

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

407

EXPERIMENTALVORTRAG

SCHWARZ-WEISS-PHOTOGRAPHIE

SS 90

bearbeitet von RÜDIGER STAFFEL

Gliederung des Vortrages:

- I. Grundprinzip des photographischen Prozesses
- II. Die Chemie des photographischen Entwicklers
- III. Die Aufgabe des Fixierers
- IV. Die Bedeutung der Abschlußwässerung

I. Grundprinzip des photographischen Prozesses:

Die Photographie beruht auf der Veränderung von Stoffen unter adäquater Lichteinwirkung. Adäquate Lichteinwirkung bedeutet, daß einerseits die Energie der Strahlung genügend hoch sein muß, um diese Veränderung hervorzurufen, und daß andererseits der Stoff in der Lage sein muß, die angebotene Energie zu absorbieren.

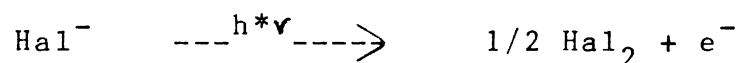
Bei der Schwarz-Weiß-Photographie wirken die Silberhalogenide AgCl, AgBr und AgI als diese veränderlichen Stoffe. Da diese Salze ihr Absorptionsmaximum im kurzwelligen, d.h. energiereichen, Bereich des sichtbaren Spektrums haben, müssen Sensibilisatoren, die die Absorptionsbreite auf das ganze sichtbare Spektrum ausdehnen in eine photographische Schicht mit eingelagert werden. Sensibilisatoren sind organische Farbstoffe (Polymethine, Cyanine), die von den Silberhalogenidkristallen adsorbiert werden. Diese Farbstoffe absorbieren außerhalb des Silberhalogenidabsorptionsmaximums und übertragen die aufgenommene Energie auf die Silberhalogenide, die entsprechend reagieren.

Die Empfindlichkeit der Silberhalogenide gegenüber der Lichtintensität hängt von der Art des Halogenids, als auch von der Kristallgröße ab. In der Praxis werden vor allem AgBr/AgCl-Mischkristalle verwendet.

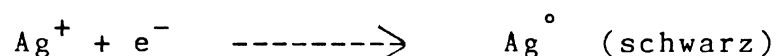
Je größer ein Kristall ist, desto mehr Licht pro Zeiteinheit vermag er zu absorbieren, deshalb sind Größe und Empfindlichkeit direkt proportional. In der Praxis wird die Größe der Silberhalogenidkristalle durch zwei entgegengesetzte Interessen bestimmt. Zwar steigt die Empfindlichkeit mit der Größenzunahme, doch das Auflösungsvermögen sinkt. Das Optimum des Auflösungsvermögens liegt bei möglichst kleinen Kristallen.

Die in der photographischen Praxis verwendeten Silberhalogenide kristallisieren kubisch, wobei die Halogen- und die Silberionen jeweils kubisch-flächenzentrierte Teilgitter bilden. In diesen Kristallen liegt eine sogenannte Frenkel-Fehlordnung vor. Hierbei haben einige Silberionen ihre Gitterplätze verlassen; sie bewegen sich als Zwischengitter-Silberionen frei im Kristall.

Treffen mehrere Lichtquanten - im Optimalfall reichen 4 Quanten aus - mit einer Energie weniger eV auf ein Silberhalogenidkorn auf, so wirken diese nach Absorption in der Weise, daß ein Valenzelektron des Anions angeregt wird. Bei entsprechender Anregung wird ein Elektron abgegeben. Das Halogenatom verbleibt auf dem Gitterplatz. Betrachtet man dieses Atom für sich allein, so ist es elektrisch neutral. Da die positive Umgebung des Halogenatoms, verursacht durch die Gittersilberionen, unkompensiert einwirkt, entsteht an der Stelle des Halogenatoms eine positive Ladung gegenüber dem restlichen Gitter. Dieser Ladungszustand wird als Defektelektron bezeichnet. Diese Defektelektronen sind an Halogenatome gebunden. Eine Verschiebung dieses Defektelektrons auf verschiedene Halogenatome ist aber möglich. Der erste Schritt des Elementarprozesses kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:



Das freie Elektron reagiert mit einem Zwischengitter-Silberion:



An dieser Stelle bilden sich Aggregate von Silberatomen.
Chemie in der Schule: www.chids.de

Das gebildete elementare Silber ist schwarz gefärbt. Diese Reaktion stellt den Grundprozeß der Schwarz-Weiß-Photographie dar. Die starke Lichtempfindlichkeit der Halogenide in diesen Kristallen liegt in der leichten Reduzierbarkeit des Silbers begründet. Bei Halogeniden in Kombination anderer Kationen findet der erste Schritt des photographischen Elementarprozesses nicht statt.

Die Silberhalogenidschwärzung durch energiereiche Strahlung soll im 1. Versuch gezeigt werden.

Geräte: 2 Reagenzgläser (100 ml); 2 kleine Reagenzgläser; Büchnertrichter mit Saugflasche; Filterpapier; UV-Lampe (366 nm), Aluhülle für 1 großes Reagenzglas; Wasserstrahlpumpe, Glasfilter; Petrischalen; Reagenzglasgestell für Demonstrationzwecke; Spritzflasche

Chemikalien: 100 ml 10%ige KCl-Lösung; 10 ml 5%ige AgNO_3 -Lösung

Durchführung: In jedem der beiden großen Reagenzgläser befindet sich 50 ml der KCl-Lösung. Die zwei kleinen Reagenzgläser sind mit je 5 ml 5%iger AgNO_3 -Lösung gefüllt. Nach Vereinigung des Inhaltes der kleinen Reagenzgläser mit den verschiedenen Halogenidlösungen werden AgCl -Niederschläge beobachtet. Eines der großen Reagenzgläser fungiert als Dunkelansatz. Zu diesem Zwecke wurde es vor der Vereinigung mit Alufolie lichtdicht verschlossen. Die Silbernitratlösung wurde über einen Trichter zugeführt. Angefangen mit dem AgCl -Hellansatz werden die Niederschläge nacheinander auf verschiedene Filterpapiere abgesaugt. Der Niederschlag des Hellansatzes wird dem UV-Licht (366 nm) ausgesetzt. Der Dunkelansatz wird über einen Trichter, dessen verjüngter Teil die abdeckende Alufolie des Büchnertrichters durchsticht, dem Büchnertrichter zugeführt.

Nach ca. 3 bis 4 Minuten Belichtung des Hellansatzes werden, die auf dem Filterpapier befindlichen Niederschläge nebeneinander demonstriert. Es wird mit dem Spatel die Oberfläche des Hellansatzes abgekratzt, um die Lokalisation der Verfärbung auf die Oberfläche zu veranschaulichen. Beide Ansätze werden herumgereicht.

Ergebnis: Nach 3 bis 4 minütiger Belichtung verfärbt sich die Oberfläche des Hellansatzes dunkel, wohingegen der AgCl -Niederschlag des Dunkelansatzes wesentlich heller erscheint. Da abgesehen von der Belichtung alle anderen Parameter identisch waren, zeigt dieser Versuch die Wirkung energiereicher Strahlung auf Silberhalogenidniederschläge.

