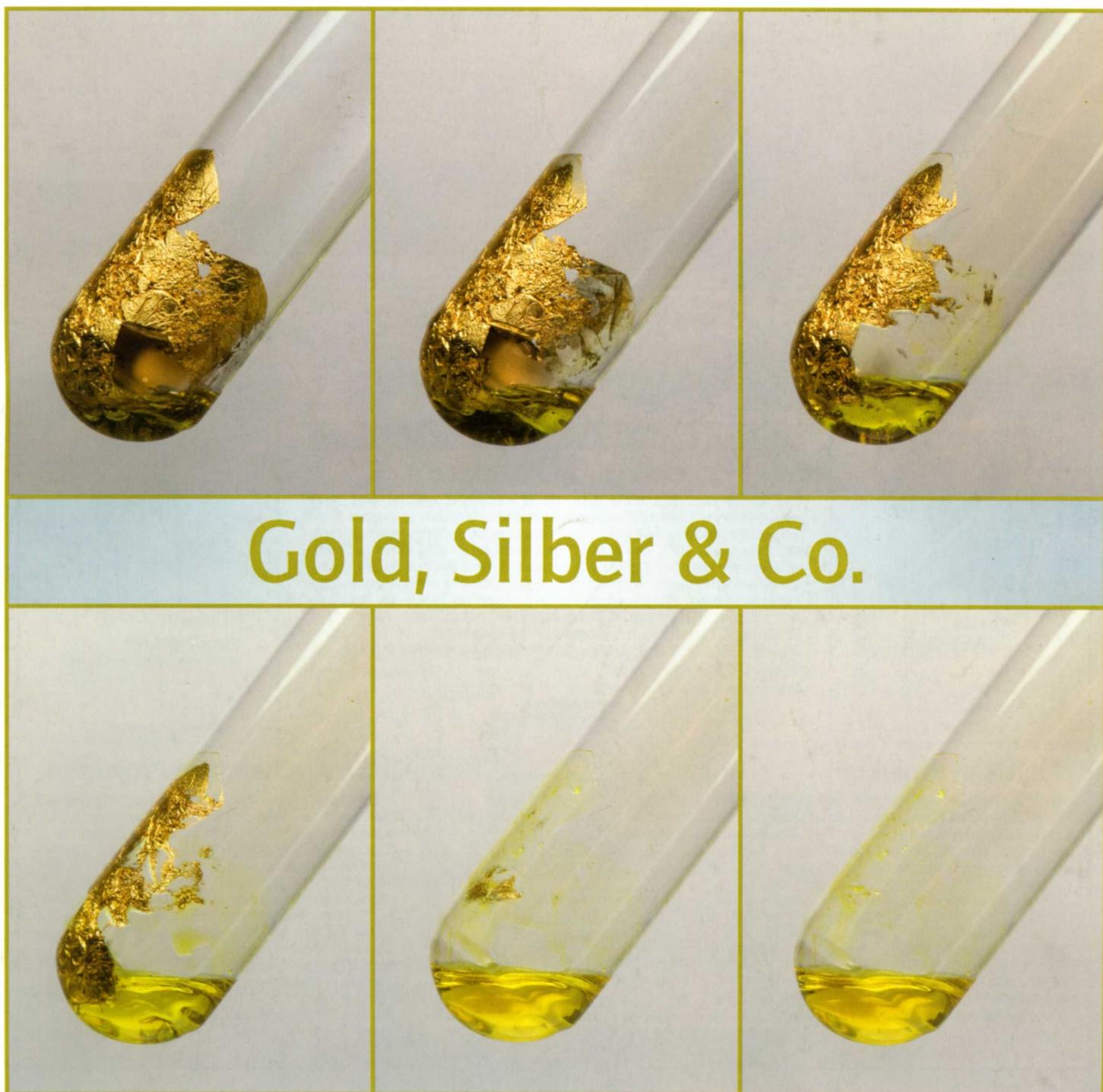


Praxis der Naturwissenschaften Chemie in der Schule

Aulis Verlag Deubner · Köln und Leipzig



Silberfotografie

Ein Schwanengesang?

J. Lipscher

The mission of photography is to explain man to man and each man to himself.

Edward Steichen [1]

1 Vorbemerkungen

Die klassische Silberfotografie war während mehr als 170 Jahren der unbestrittene Hauptdarsteller auf der Bühne der bildgebenden Verfahren. Nicht sehr viele Technologien können von sich behaupten, dass sie einen so langen Zeitraum praktisch unverändert überlebt haben. Die Fotografie verdankt dieses Alter einerseits der sehr hohen Empfindlichkeit und andererseits der sehr hohen Beständigkeit der Bilder, da die Bildschwärze aus reinem Silber besteht.

Nun, in der letzten Zeit wollen die Unkenrufe über den bevorstehenden Niedergang der Silberfotografie nicht verstummen. Ich möchte gleich vorausschicken, dass ich diese Entwicklung als richtig einschätze und berechtigt finde, sind doch die Vorteile der digitalen Fotografie für die meisten Anwendungen nicht zu überbieten. Nostalgische Reminiszenzen, gerechte Empörung und verzweifelte Hilferufe der alten Afficionados mögen vielleicht helfen, eine kleine Nische für die analog-chemische Fotografie auch in der Zukunft zu bewahren.

Ich bin jedoch überzeugt, dass trotz, oder gerade wegen des Siegeszuges der digitalen Bildgebung und Bildverarbeitung, die klassische Silberfotografie im schulischen Umfeld ihre Berechtigung nicht verloren hat. Wir wollen ja in unseren Schulzimmern nicht möglichst schnell ein möglichst perfektes Bild herstellen, sondern interessante chemische Sachverhalte aufzeigen, in fächerübergreifenden Unterrichtseinheiten auf die vielschichtigen Wechselbeziehungen von Naturwissenschaften und Kunst hinweisen und (bald) auch historisch wichtige Verfahren den Studierenden näher bringen.

