

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

448

Übungen im Experimentalvortrag

Betreuer: Dr. Butenuth
Dr. Gerstner

Vortragende: Ute Oppermann
WS 92/93 am 19.11.92

PHOTOGRAPHIE

Schwarz-Weiß-Photographie

Auf Folie 1 ist die Gliederung des Vortrags aufgeführt. Auf Folie 2 sind einige Daten, die in der geschichtlichen Entwicklung der Schwarz-Weiß-Photographie von Bedeutung sind, aufgelistet.

Im folgenden soll sich näher mit der lichtempfindlichen Schicht des Photomaterials beschäftigt werden.

Die Beschichtung von Photomaterial enthält Silberhalogenide ("für fotografische Zwecke werden heute hauptsächlich Silberbromid-Emulsionen mit einem Zusatz von 2-8 % Silberiodid verwendet" (Hänsel)), die die eigentlichen lichtempfindlichen Substanzen darstellen, Gelatine als Einbettungsmaterial und Sensibilisatoren.

Der Aufbau eines Filmes ist schematisch auf Folie 3 zu sehen.

In Versuch 1 soll die Schwärzung von Silberhalogeniden demonstriert werden.

Versuch 1: Schwärzung von Silberhalogeniden.

1a: Käufliches Photopapier soll belichtet werden, mit rotem, grünen und blauen Licht. Dazu wurde im Dunkeln je ein Streifen des Papiers unter eine rote, grüne und blaue Glasscheibe gelegt und so dann belichtet. Es resultiert, daß im längerwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes keine Schwärzung auftritt, nur das Photopapier, das unter der blauen Glasscheibe lag, ist geschwärzt worden.

1b: selbst hergestelltes Photopapier wurde unter einer UV-Lampe belichtet und so geschwärzt.

1c: In zwei Reagenzgläser wurde je etwas 5%ige Silbernitratlösung gegeben. In das 1.Reagenzglas gibt man dann 5%ige NaCl-Lösung und in das 2. Reagenzglas 5%ige KBr-Lösung. Es fallen sofort die Niederschläge AgCl (weiß) und AgBr (weiß-gelblich) aus. Dann wurden die Niederschläge von der Lampe eines Projektionsapparates belichtet. Nach einigen Minuten färbten sich die Niederschläge dunkel. Gleichzeitig wurde eine Blindprobe durchgeführt, indem diesselben Niederschläge hergestellt wurden, wobei die Reagenzgläser mit Alufolie umwickelt waren, um Lichteinwirkung zu verhindern.

Reaktion siehe Folie 4

Die Schwärzung wird durch die Entstehung von elementarem Silber ausgemacht. Darüber mehr bei der Entstehung des latenten Bildes.

Bei der Herstellung der lichtempfindlichen Schichten des käuflichen photographischen Materials werden die Silberhalogenide sensibilisiert durch verschiedenen Reifungsprozesse, die physikalische Reifung und die chemische Reifung. Bei der physikalischen Reifung tritt eine Vergrößerung der primären Silberhalogenid-Kristalle ein, wodurch die Lichtempfindlichkeit steigt. Bei der chemischen Reifung hingegen wird Einfluß genommen auf die Struktur der Silberhalogenid-Kristalle. Dies geschieht durch die Bildung von Empfindlichkeitskeimen. Diese können Elektronen einfangen und in Latentbildkeime übergehen.

Auf Folie 6 ist das Gelatinemolekül schematisch aufgeführt. Gelatine dient als Einbettungsmittel für die Silberhalogenide, sie hat eine Art 'Netzstruktur', und ist in der Lage hierin Wassermoleküle einzulagern. Man sagt dann, die Gelatine quillt in Wasser. In kaltem Wasser quillt Gelatine stark auf. Das Quellen kann durch Zusatz von Alkalien beschleunigt werden.

Versuch 2: Verhalten von Gelatine im alkalischen

In ein Reagenzglas wurde etwas 5%ige NaOH-Lösung gegeben, in ein weiteres die entsprechende Menge Wasser. In beide Reagenzgläser wurde Gelatine

hinzugegeben. Nach einiger Zeit war mit Hilfe eines Reagenzglasprojektors zu beobachten, daß die Gelatine in Wasser aufgequollen ist und im alkalischen sich nahezu aufgelöst hat.

