

Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich: Chemie  
Leitung: Dr. Philipp Reiß  
Ausgearbeitet von: Esther Schröder  
SS 2006

---

A black and white photograph of a film strip and a camera lens. The film strip is unspooled and curves across the frame, showing several frames of a scene. The camera lens is positioned in the upper right, partially overlapping the film strip. The background is dark and out of focus, with some light patterns.

# Schwarz-Weiß-Fotografie

## Anorganischer Experimentalvortrag

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>2</b>
<b>2. FACHDIDAKTISCHE ÜBERLEGUNGEN</b> .....	<b>2</b>
<b>3. DIE GESCHICHTE DER FOTOGRAFIE</b> .....	<b>4</b>
<b>3.1 Die Voraussetzungen für die Fotografie</b> .....	<b>4</b>
Versuch 1: Lichtempfindlichkeit von Silberchlorid .....	5
<b>3.2 Die ersten Fotografien</b> .....	<b>7</b>
<b>3.3 Das erste Vervielfältigungsverfahren</b> .....	<b>9</b>
<b>3.4 Das Nasse Verfahren</b> .....	<b>9</b>
<b>3.5 Das Trockenverfahren</b> .....	<b>10</b>
<b>4. DER FOTOGRAFISCHE PROZESS</b> .....	<b>10</b>
<b>4.1 Die Spiegelreflexkamera</b> .....	<b>10</b>
<b>4.2 Der Film</b> .....	<b>12</b>
Versuch 2: Gelatine als Schutzkolloid .....	13
DEMO 1: Herstellung des lichtempfindlichen Fotopapiers .....	15
<b>4.3 Das Belichten eines Fotopapiers</b> .....	<b>16</b>
DEMO 2: Belichten eines Fotopapiers.....	18
Exkurs: Bau einer Lochkamera .....	19
<b>4.4 Entwicklung eines belichteten Fotopapiers</b> .....	<b>20</b>
Versuch 3: Wirkung von Hydrochinon und Natriumcarbonat.....	22
DEMO 3: Entwickeln des belichteten Fotopapiers .....	25
<b>4.5 Fixieren</b> .....	<b>26</b>
Versuch 4: Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Silberhalogenide .....	26
DEMO 4: Fixierung des Fotopapiers .....	28
Versuch 5: Nachweis der gelösten Silbersalze im gebrauchten Fixierbad . <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>	
<b>5. LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>30</b>

## 1. Einleitung

Der Ursprung der Fotografie, die Schwarz-Weiß-Fotografie, tritt immer mehr in den Hintergrund und wird von der Farb- bzw. Digitalfotografie vollständig abgelöst und verdrängt. Dabei ist die Schwarz-Weiß-Fotografie doch die anschaulichste Möglichkeit Bilder selber zu machen und in einem einfachen Labor zu entwickeln. Die künstlerische Wirkung, das Erzeugen von bestimmten Effekten und das Spiel mit dem Licht sind mit der Digitalfotografie nicht so möglich wie mit der Schwarz-Weiß-Fotografie. Trotz großer technischer Entwicklung besitzen viele digitale Bilder nicht so eine gute Auflösung wie analog entwickelte Bilder. Im Computerzeitalter findet die analoge Fotografie keinen Platz mehr. Digitale Kameras befinden sich in jedem Handy und jeder kann damit Fotos knipsen.

In dieser Ausarbeitung eines Experimentalvortrags geht es darum, zu hinterfragen, woher die Fotografie stammt und wie das dahinter stehende Prinzip leicht zu Hause oder in der Schule ausprobiert und nachvollzogen werden kann. Dies soll anhand verschiedener Experimente und fachlichen Inhalten, sowie dem Bau einer einfachen Lochkamera ausprobiert und verstanden werden.

## 2. Fachdidaktische Überlegungen

Das Thema „Schwarz-Weiß-Fotografie“ bietet sich in der Sekundarstufe I und II als Unterrichtsthema im Fach Chemie an. Durch dieses Thema können viele Unterrichtsinhalte exemplarisch durchgeführt werden. Die Versuche, um das Thema zu veranschaulichen, sind in der Anwendung einfach. Auch die nötigen Chemikalien sind in einer gewöhnlichen Schulausstattung zu finden. Einen Alltagsbezug zu dem Thema ist leicht herzustellen: Viele Schüler<sup>1</sup> besitzen in diesem Alter eine Foto-Kamera oder hielten schon Fotos in ihren Händen. Auch wenn die Digitale Fotografie heute verbreiteter ist als die analoge Fotografie, gilt es einem besonderen Interesse den Schülern den Ursprung der Fotografie zu erläutern, den künstlerischen Aspekt zu diskutieren und sie mit dem Prozess des Belichten, Entwickeln und Fixieren vertraut zu machen.

Ein Einblick in den hessischen Lehrplan zeigt auf in welchen Jahrgangsstufen das Thema Schwarz-Weiß-Fotografie von Bedeutung ist.

---

<sup>1</sup> Zu Gunsten einer vereinfachten Lesbarkeit habe ich mich für die Verwendung der männlichen Form und nicht für die beider Geschlechter entschieden. Die Begriffe wie Schüler oder Lehrer implizieren immer auch das weibliche Geschlecht.

Lfd. Nr.	Verbindliche Unterrichtsthemen
8.1	Stoffe – Strukturen - Eigenschaften
9.2	Elementgruppen
9.3	Elektrolyse und Ionenbegriff
11.1	Redoxreaktionen
13.2	Wahlthema zu „Angewandte Chemie“

Tab. 1 Auszug, der verbindlichen Unterrichtsthemen, aus dem hessischen Curriculum Chemie. Die aufgezeigten verbindlichen Themen lassen sich mit dem Thema Schwarz-Weiß-Fotografie abdecken.

Bereits in Klasse 8.1 „Stoffe-Strukturen-Eigenschaften“ kann die Reaktion zu Silberhalogenid-Kristallen behandelt werden. Die Reaktion der Kristalle auf Licht ist ein Beispiel einer chemischen Reaktion. Hier kann auch der Unterschied von dem Element Silber zu seinen Halogenid-Verbindungen veranschaulicht werden.

In Klasse 9 „Elementgruppen“ und „Elektrolyse und Ionenbegriff“ sind Themen wie Halogenide und ihre Nachweisreaktionen, die Fällung mit Silbernitrat, sowie Salze in fotografischen Bädern (Fixiersalze), Neutralisation des Entwicklers und Redox-Reaktionen beim Belichten und Entwickeln von Bedeutung.

In 11.1 „Redoxreaktionen“ sind Prozesse, wie Belichten und Entwickeln, Möglichkeiten um diesen Unterrichtsinhalt zu vertiefen.

Zuletzt besteht in 13.2 die Möglichkeit das Thema „Schwarz-Weiß-Fotografie“ als ein fakultatives Thema der Angewandten Chemie zu wählen.

Anhand dieser Aufzählung aus dem Curriculum wird deutlich, dass das Thema Schwarz-Weiß-Fotografie an vielen Stellen im Chemieunterricht eingesetzt werden kann. Wünschenswert ist eine geschlossene Lerneinheit zu diesem Thema, mit möglicher Anknüpfung an den Kunstunterricht, um den Schülern die Möglichkeit zu geben, die Prozesse der Fotografie zu verstehen und die künstlerische und gestalterische Seite der Fotografie zu erfahren und nutzen zu können.

### 3. Die Geschichte der Fotografie

In diesem Kapitel möchte ich näher auf die Entstehung der Schwarz-Weiß-Fotografie eingehen. Welche chemischen und physikalischen Voraussetzungen müssen für den Prozess der Fotografie gegeben sein? Wie veränderte sich die Fotografie im Verlauf der Jahre und was ist uns von den früheren Prozessen erhalten geblieben?

#### 3.1 Die Voraussetzungen für die Fotografie

Eine wichtige Entdeckung der Physik, in der Geschichte der Fotografie, ist die im 10. Jh. genutzte Camera Obscura (ital. „dunkle Kammer“). Sie besteht aus einem lichtdichten Kasten, mit einem kleinen Loch in der einen Seite. Das durch dieses Loch einfallende Licht projiziert auf der gegenüberliegenden Wand ein seitenverkehrtes Abbild der Wirklichkeit.

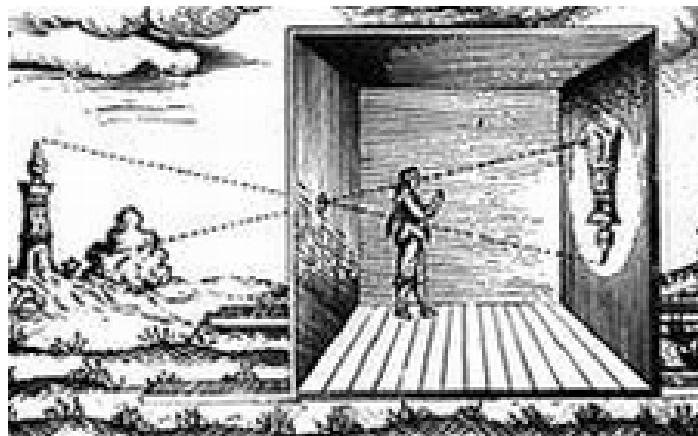


Abb. 1: Eine „Camera Obscura“ aus der Mitte des 17. Jahrhunderts. Künstler nutzten sie als Zeichenhilfe.