2 Chemie der Silberfotografie

2.1 Lichtempfindliche Schicht

Die Grundlage der Silberfotografie bildet die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide. Ihre Herstellung geschieht durch eine einfache Fällungsreaktion bei der aus einem wasserlöslichen Silbersalz und einem wasserlöslichen Alkalihalogenid ein Niederschlag von einem Silberhalogenid gebildet wird. Die üblichen Fotomaterialien enthalten meistens Silberbromid, oft mit einem kleinen Anteil von Silberiodid versetzt.



Reines Silberbromid ist jedoch aus weiter unten aufgeführten Gründen für eine direkte Verwendung in der Fotografie nicht geeignet. Deshalb wird die Fällungsreaktion in Gegenwart von Gelatine durchgeführt. Der Gelatine fallen hierbei mehrere wichtige Aufgaben zu.

a) Gelatine wirkt bei der Fällungsreaktion als so genanntes *Schutzkolloid*, d. h. die entstehenden Silberbromidkristalle werden in ein Gefüge aus Gelatinemolekülen eingebettet, was ihr weiteres Wachstum verlangsamt. Das Silberbromid fällt deshalb in Form winziger Mikrokristalle aus, so dass sich ein hohes Auflösungsvermögen und niedrige Körnigkeit der lichtempfindlichen Schicht ergeben (Kasten 1). So enthält eine übliche Filmschicht pro Quadratcentimeter zwischen 10^6 bis 10^8 Silberbromidkristalle, die eine Größe zwischen 0,1 bis 5 Mikrometer erreichen. In der vertikalen Dimension mögen sich um die 40 Kristalle übereinander befinden [2].

b) Die Schutzwirkung der Gelatine erstreckt sich auch auf die Steuerung der chemischen Vorgänge bei der Entwicklung der belichteten Schicht. Auf direktem Weg und ohne Gelatine gefälltes Silberbromid wird auch im unbelichteten Zustand von einem Entwickler zu metallischem Silber reduziert. Durch die Einbettung der Silberhalogenid-

Kasten 1

Versuch: Gelatine als Schutzkolloid

1 g Gelatineblättchen werden mit 50 mL Wasser übergossen und einige Zeit bei gelegentlichem Umrühren stehen gelassen. Danach wird diese Lösung auf das Volumen von 100 mL mit Wasser aufgefüllt und unter Rühren bis zum Sieden erwärmt.

Zwei 100 mL Bechergläser werden mit je 50 mL einer 1%igen Silber(I)-nitratlösung gefüllt. In das eine Becherglas werden 5 mL der obigen 1%igen Gelatinelösung, in das andere wird die gleiche Menge Wasser beigegeben. Anschliessend lässt man unter Rühren und in Dunkelheit in beide Bechergläser je 2 mL einer 1%igen Kaliumbromidlösung zufließen. Aus beiden Bechergläsern wird die Hälfte des Inhaltes entnommen und in Dunkelheit für den Versuch 2 aufbewahrt.

Beobachtung: Im ersten Becherglas entsteht eine opaleszierende Trübung, welche auf das Vorliegen einer kolloidalen Verteilung der entstandenen Silberbromid-Kristalle hindeutet. Im zweiten Becherglas entsteht die bekannte käseförmige leicht gelbe Fällung von Silberbromid [3].

Kasten 2

Versuch: Verzögerung der Entwicklung durch Gelatine

Die beiden in Dunkelheit aufbewahrten Bechergläser aus Versuch 1 werden immer noch in Dunkelheit mit 10 mL einer Filmentwicklerlösung versetzt. An Stelle des kommerziellen Filmentwicklers kann auch eine alkalische Hydrochinonlösung verwendet werden.

Beobachtung: Der käsige Niederschlag wird auch ohne Belichtung sehr schnell zum metallischen Silber reduziert. Die unbelichtete kolloidale Lösung wird durch den Entwickler nicht sofort reduziert und beginnt sich erst nach mehreren Stunden zu verfärben [4].

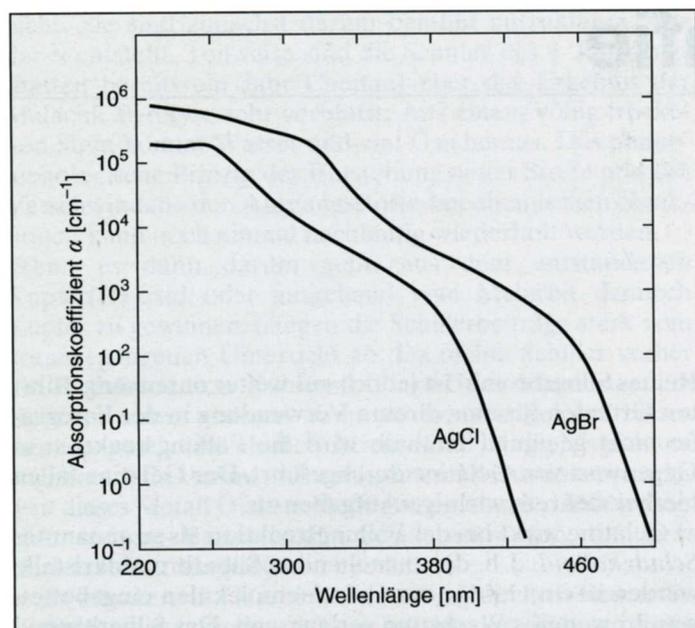


Abb. 1: Die spektrale Empfindlichkeit der Silberhalogenide [6] (abgedruckt mit der Genehmigung von F. Moser and F. Urbach, Phys. Rev. Vol. 102, 1519 (1956) Copyright (1956) by the American Physical Society)