Gelatine wirkt nicht nur als bloße Einbettungssubstanz, sondern wirkt auch als Schutzkolloid für die Silberhalogenide. Der folgende Versuch soll das demonstrieren.

Versuch 3: Gelatine als Schutzkolloid

In zwei Reagenzgläser werden jeweils 1%ige AgNO_3 -Lösung gegeben. In Reagenzglas 1 wird dann eine 1%ige Gelatinelösung hinzugegeben, in Reagenzglas 2 die entsprechende Menge Wasser. Anschließend werden in beide Reagenzgläser tropfenweise etwas 5%ige KBr -Lösung hinzugegeben. Man erkennt, daß in Reagenzglas 1 lediglich eine Trübung vorliegt, während es sich in Reagenzglas 2 eher um einen Niederschlag handelt.

Stellt man Silberhalogenide in Gelatine her, so ergibt sich kein flockiger Niederschlag, sondern das Silberhalogenid ist sehr fein verteilt, wodurch die lediglich leichte Trübung der Lösung zu erklären ist.

Die lichtempfindliche Schicht des Photomaterials enthält auch Sensibilisatoren, welche dafür Sorge zu tragen haben, daß die lichtempfindliche Schicht über den gesamten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts empfindlich ist. Die Silberhalogenide an sich sind nämlich nur im kurzwelligeren Bereich des sichtbaren Lichtes empfindlich. Siehe hierzu das Diagramm auf Folie 7. Diese Sensibilisatoren können Polymethinfarbstoffe, welche ein längeres konjugiertes Doppelbindungssystem haben, sein.

Auf Folie 8 ist eine schematische Darstellung zur Entstehung des latenten Bildes aufgeführt. Es existiert ein Empfindlichkeitskeim im Silberbromidkristall und ein "abgewandertes" Silberion. Dieses Silberion befindet sich durch Fehlordnung auf einem Zwischengitterplatz und ist

somit beweglich. Nach Lichteinstrahlung wird ein Elektron vom Bromidion frei (Elektronenprozeß), welches zum Empfindlichkeitskeim wandert. Hierhin wandert ebenfalls das nicht lokalisierte Silberion, so daß sich nun hier am Empfindlichkeitskeim ein Silberatom Ag^0 bilden kann (Ionenprozeß).

Von der Schwärzung, bzw. der Entstehung des latenten Bildes auf dem Film bis hin zum fertigen Negativ oder aber gar zum fertigen Schwarz-Weiß-Photo ist es aber noch ein langer Weg. Auf Folie 9 sind die einzelnen Schritte aufgeführt.

Versuch 4: Der Positivprozeß

Bei diesem Versuch soll ein käufliches Photopapier belichtet werden (durch ein Negativ hindurch) und anschließend in einem Entwicklungsbad entwickelt werden. Nach einer Wässerung wird das Bild in ein Fixierbad gelegt und anschließend wieder gewässert.

In dieser Zusammenfassung sollen jedoch der Entwicklungsprozeß, der für eine sichtbare Schwärzung des für das menschliche Auge nicht sichtbaren latenten Bildes sorgt, und der Fixierprozeß, der für eine zukünftige Unempfindlichkeit des Bildes gegenüber Licht sorgt, näher erläutert werden.

Zum Entwicklungsprozeß. Auf Folie 10 ist die Zusammensetzung des verwendeten Entwicklers zu sehen. "Metol" und Hydrochinon sind Reduktionsmittel, die dazu dienen die Reduktion des belichteten Silberions des Latentbildes zum Silberatom durchzuführen. Weitere gebräuchliche Entwicklersubstanzen sind auf Folie 10 aufgeführt.

Die Reduktionswirkung des Hydrochinons im alkalischen Milieu ist auf Folie 11 zu sehen.

