

Die Photographie als Teilgebiet der Photochemie*

Von J. EGGERT

Photographisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

I

Im Anfang einer Photoreaktion steht die Absorption der Strahlung als Ausdruck für das Energieerhaltungsgesetz. Reflektierte und durchgelassene Energie hinterlassen keine Wirkung.

Bei den Strahlungsvorgängen haben wir, wie bei der Elektrolyse, zwischen Primärvorgang und sekundären oder Folgereaktionen zu unterscheiden. Bei der Elektrolyse wird der Primärvorgang durch das Gesetz von FARADAY beherrscht. Er spielt sich zwischen Elektronen, Atomen und Ionen ab. Bei den Strahlungsvorgängen erfolgt der Primärvorgang nach dem Gesetz der quantenhaften Absorption und findet zwischen den absorbierenden Molekeln und den Strahlungsquanten $h\nu$ statt.

Der Ablauf der Sekundärvorgänge hängt von den Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer ab. Bei der

Elektrolyse kennt man viele Fälle, bei denen die Menge der Reaktionsprodukte in einfachem Verhältnis zu der Zahl der eingesandten Elektronen steht, z.B. in den Coulombmetern. Hier besteht zwischen Elektrizitätsmenge und Stoffumsatz Äquivalenz. Zeigt sich dieser einfache Zusammenhang nicht, etwa infolge der Überlagerung mehrerer verzweigter Nebenreaktionen, so liefert das Faradaysche Gesetz wenigstens den Hinweis zur Deutung der Vorgänge.

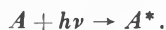
Einen entsprechend einfachen Hinweis für Strahlungsreaktionen enthält das Postulat von EINSTEIN: Jedem absorbierten Strahlungsquant $h\nu$ ist der Ablauf einer elementaren Folgereaktion äquivalent. Dieser Quantenäquivalenzsatz ist aber nicht als Gesetz, sondern lediglich als Postulat aufzufassen, weil die Voraussetzung ungestörter, einfacher Folgereaktionen nur relativ selten gegeben ist. Wie weit EINSTEINS Postulat oder der Grad der Äquivalenz zwischen absorbierter Quantenzahl und

* Nach einem Vortrag, gehalten an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 4. Februar 1961 in Bern.

beobachteter Wirkung erfüllt ist, wird durch die Quantenausbeute φ ausgedrückt:

$$\varphi = \frac{\text{Anzahl ausgelöster Elementarvorgänge}}{\text{Anzahl absorbierter Quanten } h\nu}$$

Obwohl die Grenze naturgemäß verwaschen ist, unterscheidet man zwischen photophysikalischen (P) und photochemischen (C) Reaktionen. In beiden Fällen ist – mindestens formal – anzunehmen, daß die Strahlungsabsorption, wenn auch bisweilen nur für kürzeste Zeit, ein angeregtes Teilchen A^* erzeugt:



Als Folgeaktionen können sich nun mit A^* physikalische und chemische Vorgänge abspielen. Man beobachtet an A^* folgende Arten physikalischer Prozesse (P):

P 1. Fluoreszenz:



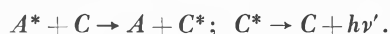
Beispiel: Fluoresceinlösung; absorbiert UV, emittiert grün. Oder Natriumdampf; absorbiert und emittiert gelb (Resonanzfluoreszenz).

P 2. Molekel-Phosphoreszenz, der ein Übergang des angeregten Zustandes A^* in den (längerlebigen) metastabilen Triplettzustand A^{**} vorausgeht.



Beispiel: Feste Lösung von Fluorescein in geschmolzener Borsäure. Absorption und Emission wie oben, aber mit Verzögerung der emittierten Energie.

P 3. Sensibilisierte Fluoreszenz, bei der die Anregung von A^* auf eine andere Stoffart C übergeht, die ausschließlich strahlt:



Beispiel: Gemisch von Hg-Dampf mit anderen Metalldämpfen; absorbiert $h\nu_{2537}$, emittiert $h\nu' \leq h\nu_{2537}$.