Kristalle in Gelatine verzögert sich ihre Reduktion zu metallischem Silber so stark, dass eine kinetisch kontrollierte Entwicklung möglich wird [4]. So sind die unbelichteten Silberhalogenid-Kristalle gegenüber der Einwirkung von Entwicklern während Stunden stabil (Kasten 2). Es ist offensichtlich, dass die Fähigkeit des Entwicklers zwischen belichteten und unbelichteten Kristallen zu diskriminieren, eine unentbehrliche Bedingung für die Bildentstehung darstellt.

c) Weiterhin enthält die Gelatine Spuren von Verunreinigungen, welche die Bildentstehung und die spätere Entwicklung positiv beeinflussen. So ist es bekannt, dass die in der Gelatine enthaltenen schwefelhaltigen Substanzen mit Silberbromid reagieren können und die fotografischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Schicht, zum Beispiel, aber nicht nur, ihre Empfindlichkeit verbessern können. Es ist vor allem die schwefelhaltige Aminosäure Cystin und ihre Zersetzungsprodukte, die in dieser Hinsicht von Bedeutung sind [5]. In der neueren Zeit werden hochreine Gelatinesorten eingesetzt, die mit definierten Mengen an schwefelhaltigen Verbindungen, wie zum Beispiel Thio-sulfat, dotiert werden.

d) Durch die Einwirkung von Licht zerfällt Silberbromid in metallisches Silber und Brom. Diese Reaktion ist jedoch reversibel und die beiden Elemente könnten wieder zurück zu Silberbromid reagieren. Diese Reaktion würde natürlich das auf dem Film entstandene latente Bild wieder zerstören. Nun ist Gelatine in der Lage mit dem entstandenen Brom zu reagieren und so die Rückreaktion zu verhindern [5].

2.2 Sensibilisierung

Silberchlorid ist weiß, Silberbromid ist gelblich und Silberiodid ist gelb, alle Silberhalogenide absorbieren demnach lediglich ultraviolettes und blaues Licht (Abb. 1). Somit würden alle nicht blauen Objekte auf einer schwarz-weiß Fotografie ganz dunkel abgebildet, was einer Verfälschung der Wiedergabe gleich käme. Die lichtempfindliche Schicht muss deshalb für das Licht aller Farben sensibilisiert werden (panchromatische Sensibilisierung). Dafür

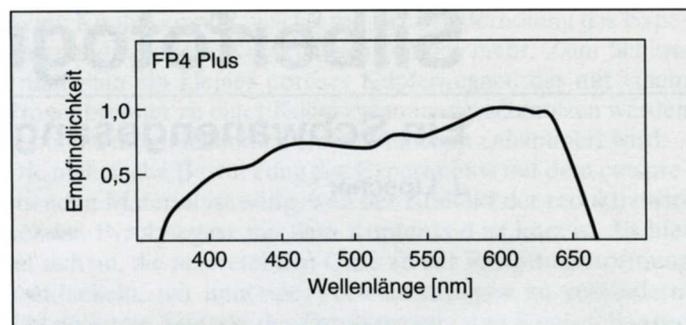


Abb. 2: Die spektrale Empfindlichkeit eines panchromatisch sensibilisierten Films (ILFORD FP 4 Plus) [7].

werden spezialisierte Farbstoffe verwendet, welche Licht im längerwelligen Bereich absorbieren und ihr angeregtes Elektron in das Leitungsband des Silberhalogenid-Kristalls injizieren. Dieses Elektron kann dann mit einem Silber-Ion reagieren und metallisches Silber bilden. Hier für werden hauptsächlich Merocyanin- und Thiocyaninfarbstoffe eingesetzt, welche nicht nur im richtigen Bereich Licht absorbieren, sondern auch gut auf der Oberfläche der Silberhalogenid-Kristalle adsorbiert werden können [5, 31]. Die Verarbeitung der panchromatisch sensibilisierten schwarz-weißen Filme muss deshalb natürlich in absoluter Dunkelheit erfolgen. Die lichtempfindliche Schicht der schwarz-weiß Fotopapiere muss nicht sensibilisiert werden, somit kann man bei orangem Licht vergrößern.

2.3 Belichtung

Es ist in diesem Zusammenhang außerordentlich wichtig nochmals darauf hinzuweisen, dass die Reaktion des **unbelichteten** Silberbromids mit einem fotografischen Entwickler im thermodynamischen Sinne möglich ist. Anders ausgedrückt: Unbelichtetes Silberbromid wird durch einen Entwickler vollständig zu metallischem Silber reduziert, auch wenn die dafür notwendigen Zeiten im Bereich von einigen Stunden liegen mögen. Die Reaktion des Silberbromids mit dem Entwickler ist allerdings kinetisch gehemmt, wobei die Höhe der Aktivierungsenergie durch lichtinduzierte Vorgänge erniedrigt und die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion wesentlich erhöht werden kann [5]. Durch Einwirkung von Licht wird ein Elektron des Bromid-Ions in das Leitungsband des Ionenkristalls angeregt, wo es sich frei bewegen kann. Ein solches Elektron kann dann in einer Elektronen Falle gefangen werden und mit Zwischengitter-Silber-Ionen zu einem Silberatom rekombinieren. Nun kann ein neutrales Silberatom ein weiteres Elektron einfangen und somit zu einer Falle für neues Silber-Ion werden. Auf diese Weise können sich Aggregate von mehreren Silberatomen bilden; die so genannten *Entwicklungszentren*. Diese Prozesse können durch die Anwesenheit von Fremdstoffen begünstigt werden. So können die im Abschnitt 2.1 erwähnten Schwefelverbindungen mit Silberbromid reagieren und Silbersulfid bilden, welches wirkungsvoll die Umwandlung der Silber-Ionen zu neutralem Silber katalysiert. Der genaue Mechanismus dieser Katalyse ist nicht genau verstanden [8].