Versuch 5: Zur Zusammensetzung des Entwicklers

In zwei Petrischalen wurde Hydrochinonlösung (eine sehr kleine Spatelspitze Hydrochinon wurde dazu in ca. 100 ml Wasser gelöst) gegeben. Zu der Lösung in Schale 1 wurde zudem etwas 5%ige NaOH gegeben. Zwei käufliche Photopapiere wurden hierin entwickelt. In Schale 1 findet eine Schwärzung statt. Anschließend wird auch in Schale 2 diesselbe Menge 5%ige NaOH-Lösung gegeben und zu Schale 1 noch etwas 5%ige KBr-Lösung hinzugegeben. Wieder sollen 2 Photopapiere in den Lösungen entwickelt werden. Die Entwicklung in Schale 1 dauert viel länger als jene in der Schale 2.

KBr dient also als Verzögerer. Die Entwicklung geschieht langsamer, wodurch eine Schleierbildung eingeschränkt wird; man sagt auch KBr diene als Antischleiermittel.

Versuch 6: Oxidation von Hydrochinon durch Luftsauerstoff

In zwei Gaswaschflaschen (jene, mit incl. Fritte) wird alkalische Hydrochinonlösung (Konzentration entspricht ca. jener im vorherigen Versuch) gegeben. In die 1. Gaswaschflasche wird zudem etwas 10%ige Na_2SO_3 -Lösung gegeben. Anschließend wird mittels Wasserstrahlpumpen Luft durch die Waschflaschen gezogen, wobei sich die Lösung, die kein Na_2SO_3 enthält, ziemlich rasch braun verfärbt.

Na_2SO_3 wirkt als Antioxidans; man sagt auch Na_2SO_3 wirke als Konservierungsmittel, da die Oxidation des Reduktionsmittels durch Luftsauerstoff weitgehend verhindert wird. Die Wirkung des Antioxidans ist auf Folie 12 aufgeführt. Das Sulfit reagiert nicht nur mit dem Sauerstoff zu Sulfat, sondern auch mit der oxidierten Form des Hydrochinons, dem "p-Chinon" zum Hydrochinonsulfonat. Dieses kann weiterreagieren zum stabilen Hydrochinondisulfonat.

Zum Fixierprozeß.

Versuch 7: Lösen von Fixiersalz

In diesem Versuch werden 2,5 g Natriumthiosulfat in 10 g Wasser gelöst und mit einem Thermometer die Temperaturänderung gemessen. Es findet eine Abkühlung -bis auf ca. 14°C- statt. Wegen der starken Abkühlung beim

Lösungsvorgang vom Fixiersalz sollte man keine frisch hergestellten Fixiersalzlösungen verwenden.

Beim Fixierprozeß werden die Silberhalogenide, die nicht belichtet wurden und so auch nicht zum elementaren Silber umgewandelt worden sind, aus dem Photomaterial entfernt. Dies geschieht dadurch, daß man beim Fixierprozeß die unlöslichen Silberhalogenide in lösliche Komplexverbindungen überführt. Die Reaktionen hierzu sind auf Folie 13 aufgeführt.

Versuch 8: Der Fixierprozeß

In einem Reagenzglas wird mit 5%iger AgNO_3 -Lösung und 5%iger NaCl -Lösung ein AgCl -Niederschlag gebildet, in einem weiteren Reagenzglas wird mit 5%iger AgNO_3 -Lösung und 5%iger KBr -Lösung ein AgBr -Niederschlag gebildet. Durch Zugabe von 20%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung werden beide Niederschläge wieder aufgelöst.

Die Fixierbäder sind in der Praxis vorwiegend etwas sauer, um evtl. miteingeschleppte Entwicklungsbadreste wirkungslos zu halten. Das Fixierbad darf allerdings auch nicht zu sauer sein. Im folgenden soll das Verhalten von Thiosulfat in starker Säure betrachtet werden, siehe Folie 14. Bei diesem Zerfall von Thiosulfat setzt sich Schwefel ab. Zum Ansäuern von Fixierbadlösungen wird häufig $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verwendet, da dies das Thiosulfat stabilisiert, denn es verschiebt die Gleichgewichtsreaktion (1.Gleichung, Folie 14) auf die linke Seite, also zugunsten des Thiosulfates.

Auf Folie 14 ist die Zusammensetzung des Fixierbades aufgeführt.