Die Versuchsdurchführung beschränkte sich nicht auf die Schwärzung im Reagenzglas, wie sie in einigen Vorschriften beschrieben wird. Das Aufbringen des Niederschlages auf ein Filter dient der Ober-

flächenvergrößerung. Diese ist notwendig, damit eine vorzeigbare Reaktion innerhalb kurzer Zeit stattfinden kann.

Diese Erkenntnis nutzend, wurde eine lichtempfindliche Schicht auf Papier hergestellt. Dabei wurde ein Filterpapier mit einer $K(Hal)-AgNO_3$ -Gelatinelösung getränkt. Das Papier wurde getrocknet. Die Silberhalogenidschicht ist nun sehr fein auf der Unterlage verteilt.

2. Versuch: Belichtung eines selbst hergestellten Photopapiers:

Geräte: UV-Lampe (366 nm); Petrischale; lichtundurchlässiges Muster;

Chemikalien: vorbereitetes Photopapier (50 ml 15%iger $KCl/2\%$ iger $KBr/15\%$ iger Gelatinelösung und 50 ml 10%iger $AgNO_3$ -Lösung werden vereinigt; das Papier wird mit dieser Lösung getränkt)

Durchführung: Das vorbereitete Photopapier wird dem Alufolienschutz entnommen. Es wird ein lichtundurchlässiges Muster aufgelegt, bevor das Papier dem UV-Licht ausgesetzt wird.

Ergebnis: Nach wenigen Minuten verfärben sich die ungeschützten Teile des Papiers; die unbelichteten bleiben hell. Das aufgelegte Muster hebt sich als heller Bereich gegen die dunkle Umgebung ab.

Der 2. Versuch basiert auf dem gleichen Grundprinzip wie das vorhergehende Experiment. Das von mir hergestellte Photopapier beinhaltet die gleichen Elementarbestandteile wie käufliches Papier. Die Bedeutung des Silberhalogenidniederschlags wurde schon geklärt.

Mit diesem Versuch sollte eine Anregung der Frage nach der Funktion der Gelatine geschaffen werden. Zum einen dient die Gelatine, wie den meisten Zuhörern bekannt sein dürfte, als Bindemittel. Die zweite, wesentliche Aufgabe besteht in der Schutzkolloidwirkung. Hydrophile Kolloide umgeben sich im Wasser mit einer Hydrathülle. Dabei sind die Wasserdipole an der Oberfläche adsorbiert. Da alle,

in der Lösung befindlichen, gleichartigen Teilchen nun die gleiche Oberflächenladung zeigen, kommt es zur gegenseitigen Abstoßung. Die Silberhalogenide stellen hydrophobe Kolloide dar. Ihnen fehlt die schützende Wasserhülle, so daß die Teilchen zur Zusammenlagerung neigen. Dabei entstehen in statistischer Verteilung die unterschiedlichsten Korngrößen. Wie oben erwähnt, ist die Lichtempfindlichkeit eine Funktion der Korngröße, so daß stark heterogene Photopapiere entstehen würden. Bei Zugabe von Gelatine umgeben sich die Silberhalogenidkörner mit einer Gelatineschicht, die als Schutzkolloid wirkt. Diese ist hydrophil, so daß die Oberfläche wieder mit Wasserdipolen umgeben werden kann. Die Teilchen stoßen sich als Folge dieser Hydratisierung ab, so daß die Zusammenballung nur bis zu einer bestimmten Korngröße erfolgen kann. Dadurch kann auf dem Photopapier eine gleichmäßige Verteilung von Silberhalogenidkristallen - mit einer annähernd homogenen Lichtempfindlichkeit - erzeugt werden.

Die Schutzkolloidwirkung der Gelatine soll im 3. Versuch demonstriert werden:

Geräte: 2 kleine Reagenzgläser; Reagenzglasprojektor mit Halterungsküvette; Reagenzglasständer

Chemikalien: 15 ml einer 5%igen KCl/1%igen Gelatinelösung; 15 ml einer 5%igen KCl-Lösung; 6 ml 0,5%ige Silbernitratlösung

Vorbereitung: Je 15 ml der verschiedenen Halogenidlösungen werden auf 2 verschiedene Reagenzgläser verteilt. Je 3 ml der Silbernitratlösung befinden sich in zwei weiteren Reagenzgläsern.

Durchführung: Die Silbernitratlösungen werden mit den Inhalten der beiden anderen Reagenzgläser vereinigt. Die beiden Reagenzgläser werden nacheinander projiziert.

Ergebnis: Während der gelatinefreie Reagenzglasinhalt das Licht nicht durchläßt, da die AgCl-Teilchen so groß sind, daß sie das gesamte einfallende Licht streuen, so stellt die Gelatinelösung eine durchleuchtbare, wenig Licht absorbierende, Masse dar.

Von einer längeren Belichtung wird abgeraten, da sonst elementares Silber gebildet wird und die Gelatinelösung keine Durchleuchtung mehr ermöglicht. Außerdem kommt es zu einer Sedimentation im Parallelansatz, so daß hier - entgegen der Forderung - eine Durchsicht möglich wird.

Wie die beiden ersten Versuche gezeigt haben, bedarf es einer langzeitigen, energiereichen Bestrahlung, um die Silberhalogenidkristalle in Ag° und $1/2 \text{Hal}_2$ zu spalten.

In der photographischen Praxis wird das lichtempfindliche Material in der Größenordnung eines Sekundenbruchteils belichtet, wobei das einstrahlende Licht wesentlich energieärmer ist als die oben verwendete Strahlung. Bei dieser Belichtungsdauer entsteht kein sichtbares Silber, sondern nur sogenannte Silberkeime, die winzige Spuren elementaren Silbers darstellen. Diese Silberkeime sind nicht sichtbar, sie bleiben aber im Niederschlag oder - bei Belichtung eines lichtempfindlichen Papierses - in der Photoschicht bestehen. Solche Keime erzeugen also nur ein latentes (verborgenes) Bild.

Damit diese Keime erzeugt werden können, müssen einige Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Rückreaktion des zu Beginn geschilderten Elementarprozesses durch Rekombination eines Photoelektrons mit einem Defektelektron muß verhindert werden.
2. Die Photoelektronen müssen mit Silber reagieren und dürfen nicht anderweitig eingefangen werden.
3. An dem Ort der einmaligen Reaktion von Elektronen mit Zwischengittersilberionen müssen weitere analoge Reaktionen stattfinden, um Latentbildkeime zu bilden.

4. Die Latentbildkeimbildung muß an der Kristalloberfläche erfolgen, damit diese für die Katalysefunktion verwendungsfähig sind.

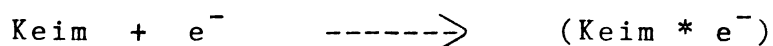
5. Außerdem dürfen die gebildeten Defektelektronen das gebildete, elementare Silber nicht wieder sofort oxidieren.

Die gestellten Bedingungen werden teilweise durch Gold-, Selen- und vor allem Schwefelverunreinigungen erfüllt. Die Dotierung kann durch besondere Gelatinezusätze gesteuert werden. Damit ist eine weitere Möglichkeit der Empfindlichkeitsvariation gegeben. Die verunreinigenden Ionen können z.B. von Defektelektronen oxidiert werden, so daß diese Verunreinigungen in Konkurrenz zu der unter Punkt 1 und 5 geschilderten Problemreaktion stehen.