Bereits Leonardo da Vinci bediente sich, um 1500, dem Prinzip der Camera Obscura und untersuchte mit ihr den Strahlengang des Lichts. Er entwickelte seine Konstruktion weiter zu einem Kasten mit schwarzen Innenwänden und einer transparenten Rückwand, die als Mattscheibe diente. Eine solche Kamera wurde später von vielen Künstlern als Zeichenhilfe genutzt.

Ende des 13. Jh. nutzten Astronomen die Camera Obscura zur Beobachtung von Sonnenfinsternissen, um nicht mit bloßem Auge in das helle Licht der Sonne schauen zu müssen.

Das Prinzip der Camera Obscura ist noch heute in jeder Spiegelreflexkamera zu finden (vgl. Kap. 4.1).

In der Chemie wurde die wichtigste Entdeckung, um fotografieren zu können, von dem deutschen Arzt J. H. Schulze, im Jahr 1727 gemacht. Er stellte fest, dass Niederschläge von Silberhalogeniden unter Lichteinwirkung geschwärzt werden. Mit dieser Entdeckung arbeitete der Chemiker C. W. Scheele ca. 50 Jahre später weiter und fand heraus, dass belichtete Silberhalogenide nicht vollständig in Ammoniak löslich sind. Das bei der Reaktion von Ammoniak und Silberhalogenid entstehende feinverteilte Silber, verändert sich trotz Lichteinwirkung nicht mehr. Somit wurde das erste Fixiermittel entdeckt.

### Versuch 1: Lichtempfindlichkeit von Silberchlorid

Chemikalien:

Silbernitrat-Lösung (w = 5 %), Natriumchlorid-Lösung (w = 5 %), zerriebenes Calciumcarbonat, entionisiertes Wasser, Magnesiumband

Geräte:

2 Demonstrationsreagenzgläser, 2 Pipetten, Feuerzeug, Schutzbrille, Aluminiumfolie

Durchführung:

In dem ersten Reagenzglas (RG) wird entionisiertes Wasser vorgelegt. Hinzu werden einige Tropfen Silbernitrat- sowie Natriumchlorid-Lösung gegeben.

Im zweiten RG wird eine Calciumcarbonatschlacke vorgelegt. Hierfür wird das RG bis zu Hälfte mit Calciumcarbonat gefüllt. Anschließend gibt man entionisiertes Wasser hinzu, bis eine dickflüssige Aufschlammung entsteht. Das RG wird gut geschüttelt. Nun wird das zweite RG in Aluminiumfolie eingeschlagen. In die Aluminiumfolie wird etwa auf halber Höhe ein Loch geschnitten. Es werden etwa 3 mL Silbernitrat- und Natriumchlorid-Lösung in das RG gegeben, gut schütteln.

Zu Letzt wird das Magnesiumband angezündet und vor die Aluminiumfolie mit Loch gehalten.

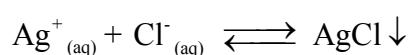
Beobachtung:

In dem ersten RG bildet sich ein weißer Niederschlag (ND).

An der belichteten Stelle des zweiten RG ist die Lösung dunkel gefärbt.

Auswertung:

Bei der Zugabe von Natriumchlorid zu Silbernitratlösung bildet sich ein schwerlöslicher ND von Silberchlorid.



In der Lösung befindet sich ein Bodenkörper, der mit den Ionen aus der gesättigten Lösung im Gleichgewicht steht:

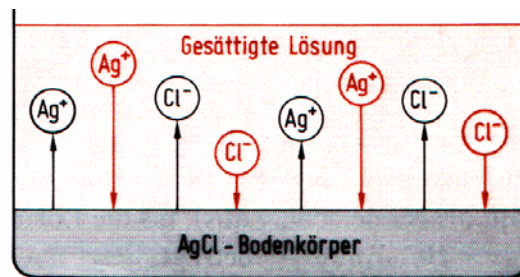


Abb. 2: Schematische Darstellung einer gesättigten AgCl-Lösung. Festes AgCl befindet sich im Gleichgewicht mit der AgCl-Lösung. Im Gleichgewichtszustand muss nach dem MWG das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant sein.

Im Lösungsvorgang treten die Silber- und Chloridionen aus dem Bodenkörper (Kristall) in Lösung. In der Lösung werden sie hydratisiert. Das dynamische Gleichgewicht  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$  beschreibt, dass gleich viele Ionenpaare  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cl}^-$  pro Zeiteinheit in das Kristallgitter eingebaut werden, und ebenso viele aus dem Gitter in Lösung gehen.

Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf den Lösungsvorgang an, so erhält man folgende Gleichung:

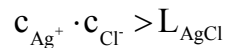
$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = L_{\text{AgCl}}$$

$c_{\text{Ag}^+}$  und  $c_{\text{Cl}^-}$  sind die Konzentrationen der Silber- und Chloridionen in der gesättigten Lösung.  $L_{\text{AgCl}}$  ist das Löslichkeitsprodukt. Dieses ist im Gleichgewichtszustand und bei gegebener Temperatur konstant. Die vorhandene Masse des Bodenkörpers, hat keinen Einfluss auf das Gleichgewicht und kann vernachlässigt werden.

Das im Versuch erhaltene Silberchlorid nimmt folgendes Löslichkeitsprodukt an (vgl. Riedel S.316):

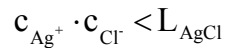
$$L_{\text{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Werden einer gesättigten Lösung weitere Ionen zugeführt, so bildet sich zusätzlich festes Silberchlorid. Die Lösung ist solange übersättigt, bis sich die Konzentrationen, durch Bildung des Bodenkörpers, wieder einstellen und die Lösung gerade wieder gesättigt ist. In einer übersättigten Lösung gilt:

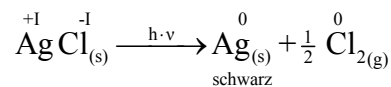
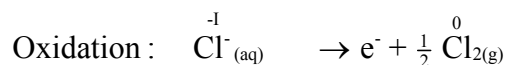
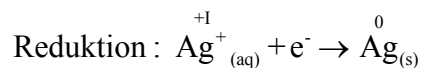


Solange das gesamte Silberchlorid in Lösung ist und kein Bodenkörper zu beobachten ist, ist die Lösung ungesättigt. Eine ungesättigte Lösung erhält man auch durch Verdünnung einer gesättigten Lösung.

Für eine ungesättigte Lösung gilt:



Wird der entstandene ND, mit Hilfe des Magnesiumbandes, belichtet, so spalten Lichtquanten Elektronen aus dem Kristall, die dann von Silberkationen aufgenommen werden und diese zu elementarem Silber reduzieren. Kurz gesagt: Es findet eine Redoxreaktion statt.



Die Silberchlorid-Kristalle zersetzen sich und es entsteht schwarzes, fein verteiltes, kolloidales Silber und Chlorgas.

Der im zweiten RG hergestellte AgCl-Niederschlag setzt sich nicht ab, sondern verteilt sich gleichmäßig in der Aufschlämmung. So ist das Resultat der Belichtung kontrastreicher zu beobachten.

### 3.2 Die ersten Fotografien

Die erste Fotografie machte der französische Erfinder J. N. Niépce im Jahr 1826. Sie gelang ihm mit Kupferplatten, die mit flüssigem Asphalt bestrichen waren. Er bediente sich dem Phänomen, dass flüssiger Asphalt unter Sonneneinstrahlung aushärtet. So belichtete er seine asphaltierten Kupferplatten für etwa acht Stunden. Anschließend wusch er den noch nicht ausgehärteten, flüssigen Asphalt mit einer Mischung aus Terpentin und Lavendelöl aus und machte das Bild damit haltbar.

Wie sich herausstellte wurden Niépces Aufnahmen unscharf. Durch die Erdumdrehung innerhalb der langen Belichtungszeit und der damit verbundenen unterschiedlichen Schattierungen durch die Sonneneinstrahlung wurde der Asphalt an mehreren Stellen ausgehärtet.