FARBPHOTOGRAPHIE

Durchgesetzt haben sich die subtraktiven Farbverfahren mit Mehrschichtenmaterial. Zur Mischung der drei Grundfarben siehe Folie 15. Alle Farbeindrücke lassen sich durch Mischen der drei Grundfarben

erhalten, wobei durch Verändern der Farbintensitäten sich sämtliche Zwischentöne erreichen lassen.

Auf Folie 15 ist ebenfalls ein schematischer Aufbau eines Farbfilms zu sehen. Nach der Entwicklung enthält die blauempfindliche Schicht gelben Farbstoff (Y), die grünempfindliche Schicht Purpurfarbstoff (M) und die rotempfindliche Schicht Blaugrünfarbstoff (C), wobei also die gebildeten Farbstoffe die Komplementärfarben der Farben des Objektes sind, siehe hierzu **Folie 16**. Es handelt sich hier um das Negativ. Um nun ein Positiv zu erhalten schickt man weißes Kopierlicht durch das Negativ, wobei das Positiv wieder die Farben des Objektes enthalten. Dies ist auch auf Folie 16 zu sehen.

Man unterscheidet 3 Verfahren zur Erzeugung unterschiedlicher Farbdichten in den einzelnen Schichten.

- Das KODACHROM-Verfahren
- Das Silberfarbbleich-Verfahren (CHIBACHROM)
- Das AGFACOLOR-, KODACOLOR-Verfahren

Mehr dazu siehe **Folie 17**. Im folgenden soll etwas näher auf die "chromogene Entwicklung" eingegangen werden. Beim AGFACOLOR-, KODACOLOR-Verfahren werden die Farbstoffe durch "chromogene Entwicklung" in den Schichten gebildet.

Bei der Reduktion der Silberionen durch die Entwicklersubstanz liegt diese dann in der oxidierten Form vor. Diese kann mit andere Molekülen reagieren und so Farbstoffe bilden. Eine mögliche Reaktion ist auf **Folie 18** aufgeführt. Das Farbstoffbild wird dann nach bleichen und fixieren, wobei das Silber und das Silberhalogenid entfernt werden, "herausgeholt". Im folgenden Versuch soll ein blauer Indophenolfarbstoff hergestellt werden, siehe **Folie 19**

Versuch 9: Herstellung eines blauen Indophenolfarbstoffs

In ein Reagenzglas wurde ein kleine Spatelspitze Diethyl-p-phenylendiamin (Farbentwickler) gegeben und in Wasser gelöst. Anschließend wurde ein wenig 5%ige NaOH-Lösung hinzugesetzt und schließlich ein wenig des Kupplers 1-Naphthol hinzugegeben. Die Lösung färbte sich blau.

Damit die verschiedenen Kuppler in den einzelnen Schichten bleiben, werden ihnen bei dem "Fettschwanzprinzip" beispielsweise Gruppen angelagert, so daß sie Seifencharakter haben, also so groß sind, daß sie nicht mehr in andere Schichten diffundieren können.

Zum Schluß sei noch Literatur speziell zum Thema Photographie angegeben:

- J. Fischer, Photokurs mit chemischen Versuchen
- J. Hänsel, Die Chemie der fotografischen Prozesse
- H. Graewe, Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Photographie

An viel Literatur über Photographie gelangt man desweiteren über die Zeitschrift Praxis der Naturwissenschaften, Chemie, 7. 1986

Folie 1

Photographie

Gliederung:

- zur Geschichte
- Die lichtempfindliche Schicht des Photomaterials
- Von der Bildaufnahme zum Photo
- Der Entwicklungsprozess
- Der Fixierprozess
- Zur Farbphotographie

Folie 2

Zur Geschichte:

SW-Photographie

- 1727 Entdeckung der Lichtempfindlichkeit von Silbersalzen
- 1837 Entdeckung des latenten Bildes (DAGUERRE, NIEPCE)
- 1839 Herstellung von Negativen (TALBOT)
- 1847 Verwendung von Glas; Eiweiß als Haftmittel
- 1851 Kolloidum als Haftmittel
- 1871 Gelatine als Einbettungssubstanz
- 1873 Sensibilisierung von Spektralbereichen durch Zugabe von Farbstoffen. (orthochromatisch bzw. panchromat. Platte)
- 1887 Rollfilm mit Celluloid als Träger