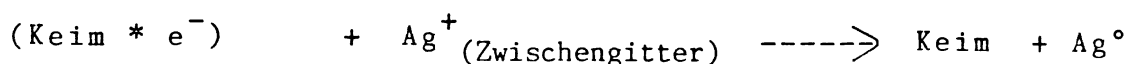
Eine solche Verunreinigung wird Reifekeim genannt. Diese Reifekeime steuern zusätzlich die Topographie der Latentkeimbildung. Da diese sich an der Oberfläche von Silberhalogenidkristallen befinden, wird durch die Dotierung die 4. Bedingung ebenfalls erfüllt.

Die Funktion der Reifekeime, die i.d.R. Silbersulfidspuren sind, im Sinne der 2. und 3. Bedingung ist noch nicht vollständig diskutiert.

Eine relativ einfache Theorie unterstellt, daß es sich bei den Reifekeimen um Fallen für Photoelektronen handelt (Gurney-Motzsche-Theorie).



Zufällig herandiffundierende Zwischengittersilberionen würden an diesen - mit Elektronen besetzten - Haftstellen reduziert, wobei die Falle, durch Abgabe des Elektrons, reaktiviert würde.



Mehrfache Wiederholung dieser beiden Teilprozesse führt zur Ag° -Aggregatbildung an einem bestimmtem Ort.

Alternativ entwickelte Modelle gehen von einer positiven Potentialsenke aus, in der Elektronen und Zwischengittersilberionen zusammentreffen. Ab einer bestimmten Aggregatgröße, können direkt Zwischengittersilberionen angelagert werden, die aufgrund ihrer positiven Ladung zu einer Elektronenfalle werden.

Beide Theorien stellen Modelle dar, die nur einen Teilaspekt der Latentkeimbildung abdecken; konstruierte Spezialfälle vermögen sie nicht zu erklären.

Durch einen Zufall fand man heraus, daß diese Silberkeime bei Zugabe geeigneter Reduktionsmittel eine katalytische Wirkung auf die Reduktion der Silberionen des restlichen Kristalles haben.

Die Menge der Silberkeime ist proportional zum Lichteinfall. Da die Katalysewirkung eine Funktion der Anzahl der Silberkeime ist, sind trotz des Entwicklungsprozesses Schwärzung und Lichteinfall direkt proportional.

Die Beschleunigung des photographischen Prozesses auf die 10^6 fache Geschwindigkeit soll durch den nächsten Versuch gezeigt werden.

4. Versuch: Beschleunigte Schwärzung durch Entwicklereinwirkung:

Geräte: 3 Reagenzgläser (100 ml); Alufolie; Tropfpipetten; Reagenzglasdemonstrationsständer

Chemikalien: 3 * 75 ml einer 0,5%igen KCl /0,1%igen Gelatinelösung;
3 * 3 ml 0,5%ige Silbernitratlösung; 3 * 3 ml Fotoentwickler; 3 Gummistopfen

Vorbereitung: Je 75 ml der KCl -Gelatinelösung befinden sich in den Reagenzgläsern. Der Aluschutz für 1 Reagenzglas ist vorbereitet. Er wird über das Reagenzglas gestülpt, bevor die Silbernitratlösung hinzugegeben wird.

Durchführung: Es werden jeweils eine Halogenid- mit einer Silbernitratlösung vereinigt. Zum Dunkelansatz und einem der beiden Lichtansätze werden 3 ml des Fotoentwicklers gegeben. Alle Lösungen werden geschüttelt, nachdem die Reagenzgläser mit einem Gummistopfen verschlossen wurden. Die Lösungszusätze zum Inhalt des Dunkelansatzes erfolgen mittels Pipette, die durch die Aluabdeckung der Reagenzglasöffnung hindurchgestochen wird. Die Aluhülse muß als Einheit abziehbar sein.

Ergebnis: Der mit Entwickler versetzte Lichtansatz zeigt momentane Schwarzfärbung, wohingegen der zweite Licht- und der Dunkelansatz eine Schwarzfärbung vermissen lassen. Nach Entfernung der Aluhülse sollte sich auch der Dunkelansatz schwarz färben.

Der Dunkelansatz kann weit über 15 Minuten stehen, ohne daß er verfärbt wird; doch sollte die Zeitspanne nicht so groß sein, da ansonsten die Verfärbung auf einem karamelbraunem Ton stehen bleibt. Die Ursache für die ausbleibende Schwarzfärbung dürfte in der Korngröße der Silberhalogenidpartikel liegen. Je länger die Lösung steht, desto größere Aggregate können sich bilden. Der Entwickler kann nur die Oberfläche dieser Aggregate in kürzester Zeit angreifen. Dies führt zu Silberhalogenidpartikeln, die nur noch einen bestimmten Teil des sichtbaren Lichtes absorbieren, wohingegen das Restlicht reflektiert wird.

Da die Funktion des Entwicklers im 2. Abschnitt des Vortrages genauer untersucht wird, sollte hier nur erwähnt werden, daß es sich um ein Reduktionsmittel handelt, das den photographischen Prozeß beschleunigt.

Von der Aufnahme zum Bild

Wird ein bestimmtes Motiv fotografiert, so fällt durch die Öffnung der Blende, das von diesem Motiv reflektierte, Licht auf einen lichtempfindlichen Film. Auf diesem Film wird ein latentes Bild erzeugt.

Von den hellen Flächen des Objektes wird viel Licht reflektiert, das auf dem Film viele Latentbildkeime erzeugt. Die dunklen Bereiche des Motivs reflektieren entsprechend weniger Licht, so daß die, diesen Bereichen zuzuordnenden, Stellen des Films weniger Latentbildkeime enthalten. Nach der Entwicklung erscheinen die dunklen Bereiche des Motivs als helle Stellen auf dem Film; analoges gilt für helle Motivbereiche. Der entwickelte Film ist - im Vergleich zum Objekt - ein Negativ.

Bei der sogenannten Positiventwicklung wird ein Bild erzeugt, das den Helligkeitsstufen des Ursprungbildes entspricht. Dieser Teilschritt stellt im Grundsatz ebenfalls eine Negativentwicklung dar, jedoch wird hier ein Negativ eines Negativs erzeugt.

Motiv wird fotografiert;
es resultiert ein belichteter Film



Negativprozeß:

Film wird entwickelt



Zwischenwässerung (Herauswaschen
des restl. Entw.)



Film wird fixiert



Abschlußwässerung (Herauswaschen
des restl. Fix.)