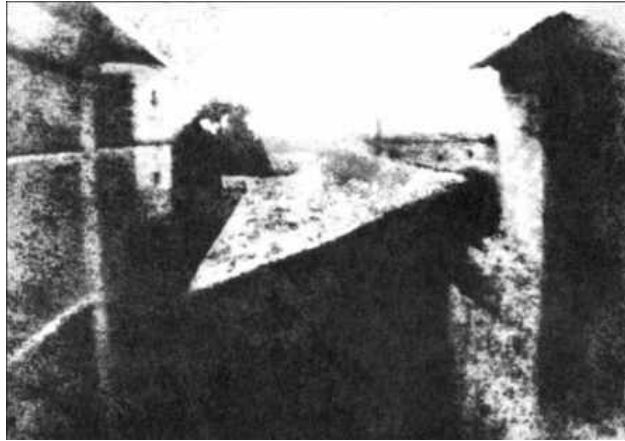
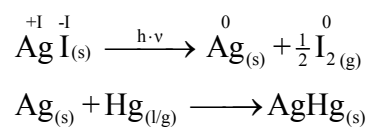


Abb. 3: Die erste Fotografie der Welt, gemacht von J. N. Niépce (1827). Es zeigt den Blick aus seinem Arbeitszimmer.

1829 schloss Niépce einen Vertrag mit dem französischen Maler L. J. Daguerre, um sein Verfahren zu verbessern. Das Jahr 1838 gilt als Geburtsstunde der Fotografie. Niépce und Daguerre entwickelten die „Daguerreotypie“. Bei diesem Verfahren wurden hochglanzpolierte, versilberte Platten mit Ioddämpfen behandelt. An der Oberfläche bildete sich Silberiodid. Bei der Belichtung entstanden unsichtbare Silberkeime, die anschließend mit Quecksilberdampf erkennbar gemacht wurden. Die belichteten Platten wurden mit Quecksilber entwickelt. Es bildeten sich feinste Silberamalgame:



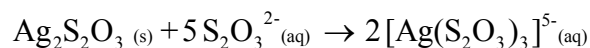
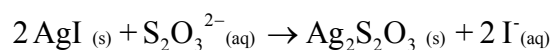
Anschließend wurden mit Lösungsmitteln die nichtbelichteten Stellen der Schicht entfernt. Das Bild wurde fixiert und lichtecht gemacht. Entstanden ist ein seitenverkehrtes, positives Bild aus Silber. Die dunklen Stellen bestehen aus der versilberten Platte, helle Stellen aus dem Silberamalgam.



Abb. 4: Reproduktion einer Daguerrotypie (ca. 1845)

### 3.3 Das erste Vervielfältigungsverfahren

Etwa zeitgleich mit der Daguerreotypie entwickelte der Engländer W. H. F. Talbot ein Negativ-Positiv-Verfahren. Er nannte es Kalotypie, was mit „schöner Druck“ übersetzt werden kann. Talbot tränkte Papier mit Silberiodid und entwickelte es, nach der Belichtung, mit Gallussäure (3,4,5-Trihydroxybenzoesäure), Silbernitrat und Essigsäure. Fixiert und damit lichtbeständig wurde das Bild mit Natriumthiosulfat-Lösung:



Dabei bildet sich der lösliche Komplex Trithiosulfatoargentat-I. Anschließend wird dieser Komplex mit Wasser ausgewaschen.

Das entstandene Bild wurde mit Wachs transparent gemacht. Das Negativ wurde dann zur Herstellung von Kopien genutzt. Dazu wurde durch das Negativ Silberchlorid getränktes Papier belichtet.

### 3.4 Das Nasse Verfahren

Der Engländer Scott Archer entwickelte das „Nasse Collodiumverfahren“, welches in den Jahren 1851 bis 1880 in der fotografischen Praxis am weitesten verbreitet war.

Archer erzeugte auf Glasplatten eine Schicht von Silberiodid in Cellulosenitratlösung. Die nun lichtempfindliche Platte wurde sofort belichtet und im direkten Anschluss mit Eisensulfat entwickelt. Das Verfahren erwies sich als sehr aufwendig, es erforderte das Mitführen eines Fotolabors für die Herstellung der Platten und die sofortige Entwicklung nach der Belichtung.

### ***3.5 Das Trockenverfahren***

Der englische Arzt R. L. Maddox bot der Fotografie einen entscheidenden Fortschritt. Er stellte Gelatinetrockenplatten her. Diese wurden mit Silberbromid sensibilisiert, anschließend entwickelt und fixiert. Die Feinstverteilung von Silberbromid-Kristallen in Gelatine ist noch heute das übliche Verfahren der Schwarz-Weiß-Fotografie.

Das Verfahren von Maddox wurde ab 1884 von G. W. Eastman (Firma Kodak) weiterentwickelt. Er stellte biegsame Rollfilme her, die in Kompaktkameras belichtet wurden. Heute werden diese Rollfilme in abgewandelter Form benutzt. Man verwendet jetzt eine Polyesterunterlage, die mit der lichtempfindlichen Gelatine-Emulsion beschichtet ist.

## **4. Der fotografische Prozess**

Um Fotos anschauen zu können müssen Negativfilme belichtet und verarbeitet werden. Anschließend muss das Negativ im Positiv-Verfahren vergrößert werden. Bei diesem Verfahren wird das Bild ebenfalls belichtet, entwickelt und fixiert.

In diesem Kapitel soll auf den Aufbau der Spiegelreflexkamera sowie den eines Negativfilms eingegangen werden. Außerdem soll anhand des Positiv-Verfahrens verdeutlicht werden, wie Bilder belichtet, entwickelt und fixiert werden. Der Prozess des Negativ-Verfahrens muss in völliger Dunkelheit durchgeführt werden. Darum eignet sich dieses Verfahren nicht zur Veranschaulichung der Schwarz-Weiß-Fotografie. Das Negativ-Verfahren ist aber in die gleichen Teilschritte unterteilt wie das Positiv-Verfahren.

### ***4.1 Die Spiegelreflexkamera***

Um Fotos aufzunehmen, bedarf es einer Fotokamera. Unter den verschiedensten Ausführungen gibt es Kompakt Kameras und die Spiegelreflexkamera. Im Zusammenhang dieser Arbeit soll nur auf die Funktion der Spiegelreflexkamera eingegangen werden.

Die Spiegelreflexkamera verfügt über ein Gehäuse, in dem der Film untergebracht wird. Vor dem Film befindet sich der Verschluss. Wird der Auslöser gedrückt öffnet sich der Verschluss, der davor sitzende Spiegel klappt hoch und das Licht fällt, über die Zeit der Belichtung, auf den Film.

Wird nicht ausgelöst, ist in dem Sucher zu sehen welches Objekt anvisiert wird. Dabei strahlt das Licht durch das Objektiv, wird über einen Spiegel und ein Prisma umgeleitet und

erscheint im Sucher. Durch die Umlenkung des Lichts durch die Spiegel erscheint dem Fotografen das Bild naturgetreu. Das Bild ist im Sucher genauso zu sehen, wie es später auf dem Positiv-Film zu sehen sein wird.

In dem Objektiv befindet sich der Blendenring. Über ihn kann die einstrahlende Lichtmenge geregelt werden. Bei großer Dunkelheit sollte der Ring weit geöffnet sein, so fällt viel Licht auf den Film. Allerdings ist bei großer Blendenöffnung die Tiefenschärfe gering. Bei Tageslicht reicht eine kleine Blendenöffnung aus. Es fällt weniger Licht ein, dafür ist die Tiefenschärfe gegeben.

Folgendes Bild zeigt den Aufbau der Spiegelreflexkamera sowie den Strahlengang des Lichts durch diese:

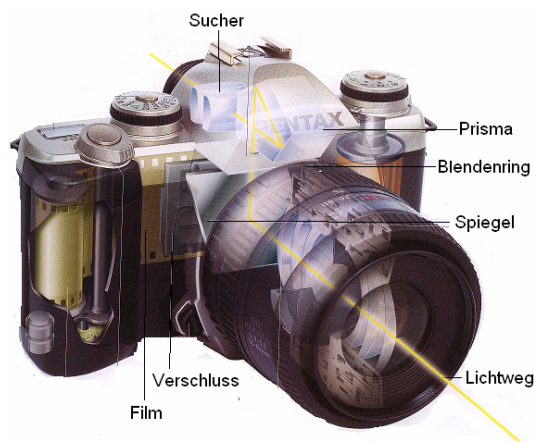


Abb. 5: Schnittzeichnung einer Spiegelreflexkamera mit innerem Aufbau der Kamera sowie wesentlichen Bestandteilen wie Objektiv, Blende, Schwingspiegel, Verschluss, Prisma.

Es soll noch einmal näher auf den Lichtweg von dem Objekt über die Kamera in den Sucher eingegangen werden.

Das Licht, dass von der Lichtquelle oder dem zu fotografierenden Objekt ausgeht, wird vom Objektiv der Kamera eingefangen. Auf direktem Weg gelangt es, durch die Blende und den Verschluss, in den Sucher.

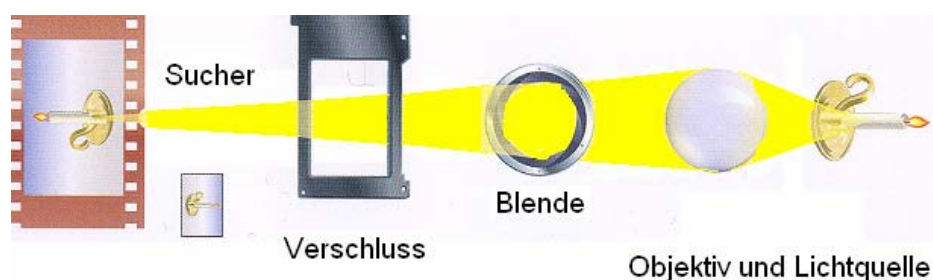


Abb. 6: Der Weg des Lichts von der Lichtquelle in den Sucher.

