

In einem zweiten Reagenzglas werden 20 ml 5 %ige Gelatine-Lösung mit entsprechenden Mengen AgNO₃ und KBr vermischt.

Während das sich bildende AgBr im Wasser zu großen Flocken wächst und die Lösung stark trübt, bildet sich mit der Gelatine eine kolloidale opaleszierende Lösung, in der das AgBr nur kleine Kristalle bildet und suspendiert vorliegt. Die Stabilität der kolloidalen Gelatine-Lösung ist durch die Hydrathülle der Proteinmoleküle bedingt.

Bei der Verwendung der Gelatine als Trägermaterial zeigte es sich, daß die Gelatine auch Einfluß auf den photographischen Prozeß ausübt, in dem sie die Lichtempfindlichkeit des Aufnahmematerials erhöht. Auf der Suche nach der Ursache dieser Eigenschaft stellte man fest, daß gewisse "Verunreinigungen", die in der Gelatine enthalten sind, diesen gewünschten Effekt hervorriefen. Insbesondere schwefelhaltige Verbindungen, wie Ag₂S oder Thiocarbamine verursachten die erhöhte Empfindlichkeit:



Bis heute ist es nicht möglich, die Gelatine durch andere Substanzen, z. B. Kunststoffe, zu ersetzen, zumal man noch nicht mit letzter Klarheit den genauen Hergang des photographischen Prozesses kennt.

2. Der photographische Prozeß

4. Versuch

In dem abgedunkelten Raum wird ein Photopapier in den Strahlengang einer Reuterlampe gebracht und ein einfaches Schablonenbild kurzzeitig auf das Papier projiziert.

Ein zweites Papier wird auf die gleiche Weise belichtet, aber danach mit einer "Entwicklerflüssigkeit" behandelt.

Während das unbehandelte Photopapier keine sichtbare Veränderung aufweist, hat sich das entwickelte Papier an den vom Licht getroffenen Stellen schwarz gefärbt. Es ist ein negatives Bild entstanden.

Das Bild ist also bereits latent in dem Papier vorhanden gewesen und erst durch eine entsprechende Behandlung sichtbar gemacht worden. Man spricht deshalb auch von einem latenten Bild. Folglich muß das Licht in der photographischen Schicht eine Veränderung hervorgerufen haben, die zwar von unserem Auge nicht wahrgenommen werden kann, aber bei geeigneter Behandlung zur Schwarzfärbung der belichteten Stellen führt. Wie kann man sich diese Veränderung vorstellen?

Die erste Folie soll die Entstehung des latenten Bildes schematisch darstellen.

Man unterscheidet zunächst zwischen dem primären Prozeß (Elektronenprozeß) und dem sekundären Prozeß (Zwischengittersilberionenprozeß). Es spielen sich folgende Vorgänge ab:

Elektronenprozeß:

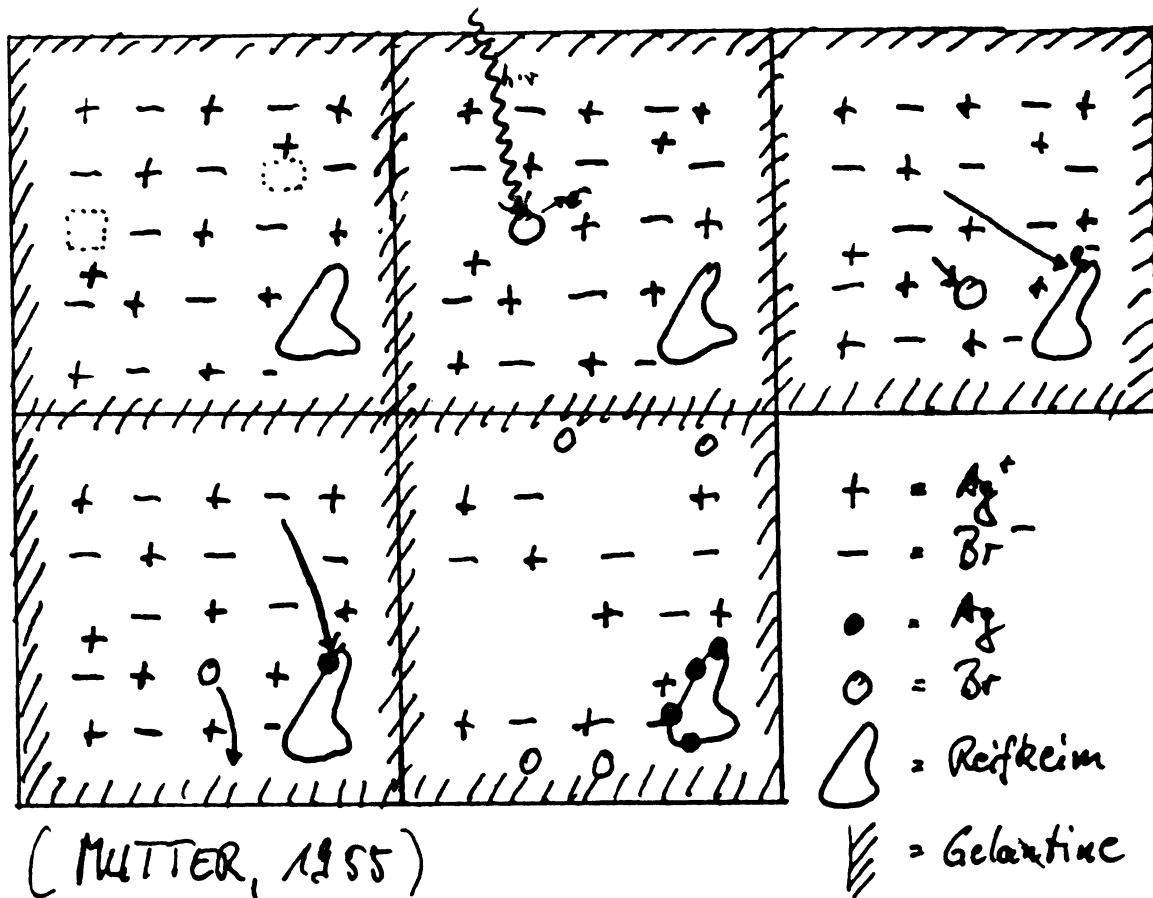


2. e^- wandert zu einem Fremdkeim (schwefelhaltige org. Substanzen, Silbersulfid, Silber, Gold), der bei der Fabrikation und zwar bei der "Reifung" der Gelatine-Silberbromid-Suspension entsteht. Reinstes AgBr ist nicht lichtempfindlich.

3. Fremdkeime werden negativ geladen

Ionenprozeß:

4. Zwischengittersilberionen wandern zu den Fremdkeimen und werden zu metallischem Ag reduziert.



Im Idealfall müßte jedes Photon, welches auf ein Silberbromid-Kristall trifft, einen Primärprozeß bewirken, es kommen jedoch nur solche Photonen in Frage, deren Energie groß genug ist, ein Elektron aus der Hülle des Bromidions zu entfernen. In der Tat ist auch nur Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 490 nm in der Lage einen Elektronenprozeß auszulösen. Das bedeutet, daß die photographische Schicht für rotes und grünes Licht unempfindlich ist; sie ist praktisch farbenblind.

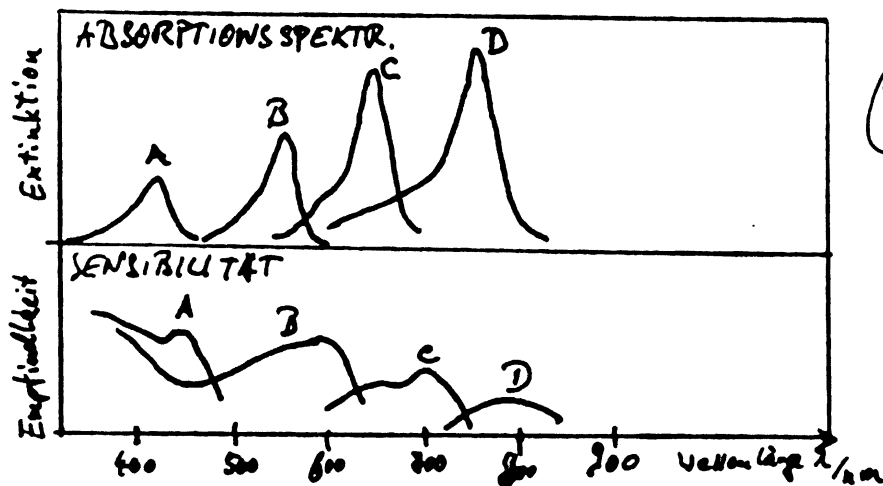
Damit auch langwelliges Licht ein latentes Bild entstehen läßt, werden der Silberbromidschicht Sensibilisatoren zugesetzt, die in der Lage sind, langwelliges Licht zu absorbieren und so zu transformieren, daß sie die absorbierte Energie auf das Silberbromid übertragen können. Diese Stoffe erleiden bei der Reaktion selbst keine Veränderung, wirken also als Katalysatoren. Ihr Reaktionsmechanismus ist noch nicht völlig ge-