Die belichteten Kristalle enthalten somit aus wenigen (mindestens vier) Silberatomen bestehende *Entwicklungszentren*, welche die Reduktion des Silberbromids durch den Entwickler katalysieren können. Diese Tatsache sollte im Unterrichtsverlauf hervorgehoben werden, ist es doch erstaunlich, dass das Vorhandensein einiger weniger Silber-

atome in einem Ionenkristall so weit reichende Folgen mit sich bringen kann. Die lichtempfindliche Schicht enthält also bereits die ganze Bildinformation, welche aber noch nicht sichtbar ist und deshalb als *latentes Bild* bezeichnet wird [*lateo* (lat.) = verborgen].

2.4 Entwicklung

Zur Bildung von einigen wenigen Silberatomen in einem Entwicklungszentrum sind einige wenige Elektronen notwendig, welche aus den Bromid-Ionen durch die Einwirkung einiger weniger Lichtquanten entstehen. Ein Silberbromid-Kristall enthält etwa 10^8 bis 10^{10} Silber-Ionen, welche bei der Entwicklung vollständig zu Silber umgewandelt werden. Die Entwicklung erhöht somit die Empfindlichkeit der fotografischen Schicht um den enorm großen Faktor 10^8 bis 10^{10} , was den lang andauernden Erfolg der Silberfotografie zum überragenden Teil begründet.

Ein fotografischer Entwickler muss in der Lage sein, Silber-Ionen zu neutralem Silber zu reduzieren. Als Entwickler-substanzen haben sich Polyphenole (Hydrochinon, Pyrogallol, Pyrokatechin), aromatische Polyaminverbindungen (Metol) und Pyrazolidone (Phenidon) bewährt.

Neutrale Entwickler, beispielsweise Hydrochinon, sind nicht in der Lage als Reduktionsmittel zu wirken. Sie müssen zuerst durch die in jedem fotografischen Entwickler anwesende Base deprotoniert werden. Das entstandene Dianion kann dann seine beiden Elektronen an Silber-Ionen abgeben (Kasten 3).

Basische Lösungen fotografischer Entwickler sind starke Reduktionsmittel und können auch durch den Sauerstoff in der Luft oxidiert werden. Die Oxidation führt zu einer Vielfalt komplexer Produkte, welche die rasche Braunfärbung solcher Lösungen an der Luft verursachen. Deshalb werden die meisten fotografischen Entwickler durch Natriumsulfit vor der unerwünschten Oxidation durch den Luftsauerstoff geschützt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Luftoxidation und die daraus resultierende braune Färbung einer unbewegten wässrigen Lösung fotografischer Entwicklersubstanzen zur spontanen Musterbildung (Selbstorganisation) führt, welche im Chemie- und Kunstunterricht ebenfalls thematisiert werden kann [9].

Die Silberatome in den Entwicklungszentren der belichteten Kristalle erleichtern nun einen Angriff des negativ geladenen Entwicklers, in dem sie als eine Doppелеlektrode wirken. Der Entwickler gibt an der negativen Teilelektrode seine Elektronen ab, welche dann an der positiven Teilelektrode von Silber-Kationen aufgenommen werden. Der Entwicklungsvorgang läuft autokatalytisch ab, denn die entstehenden neutralen Silberatome begünstigen den Angriff weiterer Entwicklerteilchen.

Kasten 3

Versuch: Entwicklung mit Hydrochinon

Ein halber Löffel Hydrochinon wird in 100 mL Wasser aufgelöst und in drei 50 mL Bechergläser verteilt. Zuerst wird in das dritte Becherglas eine Spatelspitze Natriumsulfit dazugegeben. In das zweite und dritte Becherglas werden 5 mL einer 10%igen Lösung von Natriumcarbonat zugegeben. Schließlich wird in alle drei Bechergläser je ein Stückchen belichtetes Fotopapier hineingelegt.

Beobachtung: Im ersten Becherglas wird das Fotopapier nicht entwickelt. Im zweiten und dritten Becherglas beobachten wir eine Schwärzung des Fotopapiers, die Hydrochinonlösung im zweiten Becherglas färbt sich rasch braun, da Natriumsulfit fehlt.

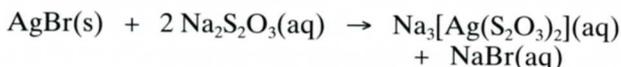
2.5 Stoppbad

Der Entwicklungsvorgang kann nur in basischer Lösung ablaufen. Die Entwicklung kann also rasch und vollständig gestoppt werden, wenn der entwickelte Film in eine verdünnte wässrige Lösung einer schwachen Säure (Essigsäure, Zitronensäure) eingetaucht wird. Der weitere Vorteil eines Stoppbades liegt darin, dass die Entwicklerreste im Film neutralisiert werden und das nachfolgende Fixierbad nicht zersetzt wird.

