

Belichtung, Entwicklung, Fixierung

In diesem Text werden die Vorgänge bei der Belichtung und Entwicklung des Silberbromidfilms behandelt. Die dabei ablaufenden Prozesse sind auch heute noch nicht in allen Details geklärt; diese Darstellung ist als vereinfachter Überblick zu verstehen^{1,2}.

Zusammenfassung: In Silberbromidkristallen werden durch Belichtung Photoelektronen erzeugt, die Zwischengitter-Silberionen zu Silber reduzieren. Dieses schlägt sich am Entwicklungskeim nieder und konstituiert das latente Bild. Im anbelichteten Kristall reduziert basischer Entwickler weiteres Silberbromid, bis ein sichtbares Bild aus hinreichend großen Silberaggregaten entstanden ist. Unbelichtete Kristalle werden vom Entwickler nicht beeinflusst, sie werden im anschließenden Fixierbad in ein wasserlösliches Salz umgewandelt und in der Schlußwässerung entfernt.

Silberbromidkristalle

Silberbromid stellt ein Kristallsystem dar, es bildet regelmäßige Gitter aus positiven Silber- und negativen Brom-Ionen. Ein Kristall enthält 10^7 bis 10^9 Ionenpaare und ist ca. 0,5 bis 1 μm groß.

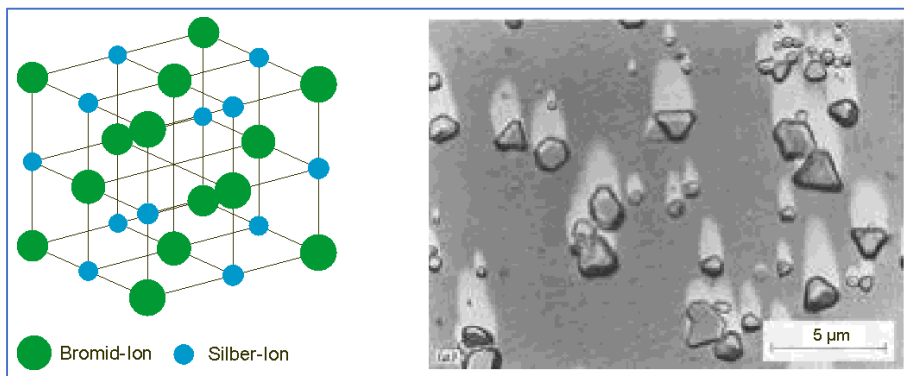


Abbildung 1: Schematische Darstellung des kubischen Silberbromid-Kristallgitters und eine elektronenmikroskopische Aufnahme einzelner Kristalle (Quelle: <http://www.physics.uc.edu/~sitko>)

Die Stärke der Bindung zwischen den Silber- und den Brom-Ionen im Kristallgitter ist nicht sehr stark, was die Entstehung von *Zwischengitter-Silberionen*, das Abwandern einzelner Silberionen von ihren Gitterplätzen, begünstigt. Diese Abweichungen von der Idealstruktur des Gitters heißen *Frenkel-Defekte*, ihr Auftreten wird bei der Emulsionsherstellung durch Erwärmen forciert, man nennt dies die *physikalische Reifung*.

Des weiteren befinden sich an der Oberfläche der einzelnen Kristalle *Reifekeime*. Diese enthalten

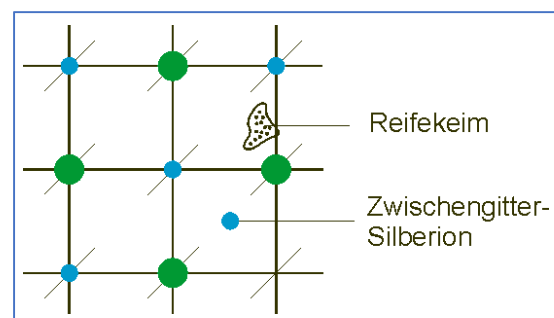


Abbildung 2: Schematische Darstellung des AgBr-Kristallgitters mit Reifekeim und Zwischengitter-Ion

¹ Zum aktuellen Stand: Sofern auf dem Gebiet photochemischer Prozesse noch geforscht wird, dürfte die alle zwei Jahre stattfindende Konferenz *International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds (ISPPCC)* die beste Informationsquelle sein.