Festzustellen ist: Bis heute wird das Prinzip der Lochkamera genutzt (vgl. Kapitel 1.1 Kamera Obscura).

## 4.2 Der Film

Der Negativfilm befindet sich in der Spiegelreflexkamera hinter den Verschlussklappen. Der Film ist in einer kleinen Filmdose aufgerollt, damit er vor Lichteinwirkung geschützt ist.

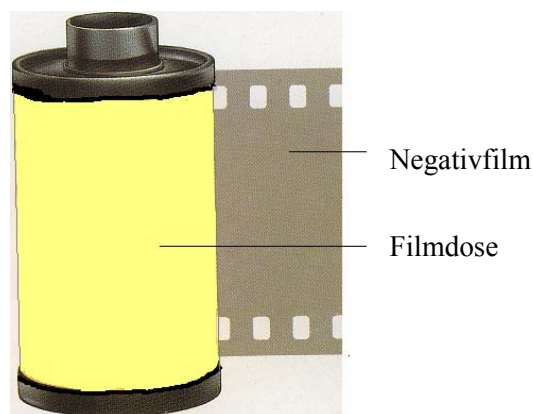


Abb. 7: Ein Rollfilm

Bei der Belichtung des Filmes speichert dieser das Bild. Damit der Vorgang der Belichtung, der in Kapitel 4.3 näher erläutert wird, möglich ist, besteht der Film aus mehreren Schichten.

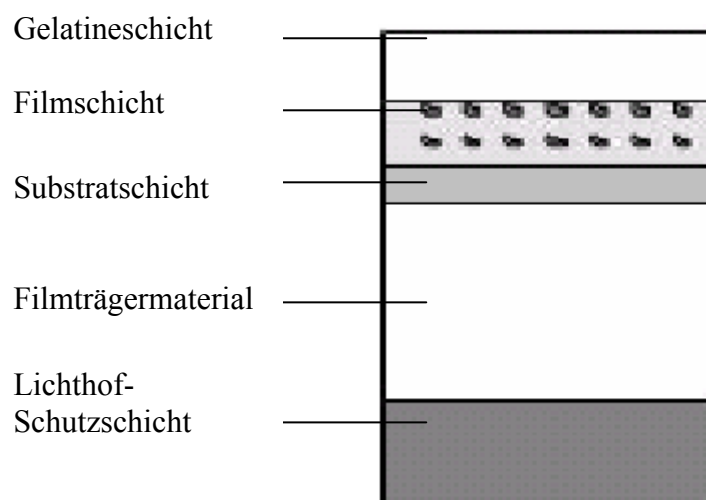


Abb. 8: Querschnitt eines Schichtaufbaus von Schwarz-Weiß-Filmen.

Wird der Film in eine Spiegelreflexkamera eingelegt befindet sich die Gelatineschicht direkt vor den Verschlussklappen. Hierbei handelt es sich um eine transparente Schicht aus Gelatine,

die den Film vor mechanischen Beschädigungen schützt. Würde die Filmschicht verletzt werden, käme es zu einer spontanen Entwicklung der Silberhalogenid-Kristalle, auch ohne beabsichtigte Belichtung des Filmes.

Die Filmschicht besteht aus einer Emulsion von Silberhalogeniden und Gelatine. Die Aufgabe der Gelatine wird in Versuch 2 erläutert. Durch die zugefügten Silberhalogenide wird der Film lichtempfindlich. Je nach Lichtempfindlichkeit des Films ist die Filmschicht etwa 4 bis 15  $\mu\text{m}$  dünn. Abhängig von der Empfindlichkeit des Films enthalten niedrigempfindliche Schichten kleine, monodisperse Silberhalogenide. Hingegen enthalten hochempfindliche Filme größere, polydisperse Körner. Die nachstehende Abbildung zeigt die unterschiedlichen Körnergrößen bei unterschiedlichen Lichtempfindlichkeiten des Negativfilms.

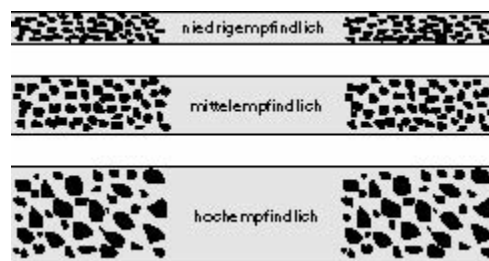


Abb. 9: Körnung der Silberhalogenid-Kristalle bei unterschiedlichen Lichtempfindlichkeiten des Filmmaterials.

Die Filmschicht ist durch die Substratschicht, welche ebenfalls aus Gelatine besteht, mit dem Filmträgermaterial verbunden. Als Filmträgermaterial dient nichtbrennbare Acetylcellulose. Werden hohe Ansprüche an die Reißfestigkeit, Stabilität, Maßhaltigkeit und Witterungsbeständigkeit des Films gefordert, wird Polycarbonat als Trägermaterial verwendet.

Der Film schließt mit der Lichthofschuttschicht ab. Es ist eine gefärbte Gelatineschicht. Die Färbung löst sich bei der Filmentwicklung auf. So wird der Film transparent und kann vergrößert und vervielfältigt werden. Bei starker Belichtung des Filmes würde es, ohne Lichthofschuttschicht, zu einer zusätzlichen Lichtausbreitung auf dem Filmträger kommen. Eine anschließende Totalreflexion, würde an der Rückseite des Trägers eine zusätzliche Belichtung von unten bewirken und zu einem Lichthof führen. Die dunkle Rückseite des Negativfilms verhindert die zusätzliche Belichtung.

## Versuch 2: Gelatine als Schutzkolloid

Chemikalien:

Silbernitratlösung ( $w = 1 \%$ ), Natriumchloridlösung ( $w = 3 \%$ ), Gelatine, ention. Wasser

**Geräte:**

Heizplatte, 1 Becherglas (50 mL), 2 RG, Glasstab, Thermometer

**Durchführung:**

Bevor der Versuch begonnen werden kann, muss die Gelatinelösung hergestellt werden. Hierzu werden 2,5 g Gelatine in 20 mL ention. Wasser gegeben und umgerührt. Die Lösung muss zehn Minuten quellen. Die Gelatinelösung wird unter Rühren auf einer Heizplatte auf maximal 60° C erhitzt. Wird sie stärker erhitzt, werden die in der Gelatine enthaltenen Eiweiße zerstört.

In die Gelatinelösung werden weitere 30 mL ention. Wasser gegeben.

In RG 1 werden 10 mL ention. Wasser gegeben. Anschließend werden einige Tropfen Silbernitrat- und Natriumchloridlösung hinzugefügt.

In RG 2 werden 10 mL der hergestellten Gelatinelösung gegeben. Hinzu gibt man einige Tropfen der Silbernitrat- und Natriumchloridlösung.

**Beobachtung:**

In dem Gelatine freien RG entsteht ein weißer ND. In dem zweiten RG entsteht allmählich eine feine Opaleszenz die sich zunehmend verstärkt. Es flockt kein ND aus.

**Auswertung:**

Die Gelatine wirkt als Schutzkolloid und verhindert das Ausflocken der Silberchloridkristalle. Die Kristalle liegen hier fein verteilt vor. Die nächste Abbildung zeigt ein Schema einer Schutzkolloidbildung.

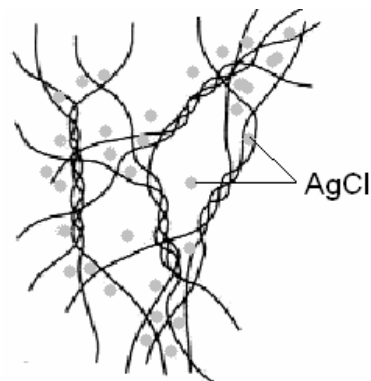


Abb. 10: Schema der Struktur von Gelatine und eine mögliche Einbettung der NaCl-Kristalle.

Das Prinzip der kolloidalen Verteilung der Silberhalogenidkristalle macht man sich bei der Herstellung von SW-Negativfilmen zu Nutze. Dort liegen die Kristalle, ebenfalls fein verteilt, in der Gelatine-Emulsionsschicht vor. So erhält man einen feinkörnigen Film, der nach der Belichtung kontrastreiche, scharfe Bilder wiedergibt. Unzählige Einzelkristalle werden belichtet und zu elementarem Silber oxidiert.

Ähnlich wie der Film wird auch das Fotopapier mit einer Gelatine-Emulsion beschichtet. Um Schülern den nachfolgenden Prozess der Filmverarbeitung zu verdeutlichen, empfiehlt es sich an dieser Stelle Fotopapier selbst herzustellen und es anschließend zu verarbeiten.