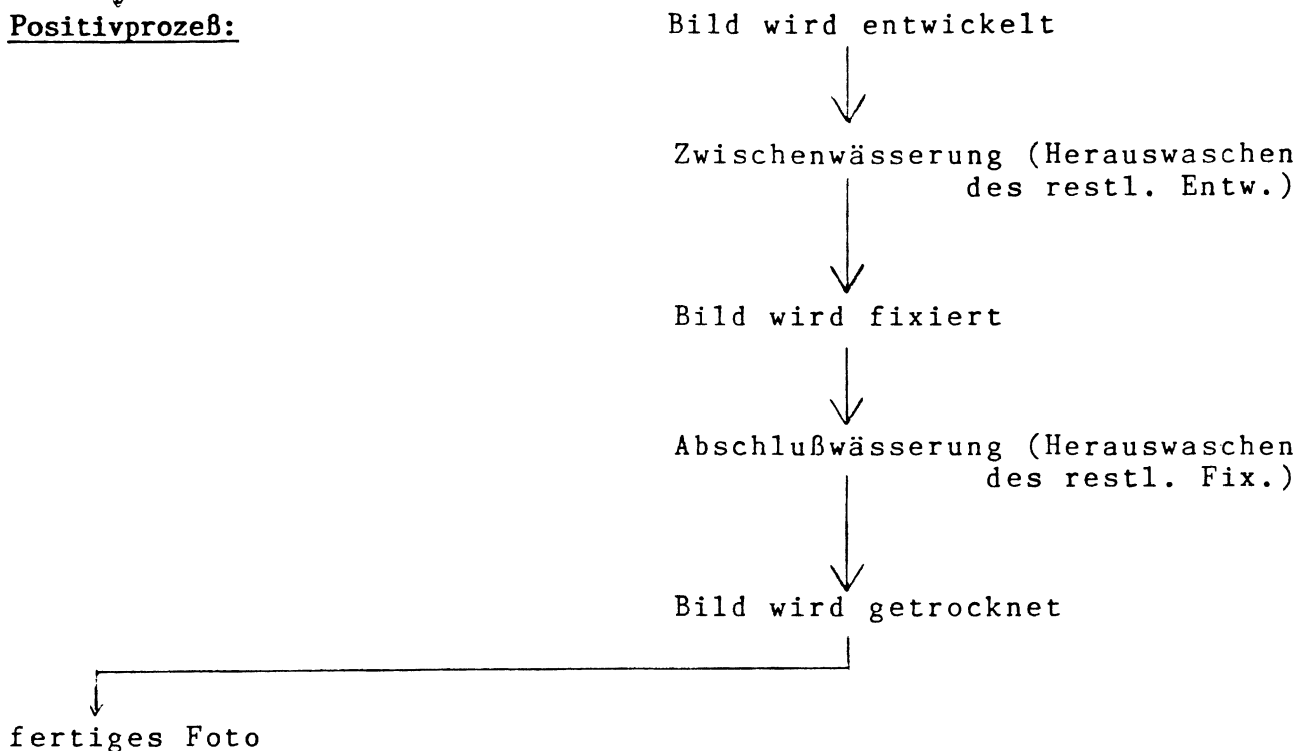
Film wird getrocknet



mittels Vergrößerungsapparat
wird das Negativ auf Foto-
papier projiziert



Positivprozeß:



Da sich die beiden Teilschritte Negativ- und Positivprozeß - abgesehen von der Verwendung des lichtempfindlichen Materials - entsprechen, sollen die Einzelschritte der Entwicklung nur am Positivprozeß demonstriert werden.

Der Negativprozeß beinhaltet zudem noch den Nachteil, daß das photographische Material wesentlich empfindlicher ist. So sind die Negativmaterialien i.d.R. empfindlich für alle Wellenlängen des sichtbaren Bereiches. Diese Eigenschaft hat zur Folge, daß der gesamte Entwicklungsprozeß in einer Entwicklerbox stattfinden muß. Der Film kann erst nach der Abschlußwässerung dieser Box entnommen werden. (Im Vortrag wird eine solche Box demonstriert.)

Positivmaterial ist - aufgrund der fehlenden Sensibilisatoren - für den langwelligen Bereich unempfindlich. Daher können diese Entwicklungsschritte bei Rotlicht durchgeführt werden.

5. Versuch: Die Positiventwicklung:

Zunächst wird mittels Diaprojektor ein Negativ projiziert. Auf den Kehrwert der ursprünglichen Helligkeitsstufen wird verwiesen.

Geräte: Rotlichtlampen; Vergrößerer; 3 Glaskörper mit einer Ansichtfläche von 20*20 cm (das Volumen sollte möglichst gering sein); Klammern; Entwicklerschale

Chemikalien: Fotoentwickler; Essigsäure für das Stoppbad; Fixierer; Photopapier

Vorbereitung: Je ein Glaskörper wird mit Entwickler, Stoppbad und Fixierer gefüllt.

Durchführung: Der gesamte Versuch findet bei Rotlichtbeleuchtung statt.

Zunächst wird ein Photopapier mittels Vergrößerer, der wie ein Diaprojektor arbeitet, belichtet. Der Vorteil dieses Vergrößerungsgerätes gegenüber dem Diaprojektor liegt in der Dosierbarkeit der Lichtmenge. Das belichtete Bild wird für ca. 1 Minute in das Entwicklergefäß getaucht. Anschließend wird das Papier über das Stoppbad in den Fixierer gegeben. Aus dem Fixierbad herausgenommen, wird die Abschlußwässerung durchgeführt.

Ergebnis: Durch die Belichtung werden, wie oben geschildert, Latentbildkeime erzeugt, die durch den folgenden Entwicklungsprozeß das gewünschte Schwarz-Weiß-Bild liefern.

II. Chemie des photographischen Entwicklers

- Bestandteile eines Entwicklers: a) ein oder mehrere organische Reduktionsmittel
- b) Alkaliengzusatz
 - c) Antioxidans
 - d) Verzögerer

Der, von mir hergestellte, Fotoentwickler enthält:

- 1 g Metol (4-Methylaminophenol) = Reduktionsmittel
- 3 g Hydrochinon = Reduktionsmittel
- 13 g Natriumsulfit (wasserfrei) = Antioxidans
- 26 g Natriumcarbonat (wasserfrei) = Alkaliengzusatz
- 1 g Kaliumbromid = Verzögerer

Sowohl Metol als auch Hydrochinon dienen als Reduktionsmittel. In der Praxis werden kaum noch Einkomponentenentwickler verwendet. Dieser Handhabung Rechnung tragend, verwendete ich ebenfalls zwei verschiedene Reduktionsmittel. Da jedes dieser Reduktionsmittel eine etwas andere Wirkung zeigt, kann damit ein breiteres Spektrum abgedeckt werden. Wohingegen Metol einen Oberflächenentwickler darstellt, der das zu entwickelnde Bild relativ schnell hervorbringt, ist Hydrochinon ein Tiefenentwickler, dessen Vorteil in der höheren Kontrastverstärkung liegt.