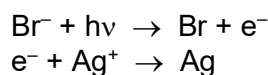
² Auf die in der Literatur anzutreffenden Begriffe *Elementarprozeß*, *Primärprozeß* und *Sekundärprozeß* wird hier verzichtet, da sie mit unterschiedlichen Bedeutungen benutzt werden. Manche Autoren bezeichnen die Entstehung des latenten Bildes als Primär- und die Entwicklung als Sekundärprozeß. An anderer Stelle wird die Ionisierung des Brom-Ions Primär- oder Elektronenprozeß genannt, die Reduktion der Silberionen zu Silber als Sekundär- oder Ionenprozeß. Mit dem Elementarprozeß ist der Primärprozeß gemeint, aber wieder je nach Quelle in seinen unterschiedlichen Bedeutungen.

hauptsächlich Silbersulfid Ag₂S und Ag₂-Cluster; zum Teil spielt aus der Gelatine stammender Schwefel eine Rolle, es werden aber auch bei der Emulsionsherstellung im Zuge der *chemischen Reifung* z. B. Thiosulfate oder Goldthiocyanate hinzugefügt. Sowohl der Frenkel-Defekt als auch die keimbildenden Zusätze sind für den im folgenden skizzierten Prozeß unabdingbar.

Die Belichtung: die Entstehung des latenten Bildes

Wird eines der Außenelektronen des Brom-Ions durch ein Photon angeregt, so kann es das Ion als *Photoelektron* verlassen. Das nunmehr neutrale Bromatom ist nicht mehr im Gitter gebunden und wandert in die Gelatine bzw. später in die Entwicklerlösung ab, während der Reifekeim als „Elektronenfalle“ wirkt und das Photoelektron aufnimmt.

Kommt nun ein Zwischengitter-Silberion in die Nähe des Reifekeims und damit des Elektrons, wird es zu elementarem Silber (*photolytischem Silber*) reduziert^{3,4}. Vereinfacht kann man formulieren:



Das photolytische Silber bildet bei weiterer Belichtung am Reifekeim mit den vorhandenen Ag₂-Clustern größere Silberaggregate Ag₃ bzw. Ag₄. Nach Bildung einer hinreichenden Menge Silbers am Reifekeim (Cluster von 4 bis ca. 10 Silberatomen) ist die Belichtung abgeschlossen; der Reifekeim heißt jetzt *Entwicklungskeim* oder *Latentbildkeim* und die Gesamtheit der Silberaggregate heißt *latentes Bild*. Diese Stellen sind zu klein, um sichtbar zu sein; es handelt sich dabei wohlgerneht nur um einen kleinen Teil des Kristalls, die Gitterstruktur ist noch weitgehend erhalten.

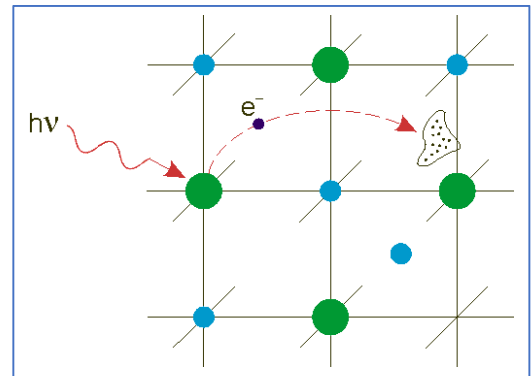


Abbildung 3: Das Photoelektron wandert zum Reifekeim (nach Marchesi)