Die lichtempfindliche Schicht des Photomaterials

- Silberhalogenide
- Gelatine
- Sensibilisatoren

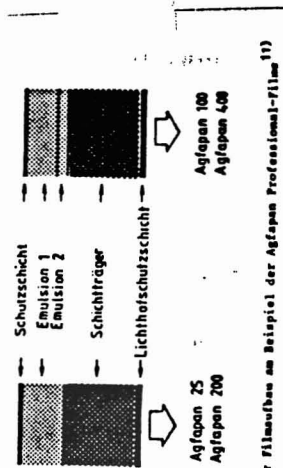


Abb. 2: Schematischer Filmaufbau am Beispiel der Agapan Professional-Filme (1)

- Silberhalogenide (AgCl , AgBr , AgI)
 - kubische Kristalle
 - lichtempfindlichstei Zone
 - im zurwelligen Spektralbereich lichtempfindlich

V1 Schwärzung von Silberhalogeniden

V1a

Photopapier (Zäuflich)

Im längerwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes tritt keine Schwärzung auf.

V1b

Photopapier (selbst hergestellt)

Belichtung von selbst hergestellten Photopapier mit UV-Licht.

V1c

Niederschläge

Silberhalogenidniederschläge werden hergestellt und belichtet.



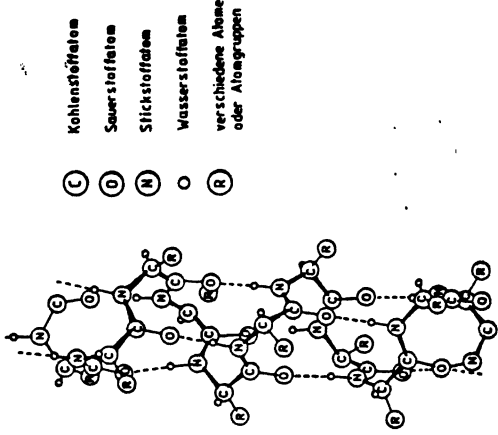
Zur Sensibilisierung des Silberhalogenide

Reifungsprozesse

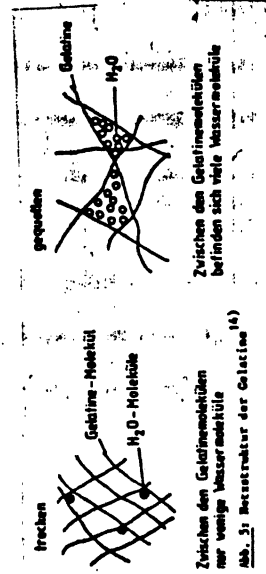
physikal. Reifung: Vergrößerung des prim. Silberhalogenid-Kristalle durch Halten auf erhöhte Temperatur. große Korngröße → hohe Empfindlichkeit.

chemische Reifung: Beeinflussung der Struktur des Silberhalogenid-Kristalle. Entstehung von Empfindlichkeitzentren (= Stellen im Silberhalogenid-Kristall, die Elektronen einfangen können) die sich bevorzugt an Störstellen des Kristalls befinden.

gelatine. Sphero protein

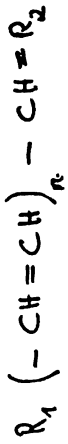


Gelatinemolekül (Schmittloch)

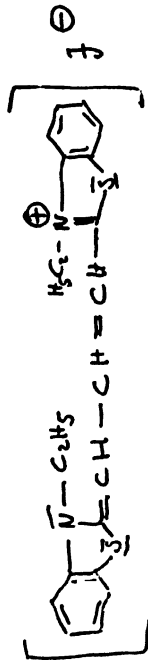


- V2 Verhalten von gelatine im alkalischen
V3 gelatine als Schutzkollodid

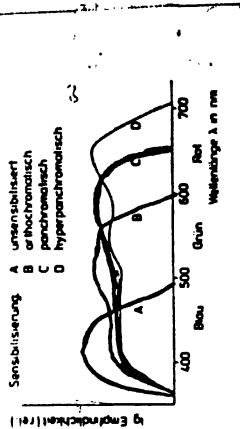
— Sensibilisatoren (Polymethinfarbstoffe)