Wirkungsweise der einzelnen Bestandteile:a) Reduktionsmittel:

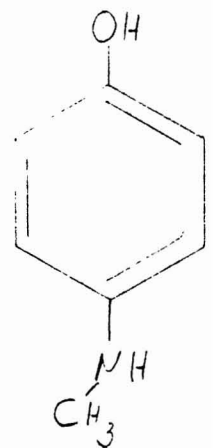
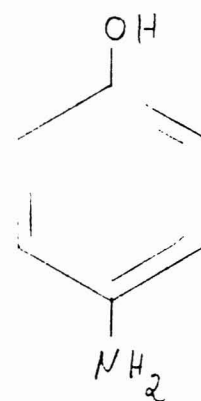
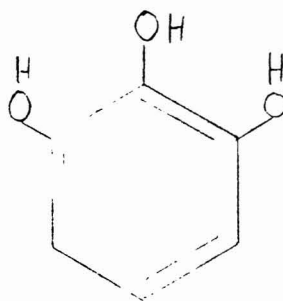
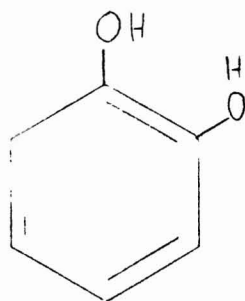
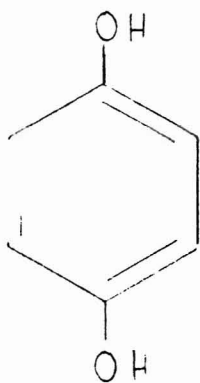
Voraussetzung für die Reduktionsmittelfunktion bei der photographischen Entwicklung ist, daß das Redoxpotential des zugegebenen Entwicklers negativer ist als das Redoxsystem Ag^+/Ag^0 .

Alle Redoxsysteme, die ein kleineres Redoxpotential als 0,7991 V haben, vermögen Ag^+ zu reduzieren.

Es gilt: $\Delta E = E(\text{Entwickler}) - E(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0)$
wobei ΔE kleiner 0 sein muß.

In der Praxis werden meistens aromatische Polyhydroxy- oder Polyaminoverbindungen verwendet. Diese Benzolabkömmlinge müssen mindestens zwei Hydroxyl- oder Aminogruppen in ortho- oder para-Stellung oder aber wenigstens je eine dieser beiden Gruppen gleichzeitig besitzen.

Beispiele einiger - in der Praxis verwendeter - Entwickler:



Hydrochinon

Brenzkatechin

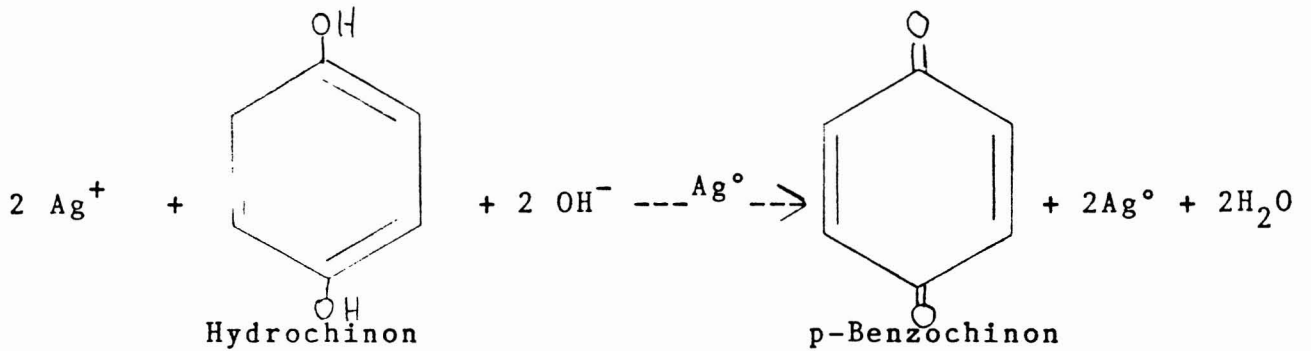
Pyrogallol

4-Aminophenol

Metol

Da diese Entwickler analog reagieren, soll die Redoxreaktion nur am Beispiel des, am häufigsten verwendeten, Hydrochinons demonstriert

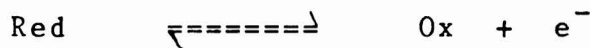
Der reine Reduktionsprozeß verläuft gemäß folgender Bruttogleichung:



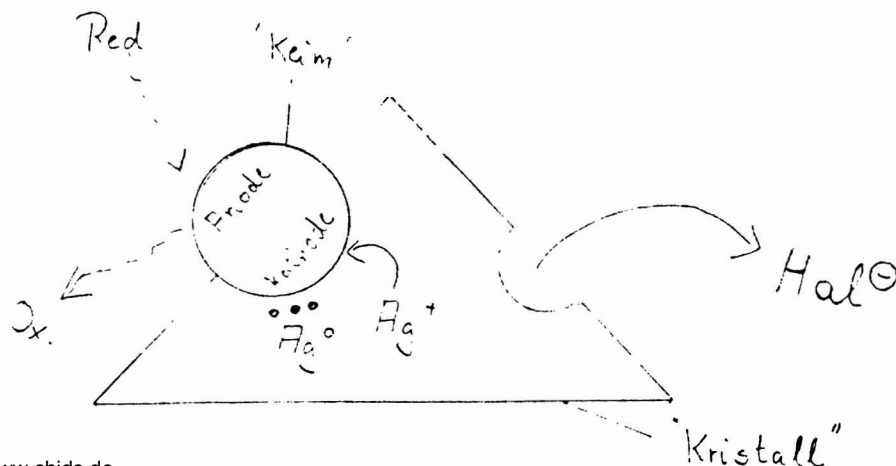
Hydrochinon stellt dabei die reduzierte, Benzochinon die oxidierte Form des Entwicklers dar.

Wie oben erwähnt, katalysiert elementares Silber, in Form der Latentbildkeime, die Reaktion.

Der Latentbildkeim fungiert als bifunktionelle Elektrode. In Wechselwirkung mit dem Fotoentwickler läuft dabei der anodische Teilprozeß ab, indem die Elektronen - von der reduzierten Form des Entwicklers - an den Latentbildkeim abgegeben werden.

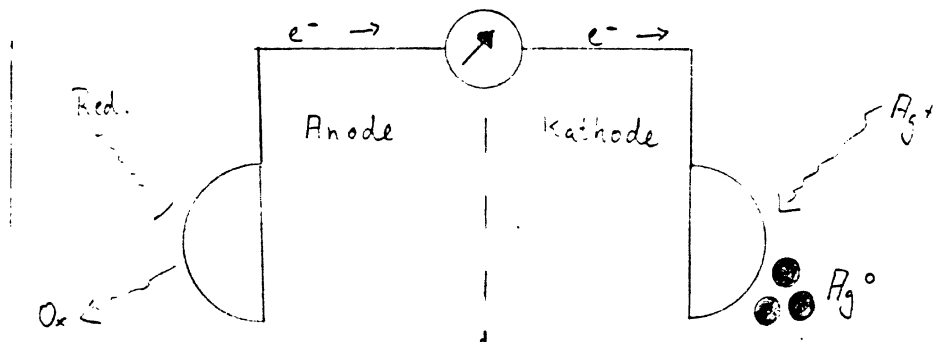


An der Grenzfläche Silberkeim/Kristall findet der kathodische Teilprozeß, die Reduktion unbelichteter Zwischengittersilberionen des eigenen Kristalles statt.



Jedes Zwischengittersilberion, das entladen wird, bewirkt, daß ein Br^- den Kristall verläßt. Dieser Vorgang wurde in dem obigen Modell berücksichtigt.

Um den Charakter der bifunktionellen Elektrode stärker hervorzuheben, soll die schematische Übersichtsdarstellung in ein Ersatzschaltbild übersetzt werden.