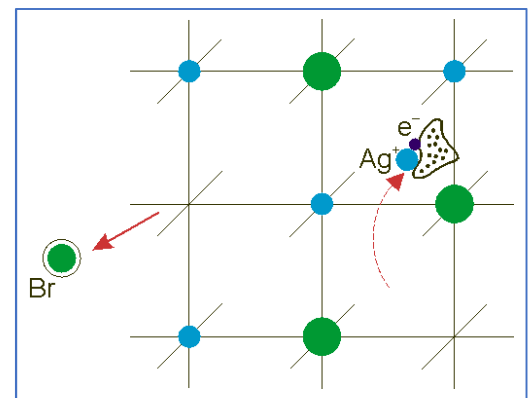


Abbildung 4: Das Zwischengitter-Ion rekombiniert am Reifekeim mit dem Elektron zu elementarem Silber, während das Brom in die Gelatine abwandert (nach Marchesi)

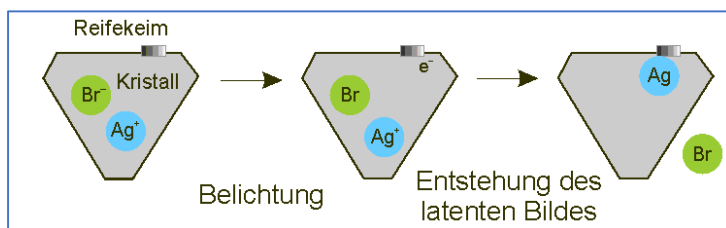


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der Belichtung und der Entstehung des latenten Bildes (Nach <http://www.cheresources.com/photochem.shtml>)

³ Diese Reduktion ist reversibel, ohne Anwesenheit des Reifekeims würden sich das Silberion und das Elektron sofort wieder trennen.

⁴ *Oxidation* ist eine Elektronenabgabe, *Reduktion* eine Elektronenaufnahme. Das Brom-Ion gibt ein Elektron ab, wird also oxidiert. Das Silber-Ion nimmt ein Elektron auf, wird also reduziert. Es können immer nur beide Prozesse zusammen stattfinden, daher heißt ein solcher Vorgang *Redox-Reaktion*, die beteiligten Partner bilden ein *Redox-System*.

Die Entwicklung: die Entstehung des Bildes

Um ein sichtbares Bild zu erhalten, muß der anbelichtete Kristall vollständig in elementares Silber umgesetzt werden. Dies geschieht dadurch, daß man den Film einem Elektronen spendenden Reduktionsmittel, dem *Entwickler*, aussetzt; die Elektronen reagieren dann mit weiteren Zwischengitter-Ionen zu elementarem Silber, das sich an den Entwicklungskeimen absetzt.

1. Red \rightarrow Ox + e⁻
2. Ag⁺ + e⁻ \rightarrow Ag

„Red“ steht hier für den reduzierenden Entwickler, der zu „Ox“ oxidiert wird (s. u.). Dieser Prozeß läuft bevorzugt an der Oberfläche des Entwicklungskeims ab, wo schon Silbercluster vorhanden sind. Es handelt sich um eine Autokatalyse: das Produkt Silber wirkt als Katalysator⁵ für die Silber erzeugende Reaktion. Deshalb läuft der Prozeß immer schneller ab, was man im Labor an der lawinenartig eintretenden Schwärzung erkennen kann. In unbelichteten Kristallen, die keine Entwicklungskeime enthalten, fehlt dieser Effekt, in ihnen tritt zwar auch eine Schwärzung ein, aber sehr viel langsamer.

Es werden immer mehr Silberionen reduziert, was schließlich zu einem Zusammenbruch der Kristallstruktur führt. Am Ende dieses Prozesses, der einer 10⁸- bis 10⁹-fachen Verstärkung des latenten Bildes gleichkommt, ist in den belichteten Körnern alles Silber reduziert, die Kristallstruktur ist zusammengebrochen und das Bild ist sichtbar.

Die unbelichteten Silberbromidkristalle werden im Anschluß an die Entwicklung im Fixierbad (s. u.) entfernt.