klärt; wahrscheinlich werden sie durch die Lichtabsorption in einen angeregten Zustand versetzt und geben die Anregungsenergie in Form von kinetischen Stößen an das Silberbromidkristall weiter.

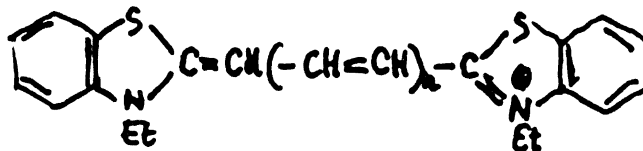
In der Regel verwendet man Farbstoffe, wie die Cyanine, die das Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbieren und für diese Farbe die Empfindlichkeit des Filmes erhöhen.

Folie 2

Cyanine als Sensibilisatoren



(MEES, 1966)



A: $n=0$, B: $n=1$, C: $n=2$, D: $n=3$

Ihre Wirkung erstreckt sich jeweils nur auf bestimmte, mehr oder weniger engbegrenzte Banden, sodaß das Fotomaterial zwar für alle Farben empfindlich ist, es aber trotzdem bestimmte Lichtfarben gibt, für die der Film genügend unempfindlich ist, sodaß man ihn bei dieser Beleuchtungsart in der Dunkelkammer verarbeiten kann. Die Wellenlänge des Dunkelkammerlichtes muß also genau zwischen diesen Absorptionbanden liegen.

3. Das Entwickeln

Um aus einem latenten Bild ein sichtbares Bild zu machen, ist es, wie wir bereits gesehen haben, notwendig, das Photopapier mit einem Entwickler zu behandeln. Wir müssen die photographische Schicht einer solchen Behandlung unterziehen, daß das Silber in jenen Bromidkristallen, die vom Licht getroffen wurden und Entwicklungskeime besitzen, gänzlich reduziert wird, die vom Licht unberührten Kristalle jedoch unverändert bleiben.