### **DEMO 1: Herstellung des lichtempfindlichen Fotopapiers**

Chemikalien:

Silbernitratlösung (w = 1 %), Natriumchloridlösung (w = 2 %),  
Gelatinelösung (w = 5 %)

Geräte:

Abgedunkelter Raum, Rotlicht, große Petrischale, weißer Fotokarton, Sprühflakon (ist keiner vorhanden, kann auch ein Pinsel oder Schwamm verwendet werden), Licht undurchlässige Schachtel

Durchführung:

Man gibt Natriumchlorid- und Gelatinelösung, im Volumenverhältnis 1:1, in die Petrischale, schneidet den Fotokarton auf beliebige Größe zu und legt ihn mit der glatten Seite nach unten in die Lösung. Nach 30 Sekunden nimmt man ihn heraus und legt den Karton zum Trocknen.

Während der Karton trocknet, gibt man in den Sprühflakon Silbernitratlösung und verdunkelt den Raum. Es darf nach einigen Minuten in der Dunkelheit kein Licht zu sehen sein. Nun schaltet man die Rotlichtlampe ein. Die nachfolgenden Arbeitsschritte dürfen nicht bei Tageslicht durchgeführt werden. Das mit Natriumchlorid und Gelatine getränkte Papier wird nun gleichmäßig mit Silbernitratlösung besprüht.

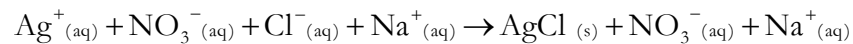
Das nun Lichtempfindliche Fotopapier wird in eine dunkle Schachtel gegeben und für spätere Versuche aufbewahrt.

Beobachtung:

Es sollten keine Beobachtungen zu machen sein. Das Papier sollte jetzt weiß sein. Es besitzt eine lichtempfindliche Schicht aus fein verteilten, kolloidalen Silberchloridkristallen.

Auswertung:

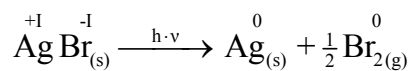
Auf dem Kartonpapier hat sich eine lichtempfindliche Schicht aus Silberchloridkristallen gebildet:



Die Kristalle liegen auf dem Papier kolloidal, fein verteilt vor. Dadurch hat das Papier eine feinkörnige Oberfläche. Es muss unter Lichtausschluss aufbewahrt werden.

### 4.3 Das Belichten eines Fotopapiers

Wird das sich auf dem Fotopapier befindende Silberhalogenid belichtet, so entsteht elementares Silber und das Halogen:



Silberbromid kristallisiert in der NaCl-Struktur. Demnach ist in dem AgBr-Gitter jedes Bromid oktaedrisch von sechs Silberkationen umgeben und umgekehrt. Die Bindung in den Silberhalogeniden hat geringeren Ionencharakter als im Steinsalz (NaCl). Dies zeigt sich im Frenkel-Defekt. Ein Teil der Silberkationen können ihren Gitterplatz verlassen und über Zwischengitterplätze wandern. Diese Silberionen werden als Zwischengitter-Silberionen  $\text{Ag}_i^+$  bezeichnet.

Beim Belichtungsvorgang werden Elektronen eines Bromid-Ion aus dem Valenzband des Kristallgitters in das Leitungsband angeregt. Nach der Ablösung des Elektrons verbleibt eine Leerstelle am Bromid-Ion. Diese Leerstelle wird als Defektelektron ( $\text{d}^+$ ) bezeichnet. Chemisch entspricht dies einem Bromradikal:

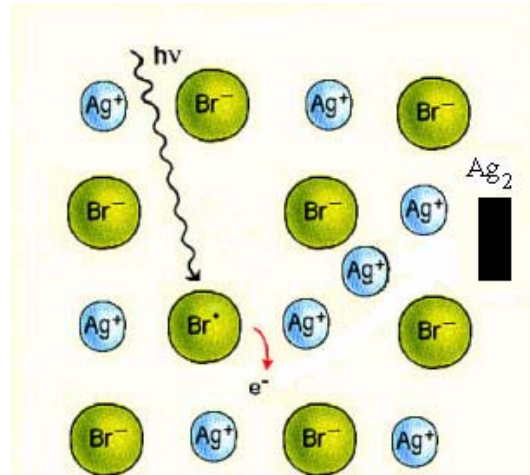
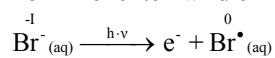
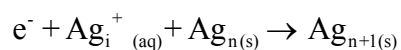
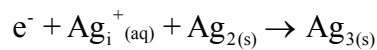


Abb. 11: Schematischer Aufbau eines Silberbromid-Kristalls.

Beim Belichten wird ein Elektron aus dem Bromid-Ion gelöst. Chemisch entsteht ein Bromradikal.



Im Leitungsband können sich die Elektronen frei bewegen. Diese freibeweglichen Elektronen werden Photoelektron genannt. Sie können die Zwischengitter-Silberionen zu elementarem Silber reduzieren, das jedoch in der Umkehrung der Bildungsreaktion wieder zerfällt. Die Bildung des Silbers ist nur stabil wenn sie an der Oberfläche eines Reifekeims stattfindet. So können stabile Cluster aufgebaut werden.



Die Mindestgröße eines Silberclusters, die stabil ist und die nachstehende Entwicklung katalysieren kann, wird mit  $\text{Ag}_4$  angegeben. Die Cluster mit vier oder mehr Silberatomen wirken als Latentbildkeime. Sie spielen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung des belichteten Bildes. Die Latentbildkeime sind für das Auge nicht sichtbar. Sie enthalten ein „verborgenes Bild“, welches bei der fotografischen Entwicklung verstärkt und somit sichtbar wird.

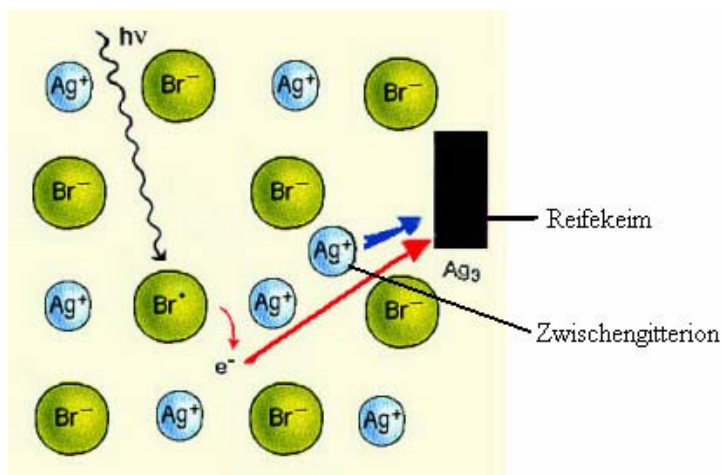


Abb. 12: Aus einem Bromid-Ion eines Silberbromid-Kristalls wird beim Belichten ein Elektron abgespalten. Dieses wandert durch das Kristall und reduziert ein sich am Reifekeim befindendes Zwischengitter-Silberion zu elementarem Silber.

## DEMO 2: Belichten eines Fotopapiers

Das selbst hergestellte Fotopapier oder ein vom Händler erworbenes Fotopapier soll belichtet werden. Wahlweise kann hierzu eine selbstgebaute Lochkamera dienen (vgl.: Exkurs: Bau einer Lochkamera) oder eine gebastelte Schablone zur Herstellung eines Fotogramms.

### Belichten mit der Lochkamera

In das Magazin der Lochkamera befestigt man ein Fotopapier. Als Magazin dient der Deckel des Pappkartons. Die lichtunempfindliche Seite zeigt zur Deckelwand. Das Befüllen des Magazins muss unbedingt bei Rotlicht unter Ausschluss von Tageslicht durchgeführt werden. Nun wird die Lochkamera verschlossen und mit dem Verschluss auf ein zu fotografierendes Objekt gerichtet. Wegen der langen Belichtungszeit sollte die Kamera auf einem festen Untergrund stehen. Zum Fotografieren sollten still stehende Objekte gewählt werden.

Je nach Blendengröße und Lichteinfall soll nun die Belichtungszeit gewählt werden. In folgender Tabelle sind die Belichtungszeiten je nach Lichtstärke und Blende zu finden.

**Tabelle 1: Belichtungszeiten für die Lochkamera, abhängig von der Blendengröße**

Blenden- größe	Belichtungszeit bei Sonne	Belichtungszeit bei wenigen Wolken	Belichtungszeit bei vielen Wolken	Belichtungszeit bei Nacht
0,5 mm	4 min	8 min	30 min	8 Std
1 mm	1 min	2 min	8 min	2 Std
1,5 mm	30 sec	1 min	4 min	1 Std
2 mm	15 sec	30 sec	2 min	30 min

Das belichtete Fotopapier muss bis zur Entwicklung unter Lichtausschluss aufbewahrt werden.