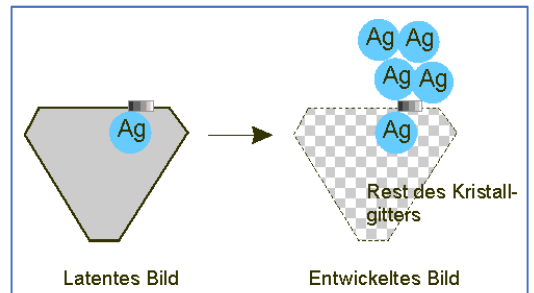
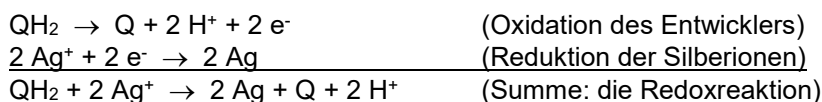


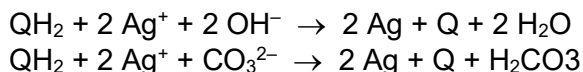
Abbildung 6: Vom latenten zum entwickelten Bild

Einige chemische Details

Eine häufige verwendete Entwicklersubstanz ist Hydrochinon (QH₂), ein Benzolderivat, das Silberionen zu Silber reduziert und dabei zu Benzochinon (Q) oxidiert wird:⁶



Betrachtet man die erste Reaktion, so sieht man, daß mit der Elektronenabgabe die Dissoziation des Hydrochinon-Moleküls in seine oxidierte Form und 2 Protonen (H⁺) verbunden ist. Anders ausgedrückt: ohne diese Dissoziation kann Hydrochinon nicht als Reduktionsmittel wirken. Da aber „nackte“ Protonen nicht beständig sind, müssen sie einen Reaktionspartner finden, z. B. Hydroxyl- oder Carbonat-Ionen (OH⁻ bzw. CO₃²⁻), mit denen sie reagieren können. Das heißt: die Reaktion muß in basischem Milieu ablaufen.

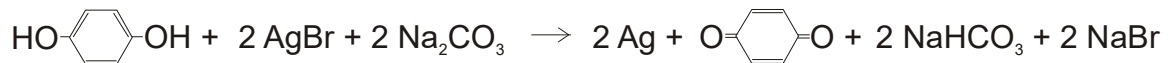


⁵ Bei der *Katalyse* wird eine chemische Reaktion dadurch forciert oder überhaupt erst möglich gemacht, daß ein Stoff, nämlich der *Katalysator*, zugegen ist, der aber an der Reaktion selbst nicht beteiligt ist. Stellt das Reaktionsprodukt selbst einen Katalysator dar, der seine eigene Produktion beschleunigt, nennt man dies eine *Autokatalyse*.



⁶ Die Strukturformeln: Hydrochinon Benzochinon

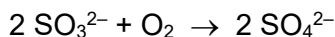
Jeder Entwickler arbeitet also nur oberhalb eines bestimmten pH-Wertes. Deshalb enthalten Entwickler stets *alkalische Zusätze*, meist wird Natriumcarbonat verwendet⁷. Insgesamt stellt sich der Entwicklungsprozeß so dar⁸:



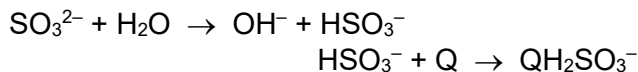
Weitere Zusatzstoffe im Entwickler

Um zu verhindern, daß der Entwickler durch Luftsauerstoff oxidiert wird, setzt man ein *Anti-oxidationsmittel* hinzu, meist Natriumsulfit Na_2SO_3 . Dieses hat darüber hinaus die Aufgabe, mit dem „verbrauchten“ Entwickler, nämlich seinem Oxidationsprodukt Benzochinon, zu reagieren und dieses somit aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen.

Die Sulfit-Ionen reagieren mit dem im Entwickler gelösten Luftsauerstoff zu Sulfat:



Eine weitere Reaktion des Sulfits in wässriger Lösung ist die Bildung von Hydrogensulfit-Anionen, die mit dem Benzochinon zu Hydrochinonsulfonat reagieren:



(Das Hydrochinonsulfonat wirkt selbst wieder als schwache Entwicklersubstanz, die letztendlich zum stabilen Hydrochinondisulfonat weiter oxidiert wird.)