Durch die Oxidation des Entwicklers wird die, im linken Gefäß befindliche, Elektrode negativ aufgeladen. Durch die Hintereinanderschaltung beider Elektrodenteile (im Schema durch eine Leitung dargestellt; in der Praxis sind dies nur zwei unterschiedliche Bereiche eines Latentbildkeimes) fließt die negative Ladung auf die Elektrode des 2. Gefäßes, die die Silberionen zu elementarem Silber reduziert, ab.

Die Reaktionen der beiden Teilprozesse können nach der Nernst-Gleichung wie folgt beschrieben werden:

Anode:

$$E_{(\text{Ent.ox/red})} = E^{\circ}_{(\text{Ent.ox/red})} + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln ([\text{Ox}] / [\text{Red}] \cdot (\text{OH}^-)^2)$$

oder vereinfacht, wobei lt. Bruttogleichung $n=2$, $R =$ allg. Gaskonstante, $T = 298,15 \text{ K}$, $F =$ Faradaykonstante,

$$E_{(\text{Ent.ox/red})} = E^{\circ}_{(\text{Ent.ox/red})} + 0,03 \cdot \log ([\text{Ox}] / [\text{Red}] \cdot (\text{OH}^-)^2)$$

Kathode:

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} + (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln (\text{Ag}^+)$$

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} + 0,06 \cdot \log (\text{Ag}^+)$$

Aus der Bruttogleichung ergibt sich für $n=2$, da dann aber auch 2 Ag^+ zu berücksichtigen sind, der Faktor 2 als Potenz der Konzentration im log steht, kürzt sich dieser Faktor heraus.

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} + (R \cdot T / 2 \cdot F) \cdot \ln (\text{Ag}^+)^2$$

Die Gesamtgleichung zur Berechnung der Potentialdifferenz zwischen Entwickler- und Silberredoxpotential entspricht:

$$\Delta E = E_{(\text{Entwickler})} - E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)}$$

$$\Delta E = E^\circ_{(\text{Ent.ox/red})} + 0,03 \cdot \log (\text{Ox} / \text{Red} \cdot (\text{OH}^-)^2) - (E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} + 0,06 \cdot \log (\text{Ag}^+))$$

Dieses System führt immer dann zur Entwicklung des Schwarz-Weiß-Systems, wenn E kleiner 0 ist.

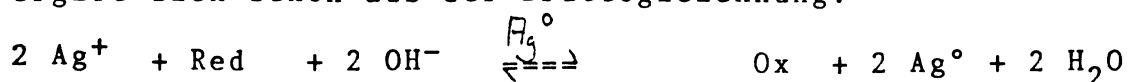
Die Reaktion läuft um so schneller ab, je stärker negativ E wird.

Dies ist der Fall, wenn $E_{(\text{Entwickler})}$ möglichst klein, bzw.

$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)}$ möglichst groß wird.

b) Alkaliensatz:

Eine Möglichkeit die Reaktionsgeschwindigkeit zu manipulieren ergibt sich schon aus der Bruttogleichung:



Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang führt eine Erhöhung des pH-Wertes (= Erhöhung der OH^- -Konzentration) zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des reduzierten Silbers. Wird umgekehrt der pH-Wert erniedrigt (ansäuern), so wird das Gleichgewicht nach links verschoben und die gewünschte Reaktion läuft nur langsam ab, bzw. unterbleibt.

Dieser Sachverhalt läßt sich auch über die Nernst-Gleichung untermauern.

$$E_{(\text{Ent.ox/red})} = E^{\circ}_{(\text{Ent.ox/red})} + 0,03 * \log \left(\text{Ox} / \text{Red} * (\text{OH}^-)^2 \right)$$

pH-Erniedrigung heißt, daß die Konzentration an OH^- erniedrigt wird. Dadurch wird $E_{(\text{Ent.ox/red})}$, da die OH^- -Konzentration im Nenner des Bruches steht, größer. E wird weniger negativ.

Gemäß der oben getroffenen Aussage verringert sich dabei die Reduktionswirkung des Entwicklerredoxsystems, woraus eine Verminderung der Entwicklungsgeschwindigkeit resultiert.

Diese theoretischen Forderungen sollen mit dem folgenden Experiment bewiesen werden.

6. Versuch: Alkalienszusatz:

Geräte: Reagenzglas (100 ml); Demonstrationsreagenzglasständer;
Tropfpipetten

Chemikalien: 75 ml 0,5%ige KCl/0,1%ige Gelatinelösung;
3 ml 0,1%ige Metol- 0,3%ige Hydrochinonlösung; 3 ml 0,5%ige Silbernitratlösung; 1 ml 2n Natronlauge

Vorbereitung: Die 75 ml KCl/Gelatinelösung befinden sich vor Versuchsbeginn im 100 ml-Reagenzglas.

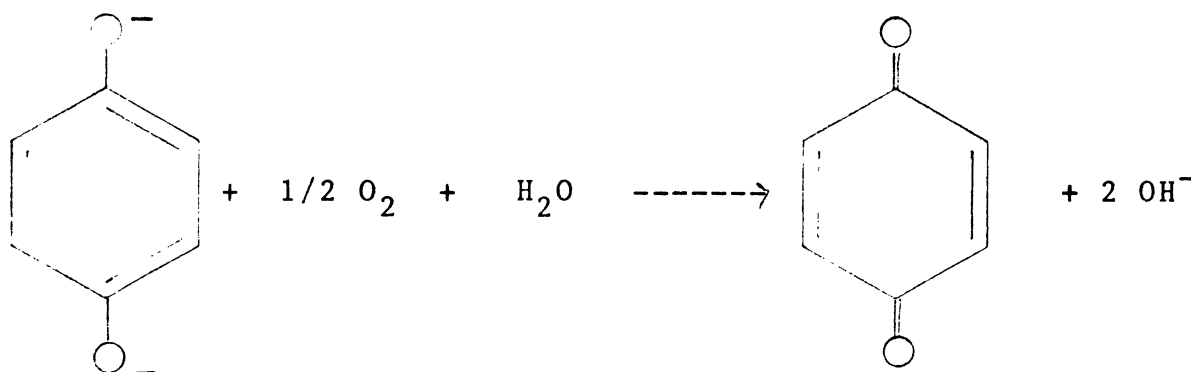
Durchführung: Durch Zugabe der Silbernitratlösung fällt ein weißer Niederschlag. Nach kräftiger Durchmischung werden 3 ml einer Reduktionsmittellösung zugegeben. Ein Teil der Lösung wird in ein anderes Reagenzglas gegossen, bevor die Natronlauge hinzugefügt wird. Dieser Teil stellt die Vergleichslösung dar.