5. Versuch

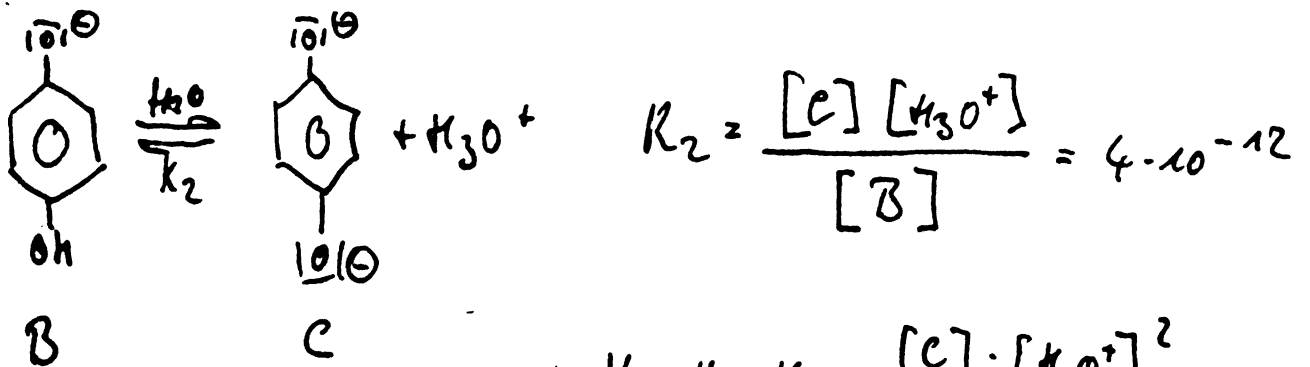
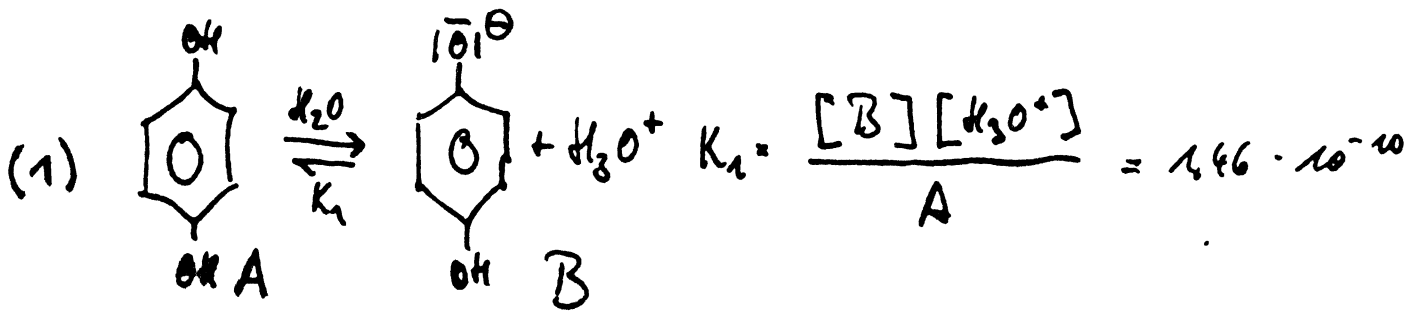
Das in Versuch 3 gefällte AgBr wird im neutralen und im alkalischen Milieu mit etwas Hydrochinon-Lösung versetzt. Im alkalischen tritt eine sofortige Schwarzfärbung ein, während im neutralen Milieu erst nach längerer Zeit ein Schwarzwerden des AgBr zu beobachten ist.

Für die Entwicklung eignen sich milde Reduktionsmittel, die in der Regel organische Substanzen sind: Hydrochinon, Metol, Phenidon, Brenzkatechin, Amidol u. a. m. Für die Verwendung von Hydrochinon gelten die auf Folie 3 dargestellten Oxidations- und Reduktionsgleichungen.

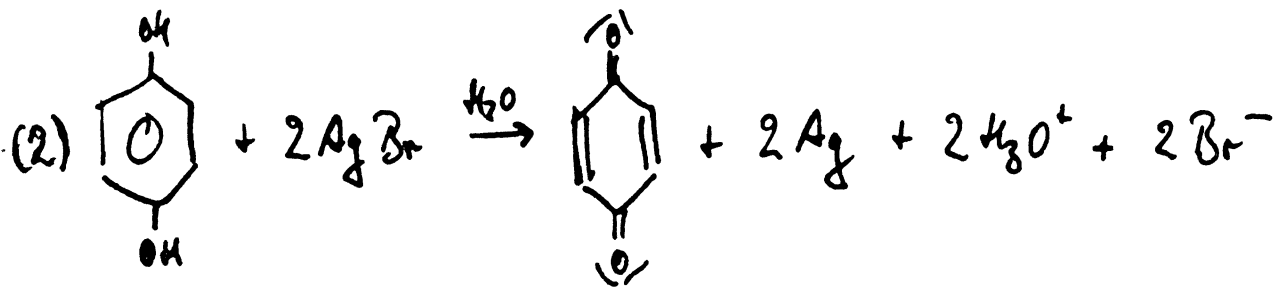
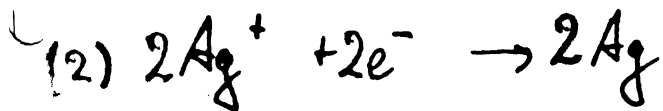
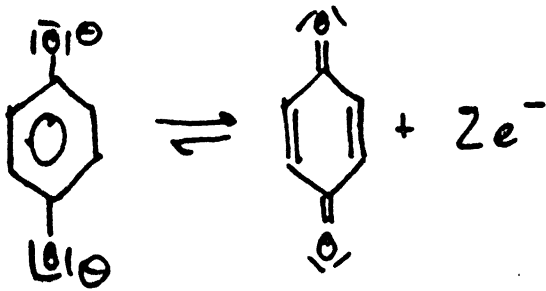
Hydrochinon wird zu Chinon oxidiert und gibt zwei Elektronen ab. Wie an der Gleichgewichtskonstanten K zu erkennen ist, liegt das Gleichgewicht des Hydrochinon-Chinon-Systems auf der Seite des Hydrochinons und ist erheblich von der Konzentration der H_3O^+ -Ionen, also dem pH-Wert, abhängig.