Cyanin



unsensibilisiert
orthochromatisch
panchromatisch



• Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche des Silberhalogenidkristalls

— zur Entstehung des latenten Bildes

1. Phase: Elektronenprozeß



2. Phase: Ionenprozeß

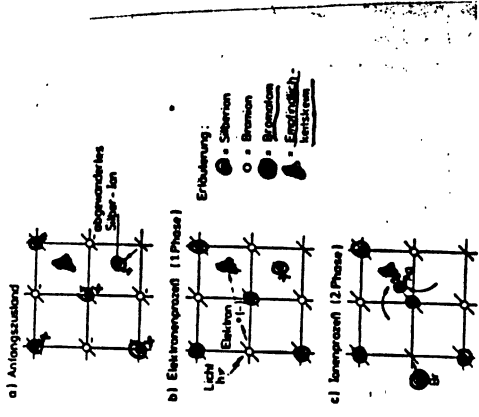
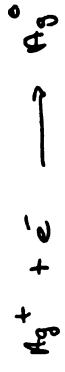


Abb. 11: Schematische Darstellung zur Entstehung des latenten Bildes

Von der Bildaufnahme zum Photo

Der Negativprozeß:

1. Belichtung des Films
2. Entwicklung des Films
3. Zwischenwässerung
4. Fixierung des Films
5. Wässerung des Films
6. Trocknung des Films



Herstellung eines Positivs

Der Positivprozeß

Vorgangsweise wie beim Negativprozeß

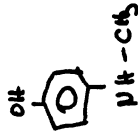
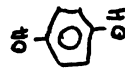
V4 Der Positivprozeß

Der Entwicklungsprozeß

Zusammensetzung des verwendeten Entwicklers

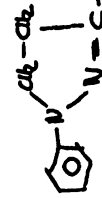
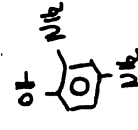
- 1g Metol
- 3g Hydrochinon
- 13g Natriumsulfid (wasserfrei)
- 26g Natriumcarbonat (wasserfrei)
- 1g Kaliumbromid
- auf 1 l Wasser

Reduktionsmittel:



Hydrochinon 'Metol'

p-Aminophenol p-Phenylendiamin



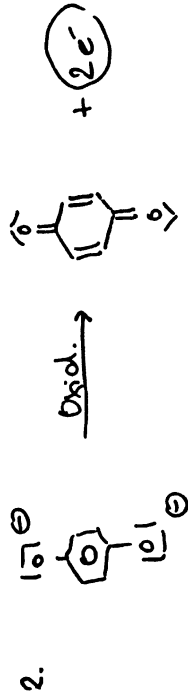
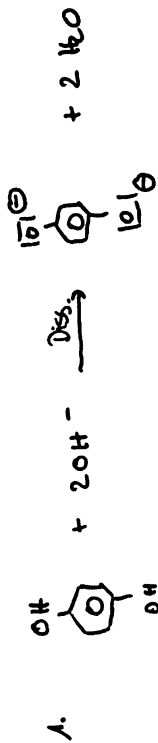
O-Phenylendiamin

'Amidol'

p-Oxyethyl-p-aminophenol

'Phenidon'