### **Herstellung eines Fotogramms**

Aus schwarzer Pappe wird eine Schablone ausgeschnitten (z.B. ein Pflanzenblatt). Bei Rotlicht wird die Schablone auf das Fotopapier gelegt. Anschließend wird mit einer starken Lampe (z.B. Tageslichtschreiber) für eine Sekunde belichtet.

Das belichtete Fotopapier wird unter Lichtausschluss bis zur Entwicklung aufbewahrt.

### **Exkurs: Bau einer Lochkamera**

Material:

Pappkarton mit Deckel, schwarzes Tonpapier, undurchsichtiges Kunststoffklebeband, Fotoecken, Stecknadel, Pinnwandnadel, Schere, scharfes Messer

Durchführung:

In den Pappkarton, in die Seite gegenüberliegende Seite des Deckels, wird ein Loch (Größe: 1 cm x 1 cm) geschnitten. Aus dem schwarzen Tonpapier wird ein Quadrat ausgeschnitten (Größe: 2 cm x 2 cm). In die Mitte dieses Quadrats wird mit einer Stecknadel ein Loch gestochen. Dieses dient als Blende. Das Loch hat in der Regel einen Durchmesser von 0,5 mm. Es ist hilfreich wenn man sich Blenden in verschiedenen Größen herzustellen, um die optimale Blendenöffnung herausfinden zu können. Eine Pinnwandnadel hat etwa einen Durchmesser von 1 mm.

Nun klebt man mit dem Klebeband von der Innenseite des Kartons die Blende hinter das Loch. So kann die Blende bei Bedarf ausgewechselt werden.

Von der Außenseite des Kartons wird, ebenfalls mit Klebeband, ein Verschluss vor das Loch geklebt. So wird das Papier erst belichtet wenn der Verschluss entfernt wird. Die Größe des Verschlusses sollte so gewählt werden, dass kein Licht in den Karton strahlen kann.

In den Deckel der Kamera klebt man, entsprechend der Größe des Fotopapiers, vier Fotoecken. Dies erleichtert den späteren „Filmwechsel“.

Vor dem Fotografieren muss die Kamera auf Lichtdichtigkeit überprüft werden. Hierfür hält man die Kamera mit der Vorderseite ins Licht. Wenn man

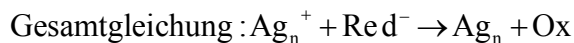
nach längerem hineinschauen keinen Lichtstrahl sieht ist die Kamera lichtdicht und fertig.

#### ***4.4 Entwicklung eines belichteten Fotopapiers***

Das durch die Belichtung entstandene latente Bild, wird beim Entwickeln sichtbar gemacht. Es wird verstärkt, da im Entwicklungsprozess erneut Silberionen zu Silber reduziert werden. Der Entwickler wird dabei oxidiert. Die Redoxreaktion wird durch Silber katalysiert. Da immer mehr Silber gebildet wird, handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Autokatalyse.

Das latente Bild wird verstärkt und vollständig zu elementarem Silber reduziert, wenn es Latentbildkeime mit  $\text{Ag}_n$  (mit  $n > 4$ ) enthält. Die Kristalle ohne Latentbildkeime bleiben unverändert.

Die Redoxreaktion zwischen Silberionen und Entwicklersubstanz lässt sich wie folgt formulieren:



( $\text{Red}^-$ : Entwicklersubstanz; Ox: oxidierte Form der Entwicklersubstanz)

Der Prozess der Entwicklung findet an der Phasengrenze zwischen dem Latentbildkeim und der Entwicklerlösung statt. Dabei werden Zwischengitter-Silberionen reduziert und scheiden sich fadenförmig an dem Latentbildkeim ab.

An der Phasengrenze des Latentbildkeims zur Entwicklerlösung überträgt der Entwickler Elektronen ( $\text{e}^-$ ) auf den Latentbildkeim. Der Entwickler wird dabei oxidiert. Das Elektron an der Phasengrenze wird von einem Zwischengitter-Silberion neutralisiert, das Silberion wird zu Silber reduziert. Das jetzt entwickelte Silber schiebt sich aus dem Silberhalogenid-Kristall heraus. Für jedes reduzierte Zwischengitter-Silberion verlässt ein Halogenidion den Kristall. Dabei wird der Kristall allmählich abgebaut.

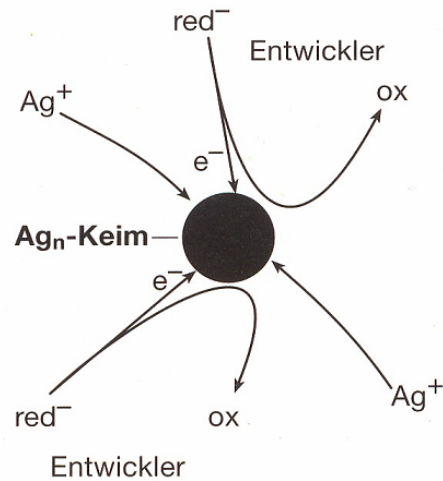


Abb. 13: Entwicklungsvorgang an der Phasengrenze Entwicklerlösung/Latentbildkeim. In einer Redox-Reaktion überträgt die reduzierte Form des Entwicklers ein Elektron auf ein Zwischengitter-Silberion. Dieses wird zu Silber reduziert. Der Latentbildkeim wächst.

Voraussetzung für die Entwickelbarkeit einer fotografischen Schicht, sind folgende zwei Kriterien:

- Eine kinetische Bedingung ist, dass die belichteten Kristalle schneller entwickelt werden als die unbelichteten. So ist ein Unterschied zwischen belichteten und unbelichteten Stellen möglich. Durch den katalytischen Einfluss des Silbers entwickeln die belichteten Kristalle schneller als die unbelichteten Kristalle ohne Latentbildkeime.
- Eine Elektrochemische Voraussetzung für die Entwicklung ist die Potentialdifferenz zwischen dem Entwickler und dem Silber. Das Potential des entwickelnden Redoxsystems ( $E_{\text{Red/Ox}}$ ) muss kleiner sein als das  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ -Potential ( $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ ), d.h. es muss eine positive Potentialdifferenz ( $\Delta E$ ) vorliegen:

$$\Delta E = (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Red/Ox}}) > 0$$

Ist  $\Delta E$  zu klein gewählt können auch unbelichtete Stellen auf dem Fotopapier entwickelt werden.

Als Entwicklersubstanzen sind grundsätzlich alle Reduktionsmittel geeignet die oben genannte zwei Kriterien erfüllen. Es eignen sich besonders Phenole (z.B. Hydrochinon), Phenolamine (z.B. Metol), Pyrazolidone (z.B. Phenidon) oder Iso-Ascorbinsäure. Die nächste Abbildung zeigt gebräuchliche Entwicklersubstanzen für die Schwarz-Weiß Entwicklung:

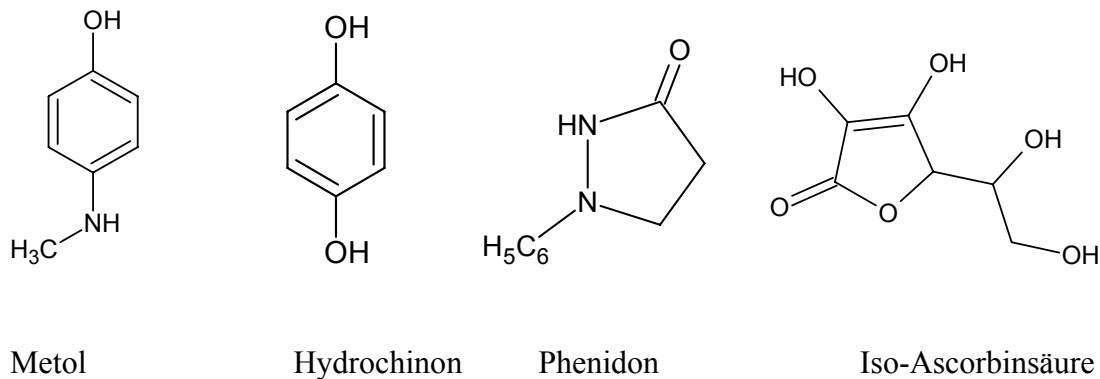


Abb. 14: Reduktionsmittel die heute als Schwarz-Weiß Entwickler eingesetzt werden.

Hydrochinon wird häufig als Entwickler verwendet, es entwickelt sehr kontrastreich. Metol erzeugt wesentlich weichere Kontraste und wird oft in Kombination mit Hydrochinon eingesetzt. Wenn zwei Reduktionsmittel zusammen wirken kommt es zu einer „Superadditivität“, beide Substanzen reduzieren sich gegenseitig.

Der Entwicklerlösung sind mehre Bestandteile zugefügt. Es wird ein Alkalizusatz benötigt, um das Reduktionsmittel zu deprotonieren. Meist wird Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid verwendet. Erst durch den Alkalizusatz erhält das Reduktionsmittel sein Entwicklungsvermögen.