Wirkt der Entwickler auch auf AgBr-Kristalle ohne Entwicklungskeime lange genug ein, so erfolgt auch bei ihnen eine chem. Reduktion. Der Entwicklungsprozeß ist folglich ein kinetisches Problem. An dieser Stelle soll lediglich erwähnt werden, daß der genaue Ablauf der Entwicklung noch nicht bekannt ist. Es ist z. B. denkbar, daß die im Entwicklungskeim befindlichen Silberatome als Katalysatoren für die Reduktion des Ag^+ durch den Entwickler wirken.

Folie 3



$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{[C] \cdot [H_3O^+]^2}{[A]} = 6 \cdot 10^{-22}$$



Im folgenden soll etwas näher auf die Kinetik der Entwicklung eingegangen werden. Die dazu notwendigen Überlegungen sollten an Hand einer Folie deutlich gemacht werden.

Betrachten wir zunächst das System



so läßt sich folgende Nernst'sche Gleichung aufstellen:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{O/Ag}} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{Ag}] [\text{Br}^-]}{[\text{AgBr}]} \quad (n = 1)$$

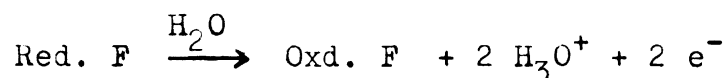
$$= E_{\text{O/Ag}} - 0,059 \cdot \log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]} - 0,059 \cdot \log [\text{Br}^-]$$

Da Ag und AgBr als feste Substanzen vorliegen, bleiben ihre Konzentrationen konstant, und man kann den $\log \frac{[\text{Ag}]}{[\text{Ag}^+]}$ mit $E_{\text{O/Ag}}$

zu einer neuen Konstanten $E'_{\text{O/Ag}}$ zusammenfassen. Dann gilt

$$E_{\text{Ag}} = E'_{\text{O/Ag}} - 0,059 \cdot \log [\text{Br}^-] .$$

Für den Entwickler gilt entsprechend



und für die Nernst'sche Gleichung

$$E_{\text{Entw}} = E_{\text{O/Entw}} + \frac{RT}{nf} \cdot \ln \frac{[\text{Oxd.F.}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Red.F.}]} \quad (n = 2)$$

$$= E_{\text{O/Entw}} + 0,029 \cdot \log \frac{[\text{Oxd.F.}]}{[\text{Red.F.}]} - 0,059 \text{ pH} .$$

Der Verlauf der Entwicklung ist abhängig von der Differenz des Silberpotentials E_{Ag} und des Reduktionspotentials des Entwicklers E_{Entw} . Das bedeutet, daß die Differenz dieser Potentiale ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der die Ent-

wicklung abläuft, darstellt. Je größer

$$\delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Entw}}$$

ist, desto größer wird auch die Entwicklungsgeschwindigkeit sein. Aus den oben abgeleiteten Gleichungen ergibt sich für δE :

$$\delta E = E'_{\text{O}/\text{Ag}} - 0,059 \cdot \log [\text{Br}^-] - E_{\text{O}/\text{Entw}} - 0,029 \cdot \log \frac{[\text{Oxd.F.}]}{[\text{Red.F.}]} + 0,059 \text{ pH}$$