folie 11



V5 zur Zusammensetzung des Entwickler

Alkalienzusatz: Na2CO3

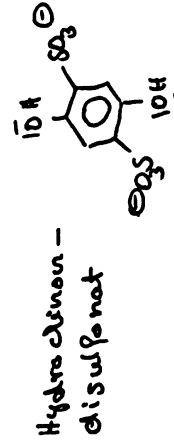
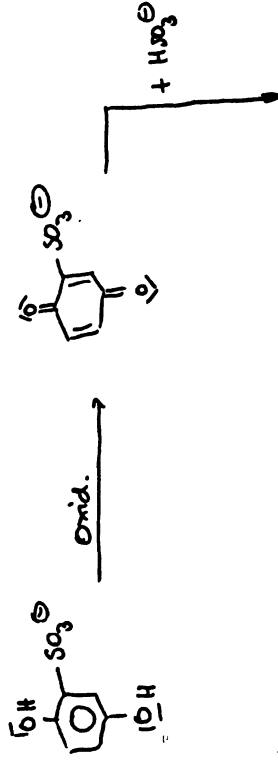
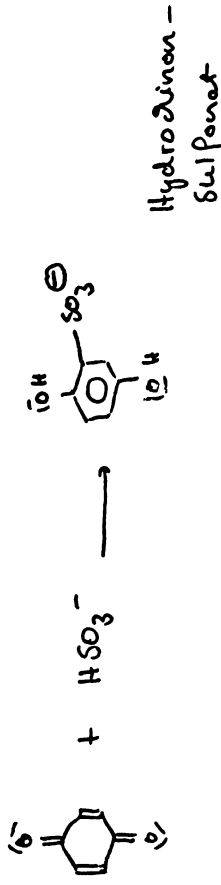
Verzögerer: KBr

V6 Oxidation von Hydrochinon durch Luftsaurestoff

Antioxidans: Na2SO3

folie 12

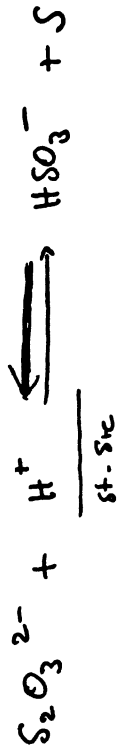
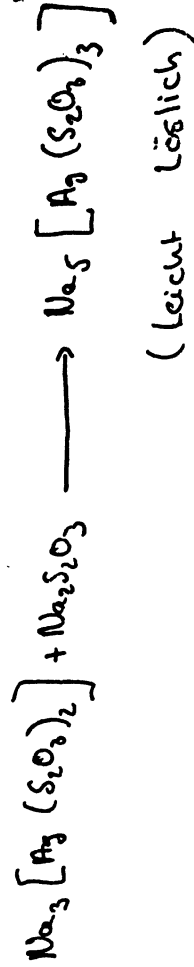
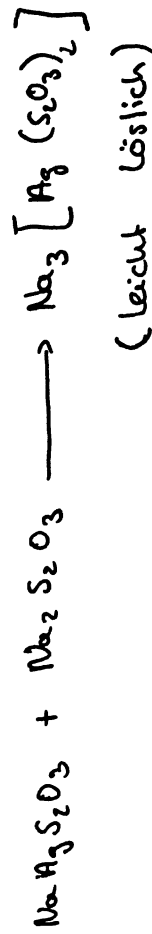
Zur Wirkung des Antioxidans



Der Fixierprozeß

V7 Lösen von Fixiersalze

V8 Der Fixierprozeß



Wirkung von Kaliumdisulfit

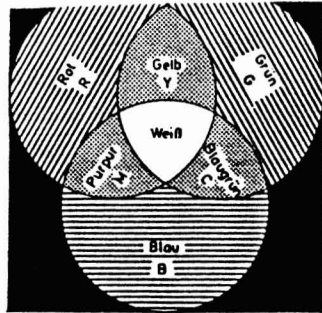


Zusammensetzung des Fixierbades



Zur Farbphotographie

Alle Farbindrücke lassen sich durch Mischen der 3 Grundfarben (Rot, Grün, Blau) erhalten. Durch Verändern der Farbintensitäten lassen sich sämtliche Zwischentöne erreichen.