2.6 Fixieren

Die belichteten Silberbromidkristalle wurden im Entwickler zu metallischem Silber reduziert, die unbelichteten Kristalle (etwa 75 % aller Kristalle werden nicht entwickelt) sind selbstverständlich noch immer lichtempfindlich und müssen im nächsten Verarbeitungsschritt beseitigt werden. Vom chemischen Standpunkt ist es wichtig zu bemerken, daß es für Silberbromid kein Lösungsmittel im strengen Sinne des Wortes gibt, es muss durch eine chemische Reaktion aus der Schicht entfernt werden.

Diese Aufgabe kann von den Thiosulfat-Ionen übernommen werden, welche mit Silberbromid zu einem wasserlöslichen Komplex reagieren [4].



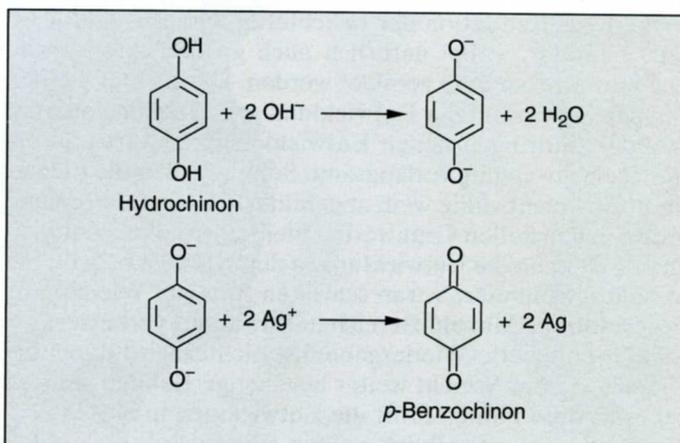
2.7 Wässerung

Die in der Schicht verbliebenen Chemikalien, allen voran das Natriumthiosulfat und die Natrium-Silberthiosulfat-Komplexe, müssen bei der Wässerung möglichst vollständig entfernt werden. Das Thiosulfat würde sich in elementarem Schwefel umwandeln und die bekannte grünlich-gelbe Verfärbung und den unangenehmen Geruch der schlecht gewässerten Fotografien oder Filme verursachen.

3 Spezielle Filmentwickler

Im Folgenden werden zwei besondere Filmentwicklersubstanzen beschrieben, welche sowohl für den fortgeschrittenen Chemieunterricht als auch für den Kunstunterricht interessante Möglichkeiten bieten. Beide gehö-

Abb. 3



ren zu der Gruppe der so genannten einfärbenden Filmentwickler (engl. *staining developers*), weil sie eine Färbung der entwickelten (schwarz-weiß) Schicht verursachen. Die wichtigsten Entwicklersubstanzen mit solchen Eigenschaften sind Pyrogallol und Brenzkatechin (Catechol, engl. Pyrocatechin).

3.1 Chemie des Entwicklungsprozesses

Die Besonderheit dieser Entwicklersubstanzen besteht darin, dass sie nicht nur die belichteten Silberbromid-Kristalle zu metallischem Silber reduzieren, sondern ebenfalls zu einer chemischen Veränderung der Gelatineschicht führen. Im Verlauf des Entwicklungsvorganges werden die belichteten Silberbromidkristalle zu metallischem Silber reduziert, wobei die Entwicklersubstanz oxidiert wird. Die Oxidationsprodukte des Entwicklers reagieren mit der Gelatine und führen einerseits zu ihrer Härtung (Gärbung) und andererseits zu ihrer Färbung.

Die Härtung der Schicht und vor allem die Intensität ihrer Einfärbung sind der vorangegangenen Belichtung proportional, da an den stärker belichteten Stellen mehr Oxidationsprodukte gebildet werden. Dies ist wesentlich, da das Licht des Vergrößerungsgerätes nicht nur durch metallisches Silber, sondern auch durch diese Farbschicht absorbiert wird, so dass die Farbschicht zur Bildinformation beiträgt. Dieser Sachverhalt führt zu einigen wesentlichen Vorteilen bei der Vergrößerung der Negative, welche im Folgenden genauer erörtert werden.

3.2 Vergrößern eingefärbter Negative

Korn

Die Härtung der Gelatine verhindert die Diffusion in der Schicht und bewirkt somit eine Immobilisierung der entwickelten Silberkörner, was eine sehr scharfe und dichte Kornstruktur zur Folge hat.

Die Färbung der Gelatine geschieht zwischen den Silberkörnern, so dass das Korn beim Vergrößern weniger prominent abgebildet wird. Dies ermöglicht eine sehr feine, gleichmäßige, fast flüssige Wiedergabe von Wolken, Himmel, Nebel und anderer monotoner Flächen, bei denen sich prominentes Korn störend auswirken würde.

Wiedergabe der Lichter

An den stark belichteten Stellen des Negativs (in der Vergrößerung erscheinen diese Stellen hell und werden deshalb als *Lichter* bezeichnet) werden größere Mengen Entwickler zur Reduktion der belichteten Silberbromid-Kristalle benötigt, wobei natürlich auch größere Mengen an Oxidationsprodukten gebildet werden. Die Lichter werden deshalb im Verlauf der Entwicklung am stärksten gehärtet, was das Eindringen neuen Entwicklers erschwert und die weitere Schwärzung verlangsamt. Somit werden die Lichter im Positiv nicht völlig weiß abgebildet und die feinsten Nuancen in den hellen Grauwerten bleiben erhalten. Zur gleichen Zeit kann die Entwicklung in den schwach belichteten Stellen ungehindert voran schreiten, was die Wiedergabe der Details in dunkeln Bereichen (Schatten) verbessert.