Aus dieser Gleichung wird sehr gut ersichtlich, daß eine Erhöhung der Bromidionen-Konzentration eine Verzögerung, eine Erhöhung des pH-Wertes hingegen eine Beschleunigung der Entwicklung mit sich bringt. Dies ist auch in dem Versuch 5 deutlich geworden. In der Tat setzen sich herkömmliche Entwicklerflüssigkeiten auch aus folgenden Komponenten zusammen:

Folie 4

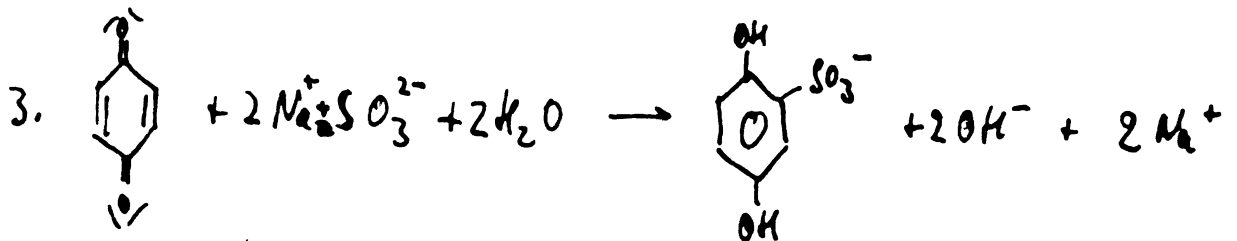
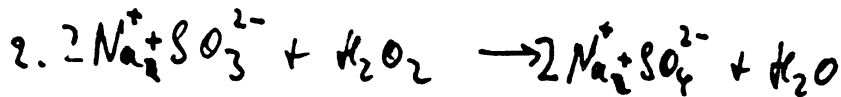
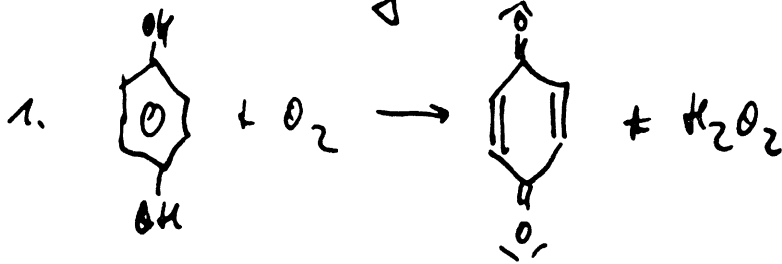
Entwicklerlösungen enthalten

- Entwicklersubstanz (z.B. Hydrochinon, Metol),
- ein Puffersystem (z.B. Phosphat/Hydrogenphosphat, pH=10,3),
- einen Verzögerer (KBr),
- und ein Konservierungsmittel gegen Luftsauerstoff (Na_2SO_3).

Durch die entsprechende Wahl dieser Komponenten kann man langsam oder schnell reagierende, kräftig oder schwach arbeitende, kontrasterhöhende oder ausgleichende Entwickler zusammenstellen. Das Konservierungsmittel wirkt dabei in folgender Weise:

Folie 5

Schutzwirkung:



4. Das Fixieren

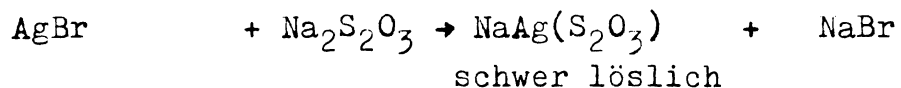
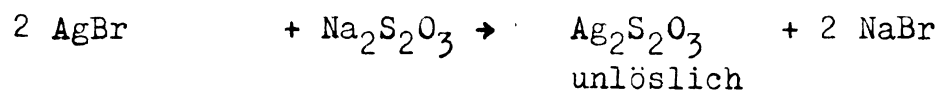
Damit das Bild im Tageslicht betrachtet werden kann, - das unreduziert gebliebene Silberbromid würde durch das Licht nachträglich geschwärzt -, müssen die nicht entwickelten Silberbromid-Kristalle aus der photographischen Schicht entfernt werden.