P 4. Stöße «zweiter Art»:



Beispiel: Alle lichtechten Farbstoffe im Tageslicht.

P 5. Unmittelbar an die Anregung erfolgende Elektronenemission von A^* nachgewiesen durch den äußeren Photoeffekt.

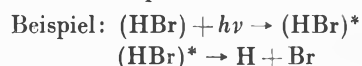
Beispiel: Alkaliphotozellen oder nachgewiesen durch

P 6. den inneren photoelektrischen Effekt.

Beispiele: Lichtelektrische Leitung, Sperrschichtphotoeffekt, Kristallphosphoreszenz (Leuchtstoffe).

Diesen physikalischen Reaktionsmöglichkeiten stehen folgende photochemische Vorgänge (C) gegenüber:

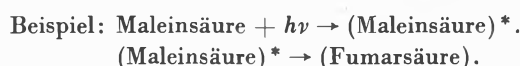
C 1. A^* zerfällt spontan:



Hierauf folgt: $\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$ und $\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$;

also $\varphi = 2$, d.h. für jedes absorbierte Strahlungsquant $h\nu$ ($\lambda = 2070 \text{ \AA}$) werden 2 Molekeln HBr in $\text{H}_2 + \text{Br}_2$ zerlegt.

C 2. A^* wandelt sich in eine isomere Form um.

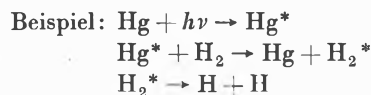


Diese im UV erfolgende Umwandlung erfolgt nur mit geringem φ -Wert ($\varphi = 0,05$), weil die meisten angeregten Molekeln unter Wärmeabgabe in den Grundzustand zurückkehren.

C 3. A^* reagiert mit anderen (artgleichen oder artfremden) Teilchen A oder B, vielfach nachdem A^* zuvor in die längerlebige metastabile Triplett-Form A^{**} übergegangen ist.

Beispiel: Dimerisierung des Anthracens ($\varphi = 0,25$).

C 4. A^* überträgt seine Anregung auf ein anderes Teilchen, das beliebig weiterreagiert, während A zurückgebildet wird (Sensibilisation).



UV-Strahlung zerlegt unter Vermittlung von Hg-Dampf, der UV absorbiert, Wasserstoffmolekeln in Atome.

Auf einem Sensibilisationsvorgang scheint auch die gewaltigste aller Lichtreaktionen zu beruhen, die Assimilation des Kohlendioxyds durch die Pflanzen der Meere und Kontinente. Mengenmäßig übertrifft die Photosynthese die Gesamterzeugung der chemischen und der Metallindustrie, der Kohle- und Erdölförderung um das Mehrhundertfache. Obwohl man noch relativ wenig über den Mechanismus dieses Vorganges weiß, mit dessen Aufklärung sich viele Forschungsgruppen befassen, ist doch nur sicher, daß wir es hier mit einer Reaktion der Energiespeicherung zu tun haben, der von der Technik vorläufig nur in sehr bescheidenem Maße durch Photoelemente nachgeahmt werden kann. Der Wert der Quantenausbeute φ für die Photosynthese ist strittig. In besonders günstigen Fällen der Wachstumsbedingungen ist der Wert $\varphi = 1$ beobachtet worden.

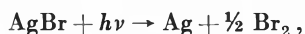
Den energiespeichernden Photoreaktionen stehen solche gegenüber, bei denen das Licht nur eine Auslösung bewirkt. Systeme, in denen solche Auslösevorgänge möglich sind, haben metastabilen Charakter. Ein Gemisch

aus gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff ist bei erhöhter Temperatur reaktionsfähig, in der Kälte aber relativ lange beständig. Bestrahlung mit blauem Licht bewirkt jedoch die Vereinigung der beiden Gase zu Chlorwasserstoff, unter Umständen explosionsartig. Der Grund für dieses Verhalten ist – ebenso wie bei der Phosgen-Reaktion –, daß blaue Strahlung die Chlor-molekel in zwei Chloratome aufspalten kann, die anschließend eine Kettenreaktion auslösen. Immer dann also, wenn Systeme dieser Art vorliegen, sprechen wir von Auslösevorgängen, deren φ -Wert um Größenordnungen höher liegen kann, als sie bei energiespeichernden Reaktionen beobachtet werden.