Die differenzierte Wiedergabe der Lichter wird durch die Einfärbung der Schicht weiter begünstigt. Bei den meisten schwarz-weiß Filmen führt die Entwicklung in diesen Entwicklern zu einer gelblich-grünen (Pyrogallol) oder grün-

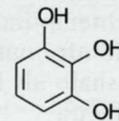


Abb. 4: Pyrogallol, 1,2,3-Trihydroxybenzol

lich-braunen (Brenzkatechin) Färbung, deren Intensität wiederum der Belichtung proportional ist, da sie ja ebenfalls durch die Oxidationsprodukte des Entwicklers verursacht wird.

Nun wird in der heutigen Zeit beim Vergrößern vorwiegend Fotopapier mit variablem Kontrast eingesetzt. Solches Fotopapier enthält zwei verschiedene lichtempfindliche Schichten, die eine mit geringem Kontrast (weich) und die andere mit hohem Kontrast (hart). Beide Schichten sind auf Licht unterschiedlicher Wellenlängen empfindlich; die harte Schicht ist blauempfindlich, die weiche Schicht reagiert auf grünes Licht. Jedes Negativ kann somit durch eine geeignete Mischung von blauem und grünem Licht entsprechend seinem Kontrast vergrößert werden.

Oft ist es jedoch trotzdem schwierig helle Flächen (Himmel, Wolken, weißer Kunststoff) differenziert wiederzugeben. Hier zeigt sich der größte Vorteil eingefärbter Negative. Die gelb-grüne Färbung der Schicht ist in den dichten Teilen des Negativs am intensivsten. Gelb-grün ist die Komplementärfarbe zu Blau, so dass vor allem das „harte“ blaue Licht durch die stark belichteten Stellen des Negativs absorbiert wird. Je dichter also eine Stelle im Negativ, desto weicher wird sie im Positivabzug wiedergegeben. Dies resultiert in einer belichtungsabhängigen Kontrastanpassung, was zu einer wesentlichen Verbesserung der Differenzierung in den Lichtern führt.

3.3 Pyrogallol

Pyrogallol gehört zu den ältesten Entwicklersubstanzen überhaupt und wurde unter anderem vom amerikanischen Altmeister der Fotografie, *Edward Weston* (1886–1958), [10] verwendet. Nach dem Zweiten Weltkrieg wurde Pyrogallol wegen seiner Giftigkeit und seiner Unbeständigkeit an der Luft durch andere Entwicklersubstanzen verdrängt. In der neueren Zeit erlebt Pyrogallol eine Renaissance, vor allem durch den Verdienst von *G. Hutchings*, [11] welcher eine in verschiedener Hinsicht optimierte Rezeptur eines Pyrogallol-Entwicklers entwickelte. Die große Mehrheit der zeitgenössischen Pyrogallol-Anhänger setzt den von *G. Hutchings* formulierten PMK Entwickler ein. Der Name PMK steht für Pyro, Metol, Kodalk, wobei *Pyro* die englische Bezeichnung für Pyrogallol und *Kodalk* ein Markenname der Firma KODAK für das Natriummetaborat (NaBO_2) ist. Natriummetaborat weist in wässriger Lösung einen niedrigeren pH-Wert auf als die in anderen Pyrogallol-Entwicklern verwendeten Basen (z. B. Natriumcarbonat). Dies verlangsamt die Luftoxidation des Pyrogallols und erhöht die Stabilität des Entwicklers. Will man mit diesem Entwickler in der Schule arbeiten, so ist die Anschaffung des Buches von *G. Hutchings* zu empfehlen [11], welches außer der genauen Herstellungsvorschrift alle nötigen Angaben zur Filmentwicklung, Toxizität und Vergrößerung der Negative enthält. Im Internet findet man allgemeine Informationen [12, 13], eine Herstellungsvorschrift und Anleitung zum Entwickeln [14], Entwicklungszeiten [15] und Optimierungsvorschläge [16].

Nachteile des Pyrogallols

1. Pyrogallol ist giftiger als die anderen üblichen Entwicklersubstanzen [18]. Besondere Vorsicht ist einerseits bei der Zubereitung des Entwicklers geboten, bei der Pyrogallol als Staub eingeatmet werden könnte, andererseits muss jeder Hautkontakt mit der Entwicklerlösung vermieden werden, da Pyrogallol durch die Haut durchdringen kann [11].
2. Bei der Entwicklung in einem Pyrogallol-Entwickler besteht die Gefahr der Fleckenbildung durch unregelmäßige Entwicklung. Die Bewegung der Negative während der Entwicklung ist deshalb besonders wichtig.
3. Die in den Lichtern erwünschte kontrastmindernde Wirkung der gelb-grünen Farbschicht kann bei einigen Motiven eine unerwünschte Abschwächung des Kontrastes in den mittleren Grauwerten bewirken.

3.4 Brenzkatechin

Diese Entwicklersubstanz weist ähnliche Eigenschaften in Bezug auf die Gerbung und Färbung der Schicht wie Pyrogallol auf, bietet jedoch zusätzlich einige Vorteile bei der Handhabung und bei der Bildqualität.

Brenzkatechin ist ähnlich wie Pyrogallol giftig [19], so dass bei seiner Handhabung die nötigen Sicherheitsmassnahmen einzuhalten sind.

Vorteile des Brenzkatechins

1. Brenzkatechin färbt bei den meisten Filmen die Schicht braun oder grünlich-braun. Dies schwächt die kontrastmindernde Wirkung in den mittleren Grauwerten ab, wobei die differenzierte Wiedergabe der Lichter immer noch gewährleistet ist.
2. Die Anfälligkeit dieser Entwicklersubstanz für Fleckenbildung ist wesentlich kleiner als bei Pyrogallol.
3. Pyrogallol färbt die gesamte Fläche des Negativs leicht grünlich, die Einfärbung der Schicht bei Brenzkatechin geschieht wirklich nur an den belichteten Stellen.