Ein weiterer Zusatzstoff im Entwickler ist Kaliumbromid (KBr) als *Antischleiermittel*. Von der Oberfläche der Latentbildkeime ausgehend schreitet das Abscheiden der Silberatome fadenförmig nach außen fort. Diese Silberfäden können benachbarte, unbelichtete Kristalle berühren, was in diesen der Entstehung eines neuen Latentbildkeimes gleichkommt, sie werden dadurch mitentwickelt. Das Ergebnis ist eine gewisse Unschärfe, „verschleierte“ Bilder (engl. *fogging*). Die Bromidionen des dissoziierten Kaliumbromids werden an der Oberfläche des unbelichteten Silberbromidkristalls adsorbiert und versehen ihn quasi mit einem Schild aus negativer Ladung, was ein Angreifen der Elektronen aus dem Entwickler erschwert.

Weitere Hilfsstoffe in Entwicklern sind u. a. Netzmittel, Bakterizide, Härtemittel (für die Gelatine), Komplexbildner.

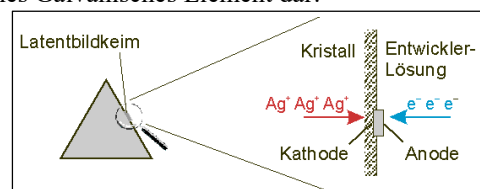
Neben Hydrochinon gibt es viele weitere Entwicklersubstanzen, die sich in ihren praktischen Auswirkungen (z. B. kontrastreich oder ausgleichend) und ihren Anwendungsgebieten (Universal- oder Feinstkornentwicklung, Farbumkehrentwicklung etc.) unterscheiden.

Das Unterbrecher- und das Fixierbad

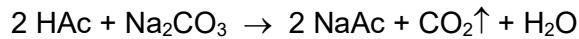
Am Ende der Entwicklung werden die chemischen Reaktionen gestoppt. Bei der Negativentwicklung geschieht dies in der Regel durch eine *Zwischenwässerung*, ansonsten wird der basische Charakter des Entwicklers durch ein saures *Stopp-* oder *Unterbrecherbad* neutralisiert. Ein

⁷ Natriumhydroxid und andere starke Alkalien beschleunigen den Prozeß sehr stark, was nicht immer erwünscht ist. Außerdem weichen sie die Gelatine auf, wodurch die Silberpartikel leicht beweglich werden und sich zu großen, als Korn erscheinenden Konglomeraten zusammenballen können.

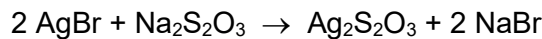
⁸ Die *Elektrodentheorie*, eine elektrochemische Betrachtung des Entwicklungsprozesses, stellt den Latentbildkeim mit dem Kristallgitter und der Entwicklerlösung als kurzgeschlossenes Galvanisches Element dar:



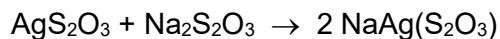
gängiges Mittel ist Essigsäure, die mit dem Natriumcarbonat des Entwicklers zu Natriumacetat reagiert:



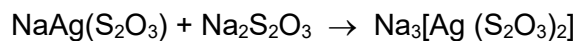
Schließlich sind das noch vorhandene unbelichtete und das unentwickelte Silberbromid zu entfernen. Es wird im *Fixierbad* in einem mehrstufigen Prozeß in ein wasserlösliches Salz umgewandelt, das anschließend bei der *Wässerung* herausgespült wird. Als Fixierer eignet sich Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ („Fixiernatron“) oder auch Ammoniumthiosulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$. Das Thiosulfat reagiert zunächst mit dem Silberbromid zum unlöslichen Silberthiosulfat:



Diese Verbindung reagiert mit weiterem Thiosulfat zum schwerlöslichen Natrium-Silberthiosulfat:



Die Reaktion schreitet mit weiterem Thiosulfat weiter fort, schließlich bildet sich Silbertrinitriumthiosulfat, ein leichtlösliches Komplexsalz, das mit Wasser ausgewaschen wird:



Dieser stufenweise Prozeß darf nicht unterbrochen werden, da die beiden Zwischenprodukte sich dann wegen ihrer schlechten Löslichkeit nicht mehr entfernen lassen. Damit immer frisches Thiosulfat an den Ort der Reaktion gelangen kann, muß der Film im Fixierbad genügend bewegt werden. Die Summe der Reaktionen ergibt folgende vereinfachte Darstellung des Fixierprozesses:

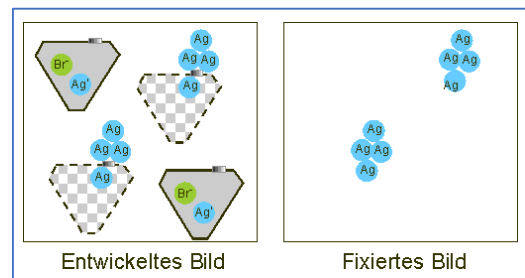


Abbildung 7: Nach der Fixierung ist jegliches Silberhalogenid entfernt und man hat das fertige Silbergelatine-Bild

Physikalische Entwicklung und Feinkornentwicklung

Bei der oben dargestellten Entwicklung handelt es sich um die sogenannte *chemische Entwicklung*. Erinnern wir uns: die aus dem Kristallgitter gelieferten Zwischengitter-Silberionen werden an den Latentbildkeimen durch die aus dem Entwickler stammenden Elektronen zu Silber reduziert, das sich zu einem Kristallfaden auswächst.

Daneben gibt es den Prozeß der *physikalischen Entwicklung*. Diese Bezeichnung ist allerdings rein historisch bedingt, denn es handelt sich auch um chemische Reaktionen. Bei dieser Art der Entwicklung bildet das sich am Latentbildkeim anlagernde Silber nicht aus den Zwischengitter-Ionen, vielmehr enthält der Entwickler Silberionen aus leichtlöslichen Silbersalzen, die sich nach Reduktion als Silber am Keim abscheiden^{9,10}.

Anders als bei der chemischen Entwicklung wachsen keine Silberfäden vom Kristall nach außen, sondern das Silber lagert sich auf der gesamten Oberfläche des Keims gleichmäßig ab und wächst isotrop, zeigt also annähernd Kugelform. Diese Aggregate wirken feinkörniger als die verknäuelten Silberfäden der chemischen Entwicklung.

Um dies zu erreichen, kann man das unbelichtete Silberbromid in einem Fixierbad entfernen, und zwar nicht nur die unbelichteten Kristalle, sondern auch den am Latentbildkeim verbliebe-

⁹ Die dadurch verminderte Konzentration an Silberionen im Entwickler wird durch Nachdissoziation des Silber-salzes ausgeglichen.

¹⁰ Mit diesem Verfahren lassen sich Aufnahmen, die irrtümlich zuerst ins Fixier- statt ins Entwicklerbad gelangt sind, noch retten.

nen Restkristall, so daß nur noch die Latentbildkeime vorhanden sind. Alternativ jedoch kann das Silberhalogenid durch einen Komplexbildner (z. B. Natriumsulfit) gelöst werden, so daß die ursprünglich aus dem Kristallgitter stammenden Silberionen (nicht die Zwischengitter-Ionen!) zur Reduktion am Latentbildkeim zur Verfügung stehen. Im allgemeinen findet ein gleichzeitiger Ablauf dieser beiden Mechanismen statt. Vor allem in der *Feinkornentwicklung*, auch *halbphysikalische Entwicklung* genannt, macht man sich dies zunutze. Feinkornentwickler enthält Natriumsulfit Na_2SO_3 , das uns schon als Antioxidationsmittel begegnet ist, aber in diesem Fall auch als Silberbromidlösungsmittel wirkt.

Letztlich ist die Form des bei der Entwicklung entstehenden Einzelaggregats aus Silber eine Funktion des Mengenverhältnisses von chemisch zu physikalisch entwickeltem Silber.

Home: <http://www.rkuhnke.eu/foto.html>

Dieser Text darf ohne besondere Genehmigung für Lehr- und Unterrichtszwecke verwendet werden.

Kontakt: rkuhnke(at)rkuhnke.eu