Ergebnis: Ohne Alkalienszusatz unterbleibt die Reaktion. Erst nach Laugenzugabe findet die geforderte Reaktion statt und es tritt Schwarzfärbung auf. Das Ergebnis belegt die obige Forderung.

c) Natriumsulfit als Antioxidans:

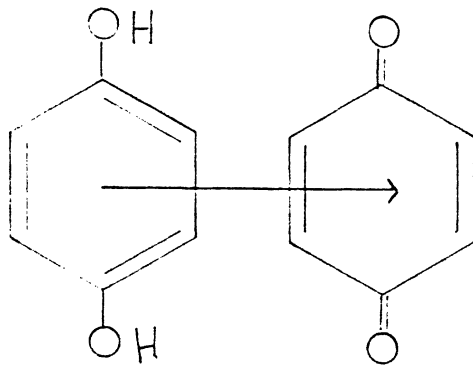
In der obigen Bruttogleichung trat als Endprodukt das para-Benzochinon auf. Diese Gleichung ist streng genommen nur dann gültig, wenn die Entwicklerzusatzstoffe fehlen. Das Auftreten des Benzoquinons oder - bei Verwendung analoger Reduktionsmittel - anderer chinoider Strukturen ist aus vielen Gründen unerwünscht. Diese chinoiden Moleküle reagieren z.B. mit den Aminogruppen der Gelatine (sie färben dadurch die Photoschicht an). Eine Anreicherung des Oxidationsproduktes führt zu einer Verschiebung des Redoxpotentials zu positiveren Werten, woraus eine Verminderung der Potentialdifferenz zwischen Entwickler- und Silbersystem resultiert. Dieser Sachverhalt läßt sich durch die Nernst-Gleichung veranschaulichen (s.o.). Die Konzentration der oxidierten Form des Entwicklers steht im Zähler des Terms. Eine Erhöhung führt zur Erhöhung des Redoxpotentials.

Da der Fotoentwickler dem Luftsauerstoff - selbst bei Minimierung der Grenzfläche Luft/Entwickler - ausgesetzt ist, können die Reduktionsmittel bei fehlendem Oxidationsschutz schon durch Luftsauerstoff oxidiert werden.



Der Verbrauch der reduzierten Form macht den Entwickler untauglich. Eine solche Untauglichkeit durch Verbrauch des Reduktionsmittels und eine Anreicherung des Oxidationsproduktes wird durch eine Braunfärbung des Entwicklers angezeigt. Diese Braunfärbung tritt - selbst nach Antioxidanzzusatz - bei verbrauchten oder alten Entwicklern auf.

Ursache dieser Verfärbung ist die Bildung von Charge-transfer-Komplexen der reduzierten mit der oxidierten Form.



Chinhydron (Charge-transfer-Komplex)

+M-Effekt der -I-Effekt der
OH-Gruppen C=O-Gruppen

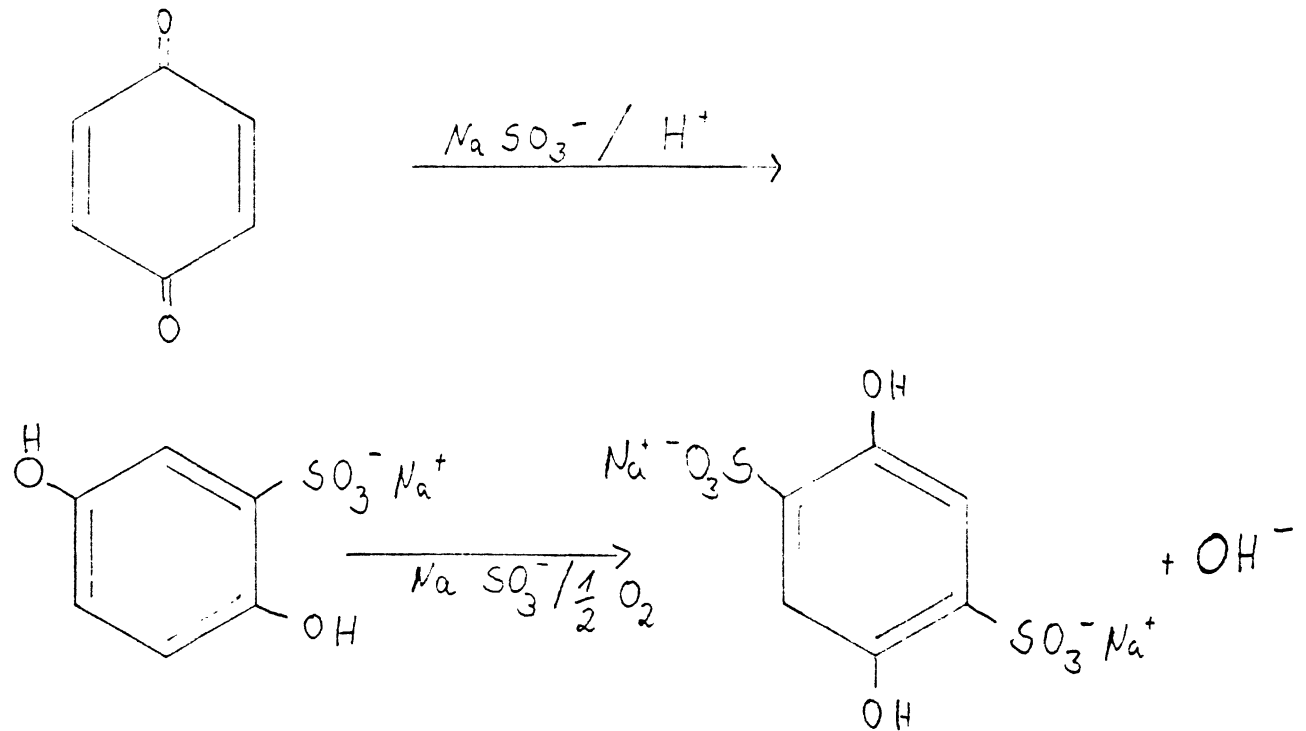
Dieser Charge-transfer-Komplex ist auf eine Wechselwirkung zweier π -Elektronensysteme zurückzuführen, wobei das eine System einen π -Elektronenüberschuß, das andere dagegen einen Mangel aufweist. Die entstehenden Wasserstoffbrückenbindungen tragen zur Stabilität des Komplexes bei. Diese Chinhydrone zerfallen im alkalischen Medium teilweise in Semichinon-Anionen, die mesomeriestabilisierte Radikalanionen darstellen.

Durch Sulfitzusatz wird der Luftsauerstoff chemisch gebunden.

Dabei wird Sulfit zum Sulfat oxidiert.



Entstehendes para-Benzochinon wird durch Anlagerung des Sulfits in Hydrochinonsulfon- und Hydrochinondisulfonsäure umgewandelt.



Natriumsalz der
Hydrochinonsulfonsäure

Dinatriumsalz der
Hydrochinondisulfonsäure

Diese beiden Produkte sind selbst Entwicklersubstanzen, die allerdings weniger aktiv sind als Hydrochinon.

Die Bildung des Charge-transfer-Komplexes wird verhindert.

Die Wirkung des Sulfits als Antioxidans soll im folgenden Versuch demonstriert werden. Dabei wird Hydrochinon - aufgrund der kürzeren Reaktionszeit - durch das oxidationsempfindlichere Pyrogallol ersetzt.