$R + G = Y$
 $R + B = M$
 $B + G = C$

Abb. 16: Additive Farbmischung 75)

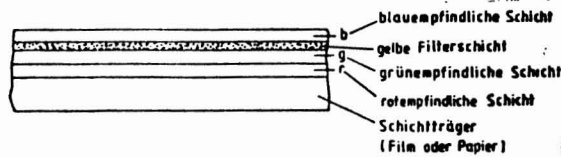


Abb. 17: Schematischer Aufbau eines Farbfilms

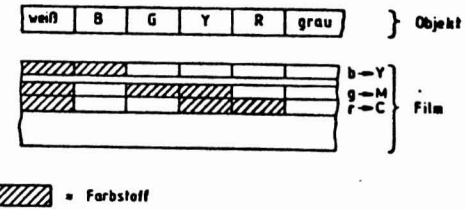


Abb. 18: Schematischer Aufbau eines entwickelten Farbfilms mit dem dazugehörigen Objekt

Aufnahmematerial (Negativ)

M = Magenta
 C = Cyan
 Y = Gelb

Das Kopiermaterial (Positiv) muß nur für die 3 engen Bereiche - weil es nur drei vorhandene Farbanteile zu übertragen hat - sensibilisiert sein.

Der Kopierprozess

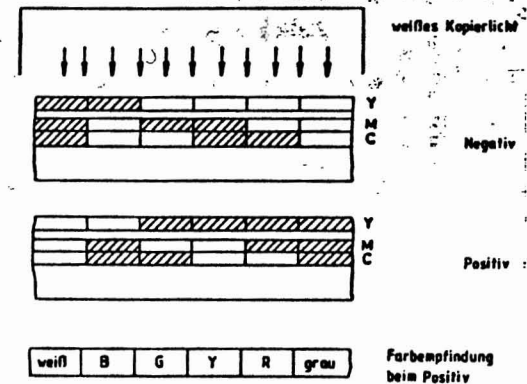


Abb. 19: Schematische Darstellung des Kopierprozesses

Y = Yellow
 M = Magenta
 C = Cyan

3 verschiedene Verfahren zur Erzeugung unterschiedlicher Farbdichten in den einzelnen Schichten.

1.) Farbstoffe sind in den Verarbeitungsbädern und diffundieren in die Schichten.
= KODACHROM - Verfahren

(man benötigt aufwendigere Geräte)

2.) Farbstoffe sind in den Schichten vorhanden und werden in entsprechenden Anteilen aufbereit.

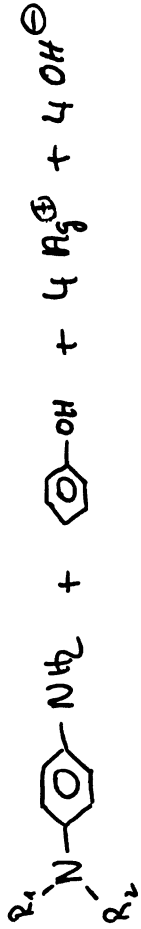
= Silberfarblich - Verfahren
(CHIBACHROM)

3.) Farbstoff werden durch "chromogene Entwicklung" in den Schichten gebildet.

= AGFACOLOR - , KODACOLOR - Verfahren

CHROMOGENE ENTWICKLUNG

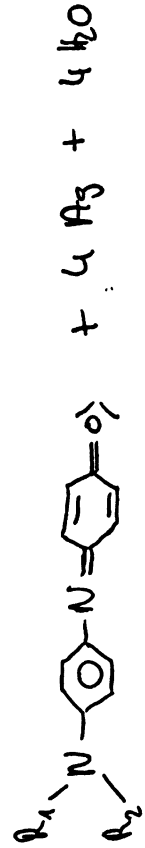
Bei der Reduktion von Silberionen entstehen Entwicklungsmoleküle in der oxidierten Form, welche mit anderen Toleräten reagieren können um Farbstoffen



Dialkylamide des Phenol

p-Phenylendiamins

(= Entwickler) (Kuppler)



blauer Indophenol Farbstoff

Folie 19

Durch Bleichen und Fixieren wird das Silber und das Silberhalogenid entfernt, wobei das Farbstoffbild bleibt.

Den Kupplern, die sich in den einzelnen Schichten befinden werden langkettige dipolare Fettreste (hydrophob) und hydrophile Gruppen angehängt ($\hat{=}$ Seifenmolekülcharakter), damit sie Mizellen bilden und so nicht in andere Schichten für Partendiffundieren.

$\hat{=}$ Fettschwanzprinzip (Asfector-Verfahren)

V9 Herstellung des blauen Indoplenol-Farbstoffs