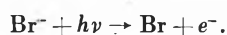
II

Nachdem wir in ganz großen Zügen den Rahmen skizziert haben, in dem sich photochemische Vorgänge abspielen, kommen wir zu der Frage, in welche Gruppe der aufgeführten Reaktionsarten der photographische Prozeß einzuordnen ist. Das hängt davon ab, in welchem Umfange wir ihn betrachten. Rechnen wir ihn von der Belichtung bis zum fertig entwickelten Negativ, so müssen wir den photographischen Prozeß zu den Auslösevorgängen zählen. Die lichtempfindliche Silberhalogen-Schicht bildet nämlich zusammen mit dem reduzierenden Entwickler ein reaktionsfähiges System, das in hinreichend langer Zeit unter allen Umständen Silber liefert, während dieser Reduktionsvorgang zu besonders raschem Ablauf ausgelöst wird, wenn an bestimmten Stellen der Schicht das Licht vorgearbeitet und einen die Reduktion beschleunigt auslösenden Katalysator gebildet hat. Betrachten wir aber nur die Lichtreaktion allein, also die Erzeugung jenes Katalysators oder Entwicklungskeims, dann haben wir einen energiespeichernden Vorgang wie die Photosynthese vor uns.

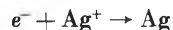
Man könnte vielleicht annehmen, daß die Photolyse der Silberhalogenide ähnlich verläuft wie die des Bromwasserstoffs, die wir oben als Beispiel kurz betrachteten; tatsächlich hat man früher formuliert:



weil bei der Bestrahlung von Silberbromid Silber und Brom als Reaktionsprodukte nachzuweisen sind. Nun tritt aber während der Bestrahlung des Kristalls eine photoelektrische Leitfähigkeit auf, die sich besonders gut nachweisen läßt, wenn der Vorgang innerhalb eines elektrischen Feldes verläuft. Photoelektrische Leitfähigkeit ist aber nur möglich, wenn die Strahlung Elektronen erzeugt. Da die Absorptionsstellen für die Strahlung in den Halogenionen des Kristalls gelegen sind, folgt als Primärvorgang die Entstehung eines (vorübergehend) freien Elektrons gemäß:



Das Elektron durchläuft den Kristall – beschleunigt bei Gegenwart eines elektrischen Feldes –, bis es Gelegenheit findet, ein Silberion Ag^+ zu entladen:



und ein Silberatom zu bilden. Bisher ist also als Wirkung eines absorbierten Strahlungsquants die Bildung je eines Br- und Ag-Atoms festzuhalten, wie es im Grenzfall auch beobachtet wurde ($\varphi = 1$). Er tritt ein, wenn das Br-Atom durch Reaktion mit einem Akzeptor (z.B. mit dem Bindemittel) stillgelegt wird, oder wenn es als Br_2 entweichen kann. In diesem Falle ist die Bruttoreaktion dieselbe, wie wenn «AgBr-Molekeln» ähnlich den HBr-Molekeln zerlegt würden, indessen ist der Mechanismus des Vorganges eben nicht nach C 1, sondern nach P 6 aufzufassen. Bei starken Bestrahlungen kann schließlich eine Rückreaktion des Broms mit dem entstandenen Silber stattfinden, wobei der φ -Wert weit unter 1 sinkt.