7. Versuch: Antioxidanswirkung des Sulfits:

Geräte: 2 Waschflaschen; 2 Plattenstative mit Stangen; 2 Wasserstrahlpumpen; 2 Kaufmannklemmen; Standzylinder (100 ml); 1 kleines Reagenzglas

Chemikalien: 250 ml 1%ige Pyrogallollösung; 1 ml 2n Natronlauge; 10g Natriumsulfit

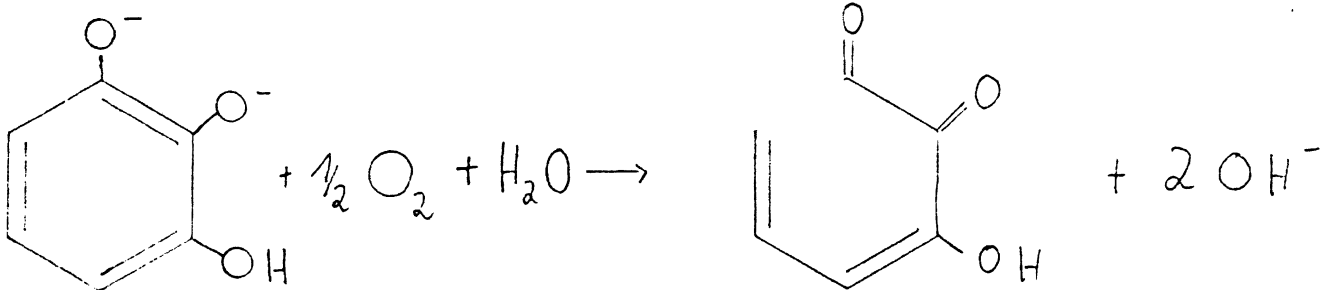
Vorbereitung: Die Waschflaschen werden an die Wasserstrahlpumpen angeschlossen und vorschriftsmäßig gesichert. Die abgewogenen 10g Natriumsulfit liegen auf einem Filterpapier bereit.

Durchführung: 100 ml der 250 ml Pyrogallollösung werden in eine Waschflasche gegeben. 50 ml stellen die Vergleichslösung dar. Weitere 100 ml werden mit Natriumsulfit versetzt und ebenfalls in eine Waschflasche überführt. Die Wasserstrahlpumpen werden angestellt. Ein kontinuierlicher Luftstrom wird durch die Lösungen gesaugt.

Ergebnis: Nach ca. vier Minuten färbt sich die Lösung, der jeglicher Oxidationsschutz fehlt, braun, wohingegen die mit Antioxidans versetzte Lösung gelb gefärbt bleibt. Die Vergleichslösung nimmt, infolge der Reaktion des Pyrogallols mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff, eine dunklere Farbe ein als die Antioxidanslösung.

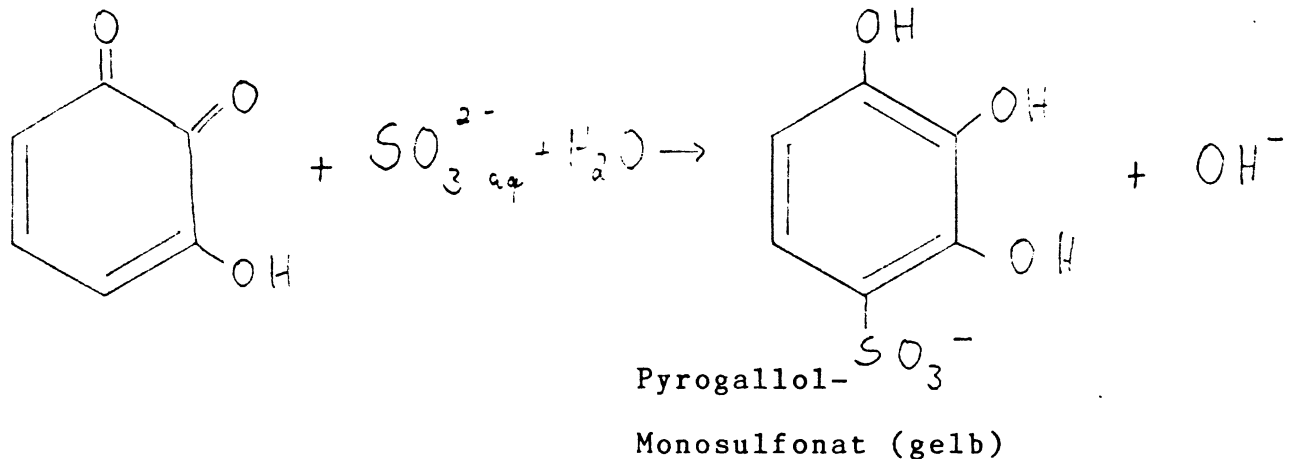
Chemischer Vorgang:

Ohne Oxidationsschutz:



bildet Charge-transfer-Komplex

mit Antioxidans reagiert dieses Produkt weiter zu:



Pyrogallolmonosulfonat ist eine schwach wirkende Entwicklersubstanz, die nur partiell weiteroxidiert wird.

d) Die Wirkung des Kaliumbromids:

Kaliumbromid wird eingesetzt, um eine Entwicklungsverzögerung zu erreichen. Sinn dieser Verzögerung ist eine sorgfältigere Überwachung der Entwicklungsreaktion. Der zweite Effekt ist die Unterdrückung eines Schleiers. Dadurch ist es möglich, bei Bedarf die Entwicklung auszudehnen. Unter Umständen kann sogar ein energisch arbeitender Entwickler verwendet werden.

Die Wirkung des Kaliumbromids kann über die Erniedrigung des Silberredoxpotentials erklärt werden.

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)} + 0,06 * \log (\text{Ag}^+)_{\text{(Zwischengitter)}}$$

Da das Potential von der Konzentration der Zwischengittersilberionen abhängt, führt eine Verminderung dieser Ionen zur Senkung des $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ)}$.

Die Konzentration der freien Silberionen ist eine Funktion des Löslichkeitsproduktes: $L_{\text{AgBr}} = (\text{Ag}^+) * (\text{Br}^-)$

Wird durch Zugabe von Kaliumbromid die Halogenidkonzentration erhöht, so verringert sich gemäß des Löslichkeitsproduktes die

IV. Die Bedeutung der Abschlußwässerung:

Nach der Fixierung werden die Fotos in ein Becken mit fließendem Wasser überführt. Die Abschlußwässerung dient dazu, Reste des Fixiersalzes zu entfernen. Unterbleibt diese Wässerung oder findet sie nur ungenügend statt, so kommt es zur Bildung gelber Flecke auf dem Fotopapier.

Vorhandene Protonen, die beim jeweiligen Entwicklungsteilprozeß des Entwicklungsstopps dienen, reagieren mit Thiosulfatanionen zur Thioschwefelsäure.

Thioschwefelsäure ist unter diesen Bedingungen instabil. Sie zerfällt - bei Anwesenheit von Wasser - in Schweflige Säure und Schwefel.

10. Versuch:

Geräte: Reagenzglas (100 ml); Tropfpipetten

Chemikalien: 75 ml 25%ige Thiosulfatlösung; 5 ml 2n Salzsäure

Durchführung: Zu der Thiosulfatlösung werden 5 ml Salzsäure gegeben.

Ergebnis: Innerhalb kurzer Zeit bildet die Lösung - gemäß der obigen Gleichung - Schwefel in kolloider Form. Die Lösung zeigt eine hellgelbe Farbe.