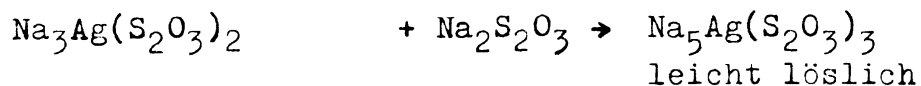
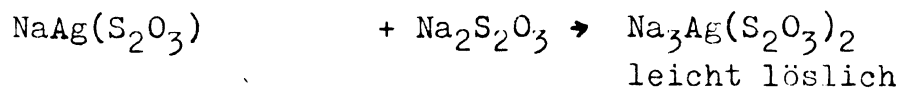
6. Versuch

Das in Versuch 3 entstandene AgBr wird mit etwas 10 %iger Thiosulfat-Lösung versetzt. Der Niederschlag löst sich auf.

Der Lösungsprozeß läuft in folgenden Schritten ab:

Folie 6





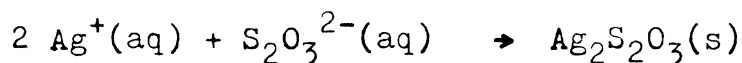
Silberbromid löst sich unter Bildung von Silber-Thiosulfat-Komplexen.

Bei der Fixierung ist jedoch darauf zu achten, daß das Thiosulfat im Überschuß vorhanden ist. Enthält das Fixierbad nicht mehr genügend Thiosulfat, so bildet sich lediglich schwerlösliches $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, welches zu braunen Flecken auf dem Bild führen kann.

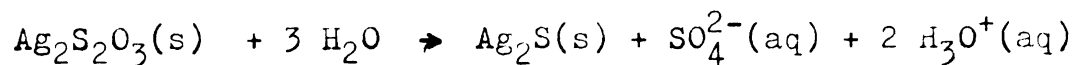
7. Versuch

10 ml 0,1-molarer AgNO_3 -Lösung werden mit wenigen Tropfen einer 10 %igen Thiosulfat-Lösung versetzt. Es bildet sich zunächst ein weißer Niederschlag, der sich aber rasch über die Farben Gelb, Rot und Braun zum Schwarzen hin verfärbt. (Sonnenuntergangsreaktion)

Es findet folgende Reaktion statt:



Das $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist nicht beständig und disproportioniert sofort in SO_4^{2-} und Ag_2S , welches einen schwarzbraunen Niederschlag bildet.



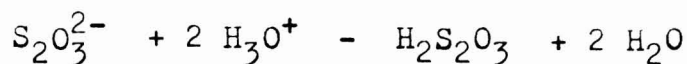
5. Das Wässern

Die Herstellung einer photographischen Aufnahme wird durch ein Wasserbad abgeschlossen. Es soll verhindern, daß Thiosulfat in der photographischen Schicht zurückbleibt. Wird das Thiosulfat nicht gründlich ausgewaschen, kann das Photomaterial nach einiger Zeit eine unerwünschte Gelbfärbung annehmen.

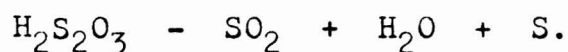
8. Versuch

In einem Reagenzglas werden zu 10 ml 2-normaler HCl etwa 5 ml 10 %ige Thiosulfatlösung gegeben. Nach ca 2 min entsteht ein gelber Niederschlag.

Die sich nach der Gleichung



formal bildende Thioschwefelsäure disproportioniert sofort nach



Der elementare Schwefel fällt als gelber Niederschlag aus und verursacht bei schlecht gewässerten Aufnahmen gelbe Flecken.

Am Ende des Vortrages wurde von einem Schwarz-Weiß-Negativfilm ein vergrößerter Abzug hergestellt. Dabei wurden nochmals alle Schritte des photographischen Verfahrens erläutert. Der entwickelte Abzug stellte eine mikroskopische Aufnahme einiger unbelichteter Silberhalogenid-Kristalle dar.

Literatur:

MEES, C. E. K./ JAMES, T. H.: Theorie of the photographic process. New York, 1966.

MUTTER, E.: Die Technik der Negativ- und Positiv-Verfahren. Wien, 1955 (Die wissenschaftliche und angewandte Photographie 5).