Will man diese Vorteile nutzen, so hat man im Wesentlichen zwei mögliche Formulierungen zur Auswahl. Den ausgezeichneten wenn auch teuren *DiXactol* von *B. Thornton* [20], zu beziehen bei *Monochrome* in England [21] und den *Pyrocat HD* von *S. King*, dessen Herstellungsvorschrift einschliesslich ausführlicher Dokumentation allgemein zugänglich ist [22]. Eine kommerziell erhältliche Variante die-

Abb. 5 Schaufenster eines Blumengeschäftes, Zürich, 1995, © J. Lipscher. KODAK Tri X entwickelt im PMK [17].



ses Entwicklers bietet die Firma Moersch in Deutschland [23] unter dem Namen *Tannol* an. Hier findet man auch eine umfangreiche Tabelle der Entwicklungszeiten für alle gängigen Filme vor, welche auch für Pyrocat HD gelten.

4 Weiterführende Aspekte

Das Tönen von Schwarzweißfotografien ist eine sowohl chemisch als auch künstlerisch interessante Möglichkeit für die nachträgliche Behandlung von schwarz-weiß Fotografien. Die chemischen Aspekte sind in einer älteren Arbeit von *Naroska* et al. [24] beschrieben, das Buch von *Rudman* [25] gilt als das Standardwerk für dieses Gebiet.

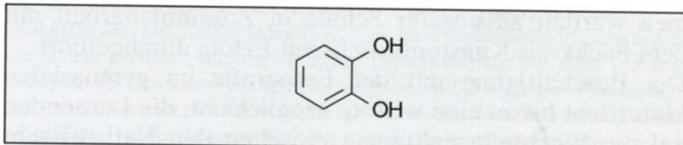
Die Aufarbeitung von Fixierbädern und das Recycling des darin enthaltenen Silbers ist ein weiterer möglicher Unterrichtsinhalt in diesem Themenbereich [26, 27, 28].

5 Geeignete Quellen für den Unterricht

Über die chemischen Grundlagen der Fotografie kann man sich in den Büchern von *Meese* und *James* [5], *Haist* [29] und *Müller* [4] informieren. Direkt für den Unterricht sind die Website von *R. Blume* [30], die Folienserie des Deutschen Verbandes der chemischen Industrie [31] und die Aufsätze im Praxis Heft aus dem Jahre 1986 [32] geeignet. Versuche findet man vor allem im Buch von *Fischer* [3], bei *R. Blume* [30] und im Praxis Themenheft [32].

Abb. 6 (oben): Brenzkatechin, 1,2-Dihydroxybenzol

Abb. 7 (unten): Kindheit, 2001 © J. Lipscher. KODAK TMax 400 entwickelt im Pyrocat HD [17]



6 Methodische Überlegungen

Die naheliegendste Möglichkeit die Fotografie im gymnasialen Chemieunterricht zu thematisieren ist sicher die Redoxchemie im Rahmen eines Grundkurses. Da es jedoch in diesem Kapitel weit wichtigere Themen (Verbrennungen, Elektrochemie, Korrosion) gibt, erscheint die Behandlung der Silberfotografie in diesem Zusammenhang nicht sehr sinnvoll. Vernünftiger erscheint mir eine Behandlung dieses Gebietes in fortgeschritteneren Unterrichtsgefässen (Leistungskurse, Schwerpunktfach) innerhalb photochemischer Fragestellungen. So behandelt der Autor die Silberfotografie innerhalb einer grösseren Unterrichtseinheit mit dem Thema „Licht und Materie“ im Schwerpunktfach. Der erste Teil dieser Unterrichtseinheit befasst sich mit der Entstehung des Lichtes und den Ursachen der Farbigkeit von Stoffen. Im zweiten Teil werden photochemische und energetische Aspekte der Wechselwirkung des Lichtes mit Materie diskutiert, wie Solarzellen, Fotosynthese und eben die Silberfotografie [33].

Die eleganteste Möglichkeit der Integration dieser Thematik bietet jedoch die Zusammenarbeit mit dem Fachkreis Kunstunterricht. Hierbei können die Studierenden ein fotografisches Projekt bearbeiten und sich zugleich den chemischen Grundlagen ihrer künstlerischen Arbeit widmen. Es wird für die Lehrkräfte zunehmend schwieriger, die Studierenden bei gewöhnlichen fotografischen Projekten (Reportage, Landschaft, Portrait, etc.) für die klassische analog-chemische Fotografie zu motivieren. Hier können die Zubereitung eigener Entwickler und der Einsatz der oben erwähnten speziellen Entwicklersubstanzen die Motivation steigern. Ebenfalls können die Studierenden eine Lochkamera selber konstruieren, gänzlich ohne Kamera Fotogramme herstellen [34] oder sich mit alternativen fotografischen Verfahren befassen [35]. Projekte mit solchen Themen wurden an unserer Schule in Zusammenarbeit mit dem Fachkreis Kunstunterricht mit Erfolg durchgeführt.

Die Beschäftigung mit der Fotografie im gymnasialen Unterricht bietet eine weitere Möglichkeit, die Lernenden auf die Wechselbeziehungen zwischen den Naturwissenschaften und der Kunst hinzuweisen und ihnen die Möglichkeit anzubieten, beide Fachgebiete in einem umfassenderen Kontext zu erfahren [9a].