Ein Konservierungsmittel verhindert das Eingreifen von Luftsauerstoff in die Reaktion. Luftsauerstoff kann die Entwicklerlösung auch in dem Vorratsbehältnis oxidieren und damit unwirksam machen. Um dies zu verhindern, ist in der Entwicklerlösung Natriumsulfit als Konservierungsmittel enthalten. Außerdem dient das Sulfit als Reaktand für das Oxidationsprodukt des Entwicklers, damit dieses aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Kaliumbromid wird der Entwicklerlösung als Antischleiermittel beigefügt. Es steuert die Konzentration an gelösten Silberionen und hemmt somit die Entwicklungsreaktion.

### Versuch 3: Wirkung von Hydrochinon und Natriumcarbonat

Geräte:

2 RG, Pipetten,

Chemikalien:

Hydrochinonlösung (w = 5 %) frisch angesetzt, Natriumcarbonatlösung (w = 10 %), Silbernitratlösung (w = 1 %), Kaliumbromidlösung. (w = 2 %)

**Durchführung:**

In beide RG legt man 3 mL ention. Wasser vor. Anschließend werden einige Tropfen Silbernitrat- und Kaliumbromidlösung hinzu gegeben. In RG 1 gibt man einige Tropfen Natriumcarbonat. In beide RG werden nun langsam einige Tropfen frische Hydrochinonlösung gegeben. Nach Bedarf können die pH-Werte der Lösungen mit pH-Papier überprüft werden.

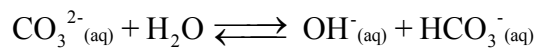
**Beobachtung:**

Das pH-Papier in RG 1 färbt sich blau. Es zeigt eine alkalische Lösung an.

In beiden RG entsteht, nach der Zugabe von Silbernitrat- und Kaliumbromidlösung, ein hellgelber ND. In RG 1 wird nach der Zugabe von Natriumcarbonat- und Hydrochinonlösung eine Schwarzfärbung beobachtet. In RG 2 ist keine Veränderung, nach der Zugabe von Hydrochinonlösung, zu beobachten.

**Auswertung:**

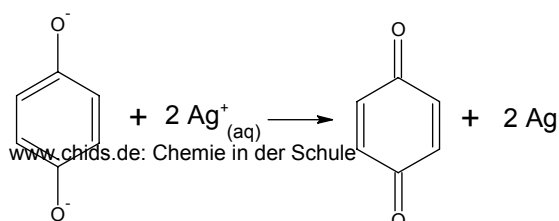
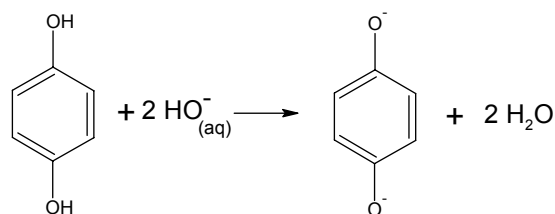
In RG 1 entsteht eine Schwarzfärbung durch die Reduktion der Silberbromidkristalle zu Silber durch Hydrochinon. Das hinzu gegebene Natriumcarbonat stellt den notwendigen hohen pH-Wert ein:



In RG 2 ist kein Alkalizusatz beigefügt. Somit ist der pH-Wert zu niedrig, um Hydrochinon als Reduktionsmittel wirken zu lassen, sein Reduktionspotential ist größer als das von  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

Bei dem Entwicklungsprozess laufen im Detail folgende Vorgänge ab:

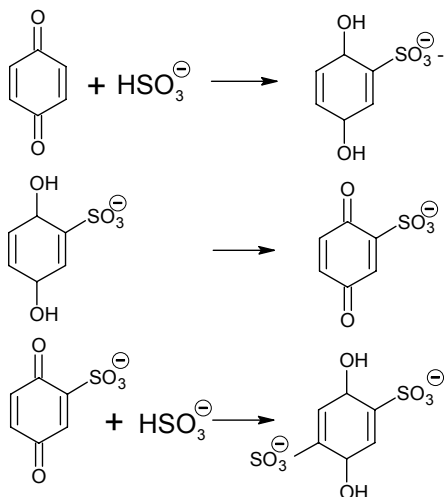
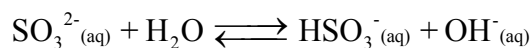
Der Entwickler wird von dem Alkalizusatz deprotoniert und an der Phasengrenze des Latentbildkeims und Entwicklerlösung oxidiert. Der deprotonierte Entwickler überträgt zwei Elektronen auf den wachsenden Silberkeim:



In den beiden Teilschritten der Reduktion von Silberionen wird deutlich, dass das Reduktionspotential des Entwicklers stark pH-abhängig ist. Je höher der pH-Wert der Entwicklerlösung, desto niedriger ist das Reduktionspotential des Hydrochinon, bzw. desto stärker ist seine reduzierende Wirkung.

Wie Abb. 13 zeigt reduzieren überschüssige Elektronen im Silberkeim ein Zwischengitter-Silberion an der Phasengrenze. Das freiwerdende Bromidion löst sich im Entwicklerbad. Das nun entwickelte Silber schiebt sich als „Faden“ aus dem Kristall heraus.

Der Zusatz von Natriumsulfit als Antischleiermittel löst sich in Wasser und steht im Gleichgewicht mit dem Hydrogensulfit. Das Hydrogensulfit kann, in einer nukleophilen Addition, mit dem oxidierten Reaktionsprodukt (p-Benzochinon) zu Hydrochinonsulfonat reagieren. Dieses kann nochmals oxidiert werden und ein weiteres Hydrogensulfit anlagern. Das stabile Endprodukt Hydrochinondisulfonat entsteht. So ist das p-Benzochinon aus dem Gleichgewicht entfernt und kann nicht in störenden Nebenreaktionen reagieren.



Das entstanden Reaktionsprodukt (Hydrochinondisulfonat) ist ein schwächeres Reduktionsmittel als Hydrochinon. Es kann die Silberionen dennoch reduzieren.

Im Verlauf des Experimentalvortrags wird an dieser Stelle das aus DEMO 2 belichtete Fotopapier, in einer selbst hergestellten Entwicklerlösung, entwickelt.

### **Ansetzen eines fotografischen Entwicklers**

Man löst nacheinander folgende Chemikalien in ention. Wasser auf:

4-Methylamino-1-hydroxybenzol (Metol)	3,5 g
Natriumsulfit, wasserfrei	37,5 g
1,4-Dihydroxybenzol, krist. (Hydrochinon)	3,5 g
Natriumkarbonat, wasserfrei	25 g
Kaliumbromid, krist.	0,5 g

Zu beachten ist, dass sich der vorhergehende Chemikalienzusatz vollständig gelöst hat, bevor der folgende zugefügt wird. Der Lösungsvorgang findet bei Zimmertemperatur statt.

Nach dem Lösen filtriert man die Lösung in eine dunkle Enghalsflasche und füllt diese mit ention. Wasser auf 500 mL auf. Die Flasche wird mit einem luftdichten Gummistopfen verschlossen, so hält sich die Lösung längere Zeit.

Bei Gebrauch wird ein Teil Entwickler mit zwei Teilen ention. Wasser verdünnt.

### **DEMO 3: Entwickeln des belichteten Fotopapiers**

Es wird eine Entwicklerwanne (flache Plastikschaale) etwa 2 cm hoch mit Entwicklerlösung gefüllt. Anschließend wird das in DEMO 2 belichtete Fotopapier, bei Rotlicht, aus der Lochkamera genommen. Mit Hilfe einer Pinzette wird es, mit der belichteten Seite nach unten, in die Entwicklerlösung gelegt. Dort bleibt es für ca. 15 Sekunden. Anschließend wird das Fotopapier umgedreht und so lange entwickelt, bis es den gewünschten Kontrast erreicht hat. Das Papier wird mit Wasser ab gespült.

Innerhalb des Experimentalvortrags wird das Fotopapier nach der Entwicklung in das Stoppbad gelegt. So kann das Bild nicht weiter nachdunkeln, die Entwicklung wird gestoppt. Im Stoppbad ist es immer noch Lichtempfindlich, d.h. es muss stets bei Rotlicht gearbeitet werden.

Um den Entwicklungsvorgang abubrechen wird das entwickelte Papier in ein Stoppbad gegeben. So kann der Entwickler nicht weiter auf das Bild einwirken und Silberbromid-Kristalle ohne Latentbildkeime zu elementarem Silber reduzieren.

Wie in Versuch 3 deutlich wird, findet die Entwicklung nur im basischen Milieu bei einem pH-Wert von 9-11 statt. Diese Gegebenheit macht man sich bei einem Stoppbad zu Nutze. Man verwendet verdünnte Essigsäure ( $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.02$ ), so wird der pH-Wert der Entwicklerlösung bis auf pH 4-6 erniedrigt und die Entwicklersubstanzen können nicht mehr wirksam werden, da ihr Reduktionspotential nun höher ist als das der Silberionen und der Entwickler diese nicht mehr reduzieren kann.