Literatur

- [1] *Steichen, Edward* The Concise Oxford Dictionary of Quotations. Ed. Elizabeth Knowles. Oxford University Press, 2003. Oxford Reference Online. Oxford University Press. Universität Zürich. 15 January 2006 <<http://www.oxfordreference.com/views/ENTRY.html?subview=Main&entry=t91.e2292>> Zugriff am 15.1.2006
- [2] *W. F. Berg*, Latent image formation in photographic silver halide gelatine emulsions Rep. Prog. Phys. 11 (1946) 248–297
- [3] *J. Fischer*, Photokurs mit chemischen Versuchen, Aulis, Köln 1966
- [4] *K. Müller*, Physik und Chemie der Photographie, Salle, Frankfurt 1963
- [5] The Theory of the Photographic Process, 3rd Ed. *C.E.K. Mees* und *T.H. James*, Hrsg., Macmillan, New York 1966
- [6] *F. Moser* und *F. Urbach*, Phys. Rev. Vol. 102, 1519 (1956)
- [7] ILFORD Fact Sheet <http://www.ilford.com/html/us_english/pdf/PanF_FP4_HP5Plus_DE.pdf> Zugriff am 15.1.2006
- [8] *E. Misar*, Physikochemie des photographischen Prozesses, ChiuZ 17 (1983) 85–95
- [9] a) *J. Lipscher* Kunst und Chemie, PdN-ChiS 54 (2005) 2–7; b) *J. Lipscher*, Ordnung und Chaos, <<http://www.swisseduc.ch/chemie/orderchaos>>, Zugriff am 15.1.2006
- [10] *Edward Weston* <<http://www.edward-weston.com/>> Zugriff am 15.1.2006
- [11] *G. Hutchings*, The Book of Pyro, Bitter Dog Press, Granite Bay 1992. Erhältlich z. B. bei <<http://bostick-sullivan.com/>>

- [12] *C. Weese*, Pyro Development for Dual Purpose Negatives, Photo Techniques, Nov./Dec. (1999) oder in <<http://www.phototechmag.com/previous-articles/nov99-weese/nov99-weese.htm>> Zugriff am 15.1.2006
- [13] *J. Chapman*, Photochemistry of Pyro developer, Photo Techniques, Nov./Dec. (1999) oder in <<http://www.phototechmag.com/previous-articles/nov99-chem/nov99-chem.htm>> Zugriff am 15.1.2006
- [14] *J. Bartanusz* und *M. Fraser*, PMK Filmentwicklung, <http://homepage.sunrise.ch/mysunrise/dj.schaad/Links/PMK_Entw.pdf> Zugriff am 15.1.2006
- [15] Massive Developer Chart <<http://www.digitaltruth.com/devchart.html>> Zugriff am 15.1.2006
- [16] *M. Muir*, Pyro Tips and Tricks, <<http://www.jackspcs.com/pyrotips.htm>> Zugriff am 15.1.2006
- [17] *J. Lipscher*, Photography <<http://www.lipscher.ch/>> Zugriff am 15.1.2006
- [18] National Toxicology program, Selected Toxicity Information on Pyrogallol <<http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm?objectid=E86961F7-BDB5-82F8F65-A728BE79231D2>> Zugriff am 15.1.2006
- [19] National Toxicology program, Selected Toxicity Information on Pyrocatechol <<http://ntp.niehs.nih.gov/index.cfm?objectid=E87CC343-BDB5-82F8F7-A2B5B3A47C1E6E>> Zugriff am 15.1.2006
- [20] a) *B. Thornton* Website, <<http://www.barrythornton.com/>> Zugriff am 15.1.2006; b) *B. Thornton*, Edge of Darkness, Amphoto, New York 2000
- [21] Monochrome (*P. Hogan*), <<http://www.monochromephotography.com/>> Zugriff am 15.1.2006
- [22] *S. King*, An Introduction to Pyro Staining Developers, with Special Attention to the Pyrocat-HD Formula, <<http://unblinkingeye.com/Articles/PCat/pcat.html>> Zugriff am 15.1.2006
- [23] Moersch Photochemie, D-50354 Hürth, <<http://www.moersch-photochemie.de/>> Zugriff am 15.1.2006
- [24] *U. Naroska*, *R. Blume* und *J. Bader*, Die Farbtonung von Schwarzweißpositiven, PdN-Chemie 30 (1981) 358–62
- [25] *T. Rudman*, The Photographer's Toning Book: The Definitive Guide, Argentum, London 1992
- [26] *H.-J. Kogelnik* und *F. Seferings*, Schulversuche zum Recycling von Silber aus photographischen Fixierbädern, PdN-Chemie 33 (1984) 304–310
- [27] *M. Bonk*, Silberrückgewinnung aus Fixiersalzlösungen, PdN-Chemie 37 (1988) 46–47
- [28] *K. Brock* und *B. Roloff*, Rückgewinnung von Silber bei der Schwarz-Weiss-Photographie, Chemie in der Schule, 46 (1999) 165–170
- [29] *G. Haist*, Modern Photographic Processing, Wiley, New York 1979
- [30] *R. Blume* und *D. Zimmermann*, Fotografie – der gefangene Augenblick, <<http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/foto/>> Zugriff am 15.1.2006
- [31] Silberfotografie, Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt 1989
- [32] Photographie, Neuere Entwicklungen, PdN-Chemie, 35 (1986) ganzes Heft
- [33] *R. Deuber* und *J. Lipscher*, unpublizierte Arbeit
- [34] Webquest Fotografie <http://galli.educanet2.ch/k.buerki/ws_gen/?2> Zugriff am 15.1.2006
- [35] *R. Deuber*, Alternative fotografische Verfahren, PdN-ChiS 54 (2005) 7–12

Anschrift des Verfassers:

Dr. *Juraj Lipscher*, Kantonsschule Baden, Seminarstr. 3, CH-5400 Baden, Schweiz; E-Mail: juraj@lipscher.ch