#### **4.5 Fixieren**

Nach der Entwicklung eines Fotos ist das Bild sichtbar aber nicht lichtecht. Es muss vollständig konserviert werden, da sich noch unbelichtete oder nur teilweise belichtete Silberbromid-Kristalle in der fotografischen Schicht befinden. Werden diese Kristalle nicht aus der Schicht entfernt, dunkeln sie im Licht nach und das Bild wird geschwärzt, so dass es unkenntlich wird. Damit dies nicht geschieht, muss das entwickelte Bild fixiert werden. Dabei werden die nicht belichteten Kristalle aus der fotografischen Schicht entfernt.

Das Fixierbad enthält Substanzen, die die restlichen Silberionen in lösliche Komplexverbindungen überführen kann. Als lösliche Komplexe können die Silberverbindungen aus der fotografischen Schicht gewaschen werden. Natrium- und Ammoniumthiosulfat werden der Fixierlösung zugesetzt und bilden mit den Silberionen leichtlösliche Komplexe. Zusätzlich werden der Fixierlösung schwach saure Reagenzien beigelegt um die letzten möglichen Rückstände der Entwicklerlösung zu neutralisieren.

#### **Versuch 4: Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Silberhalogenide**

Material:

Reagenzglas, helle Lampe

Chemikalien:

Natriumthiosulfatlösung ( $w = 3\%$ ), Silbernitratlösung ( $w = 0,5\%$ ),

Kaliumbromidlösung ( $w = 1\%$ )

Durchführung:

In einem RG stellt man einen Silberbromid-ND her. Dieser wird solange in den Strahlengang einer Lampe gestellt bis sich ein Teil des ND schwarz färbt (ca.

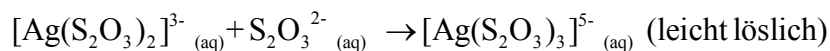
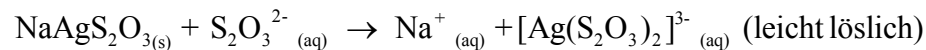
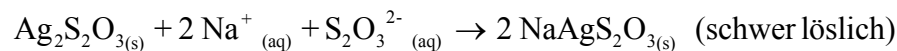
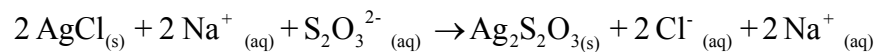
eine Minute). Anschließend gibt man tropfenweise Natriumthiosulfatlösung hinzu.

Beobachtung:

Es bildet sich ein hellgelber ND von Silberbromid. Während des Belichtens färbt sich dieser allmählich schwarz. Die schwarzen Kristalle bleiben auch nach Einwirkung von Natriumthiosulfat unverändert. Der hellgelbe ND hingegen löst sich auf.

Auswertung:

Unbelichtete Silberhalogenide werden von Thiosulfat in leichtlösliche Komplexe vom Typ  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  überführt:



Das belichtete Silberbromid liegt in Form von Latentbildkeimen vor. Diese können nicht mehr in lösliche Verbindungen überführt werden und bleiben als schwarzer ND zurück.

Die Eigenschaft von Thiosulfat, unbelichtete Silberbromid-Kristalle in leichtlösliches Trithiosulfatoargentat zu überführen, macht man sich bei der Fixierung von Bildern und Negativmaterial zu Nutze. Unbelichtete Kristalle können aus der fotografischen Schicht entfernt werden, so dass das Bild oder Negativmaterial bei erneutem Lichteinfall nicht nachdunkelt und angeschaut werden kann.

Das in DEMO 3 entwickelte Bild wird nun im Zusammenhang des Experimentalvortrags fixiert.

### Ansetzen eines Fixierbades

In ention. Wasser werden nacheinander folgende Chemikalien gelöst:

Natriumthiosulfat, krist.

250 g

Natriumsulfit, wasserfrei	10 g
Kaliumdisulfit	25 g

Die Lösung wird in eine Enghalsflasche filtriert und mit ention. Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

#### DEMO 4: Fixierung des Fotopapiers

Die Fixierlösung wird etwa zwei cm hoch in eine Plastikwanne gegeben. Das Fotopapier wird bei Rotlicht aus der Lichtdichten Dose genommen und in die Fixierlösung gelegt. Hier wird das Bild etwa eine Minute geschwenkt. Das fixierte Bild wird mit ention. Wasser abgespült.

Der fotografische Prozess ist mit der Fixierung abgeschlossen. Im Anschluss folgt eine ausgiebige Schlusswässerung des Bildes oder des Negativmaterials, um alle Chemikalien von dem Trägermaterial zu entfernen. Bei einer zu kurzen Schlusswässerung würden überschüssige Thiosulfationen mit der Zeit zerfallen und elementaren Schwefel bilden. Das Bild würde vergilben. Durch die Schlusswässerung ist das Bild lichtecht und sollte sich im Verlauf der Zeit nicht mehr verändern.

Geräte:

Becherglas

Chemikalien:

Kupferblech, gebrauchtes Fixierbad

Durchführung:

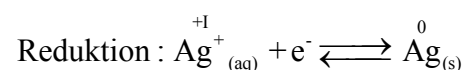
Man füllt das gebrauchte Fixierbad in das Becherglas und stellt das Kupferblech in die Lösung.

Beobachtung:

Nach einiger Zeit überzieht sich das Kupferblech mit einer Silberschicht.

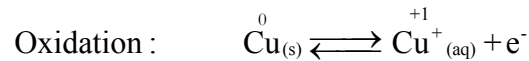
Auswertung:

Die sich in dem Fixierbad befindenden Silberionen werden von dem Kupferblech zu Silber reduziert, das elementare Silber scheidet sich an dem Kupferblech ab:

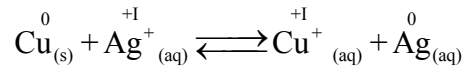


Neben der Reduktion von Silberionen findet eine Oxidation des Kupfers statt.

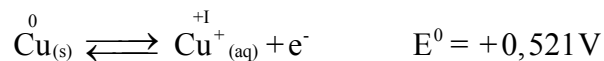
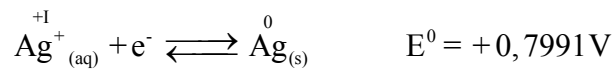
Die Kupferionen gehen in Lösung:



Als Gesamtgleichung ist folgende Redox-Reaktion zu formulieren:



Die Abscheidung des Silbers auf dem Kupferblech lässt sich mit dem Standardpotential der Metalle erklären. Nach der elektrochemischen Spannungsreihe (vgl. Riedel S.354) hat Silber ein größeres Standardpotential ( $E^0$ ) als Kupfer, es ist das edlere Metall.



In einem Redox-System gibt die reduzierte Form, in diesem Fall  $\text{Cu}_{(\text{s})}$ , nur Elektronen an die oxidierte Form, hier  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ , ab, wenn diese in der Spannungsreihe unter der reduzierten Form steht (ein absolut größeres Standardpotential besitzen).

## 5. Literaturverzeichnis

FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE IM VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E.V. (Hrs.)  
(1999) Fotografie, Frankfurt am Main (1999)

HEDGECOE, JOHN (2005) Einfach fotografieren. Von der Motivauswahl bis zum perfekten  
Bild, Starnberg 2005

MERZ, REINHARD (1994) Grundkurs Schwarzweiß-Labor, Augsburg (1994)

RIEDEL, ERWIN (2004) Anorganische Chemie 6. Auflage, Berlin 2004

STAPF, HELMUT (1953) Chemische Versuche im Unterricht. Ein Hilfsbuch für die Hand des  
Lehrers. Zweiter Teil Metalle, Berlin (1953)

TRESIDDER, JACK (1985) Selbst entwickeln und vergrößern, Amsterdam 1985

### Internetverzeichnis

<http://www.wu-wien.ac.at/usr/h99a/h9950236/fotografie/foto3.htm> (7.10.06)

<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/foto/index.html> (7.10.06)

### Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: <http://www.retrophotographic.com/pinhole.htm> (13.10.2006)

Abb. 2: Riedel S. 313

Abb. 3: <http://www.wu-wien.ac.at/usr/h99a/h9950236/fotografie/foto3.htm> (7.10.2006)

Abb. 4: Fonds der Chemischen Industrie S. 1

Abb. 5/6: Hedgecoe S. 14-15

Abb 7: TRESIDDER S.32 (verändert)

Abb. 8: <http://www.focus83.de/modules.php?name=News&file=article&sid=27> (7.10.2006)

Abb. 9: [http://www.fotokollegium.ch/Lektionen/lektion\\_12.htmL](http://www.fotokollegium.ch/Lektionen/lektion_12.htmL) (7.10.2006)

Abb. 10: <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/gelatine/gelatine.htm>  
(7.10.2006) (verändert)

Abb. 11/12: Fonds der chemischen Industrie S.12 (verändert)

Abb. 13: Fonds der Chemischen Industrie S.16

Abb. 14: Selbst gezeichnet