Beim normalen photographischen Primärprozeß kommt es freilich gar nicht zu so starken Belichtungen, daß ein sichtbares «auskopiertes» Silberbild entsteht, sondern schon ein «latentes» Bild vermag den Entwicklungsprozeß auszulösen, also in unserer Sprechweise eine Aggregation von wenigen Silberatomen, die wir bereits als Entwicklungskeime bezeichneten. Betrachten wir kurz, wie dieser Vorgang in einfachster Form zu denken ist. Die Oberfläche der Silberhalogenid-Teilchen der photographischen Emulsion wird bei der chemischen Reifung derselben mit Stellen winziger Verunreinigungen versehen, die teils aus Spuren reduzierten Silbers, teils aus Silbersulfid bestehen. Wird nun durch Bestrahlung ein Elektron frei, so lädt es jene Reifkeime negativ auf, woraufhin sich anschließend Silberionen Ag^+ zu jener Stelle begeben und dort entladen werden können. Dabei entsteht ein Silberatom, das den Reifkeim wachsen und durch Wiederholung dieses Vorganges schließlich so groß werden läßt, daß der Reifkeim zum Entwicklungskeim wird.

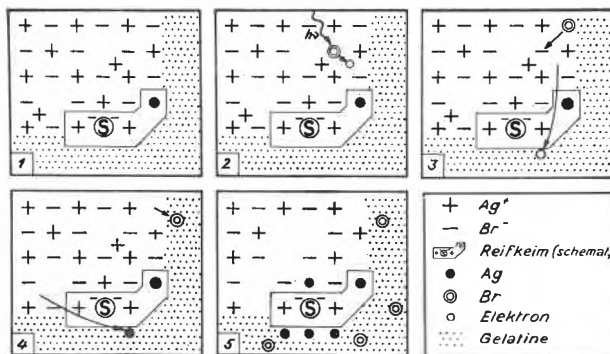


Abb. 1. Schematische Darstellung der Entstehung des latenten Bildes in verschiedenen Stadien des Vorganges (nach Arbeiten von FAJANS, EGGERT und NODDACK, SHEPPARD, POHL und HILSCH, GURNEY und MOTT)

1. Anfangszustand des Silberbromid-Gitters vor der Photolyse
2. Absorption des Quants und: $\text{Br}^- + h\nu = e^- + \text{Br}$
3. Einfangen des Elektrons durch Reifkeime, bestehend aus Silber und Silbersulfid; Wanderung des Bromatoms an die Kristalloberfläche durch «Defektleitung» und Aufnahme durch die Gelatine
4. Anziehung von Ag^+ durch den negativ geladenen Reifkeim, der zum Entwicklungskeim anwächst; dort: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$
5. Endzustand des AgBr-Gitters nach mehreren gleichen Prozessen

Diese Schilderung, die durch Abb. 1 näher illustriert wird, beschreibt nur den einfachsten Fall. Tatsächlich können die Entwicklungskeime je nach der Art der Belichtung, kurz- oder langfristig, ferner je nach der Wellenlänge des Lichtes und anderen Varianten, die verschiedensten Eigenschaften zeigen, was hier nur angedeutet sei (Schwarzschild-Effekt, Herschel-Effekt und ähnliche Erscheinungen).

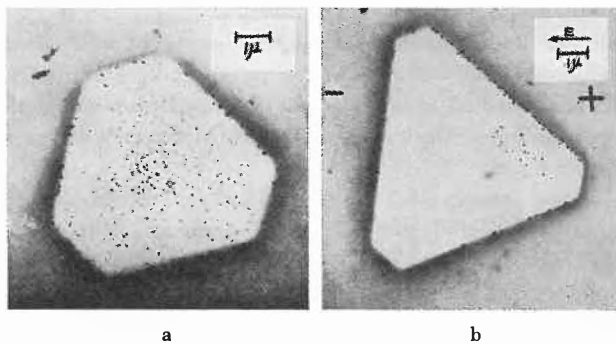


Abb. 2. Silberbromidteilchen einer photographischen Emulsion mit Elektronenblitz belichtet und mit Spezialentwickler zur Sichtbarmachung der Verteilung der Entwicklungskeime behandelt,

- a) ohne Gegenwart eines elektrischen Feldes während der Exposition,
 b) mit Feld in der angegebenen Richtung (nach HAMILTON, HAMM und BRADY, 1956)

Daß bei allen diesen Strahlungsreaktionen elektrische Vorgänge im Spiel sind, sei schließlich an dem vielfach ausgeführten Versuch gezeigt, kurzzeitige Belichtungen in einem elektrischen Felde vorzunehmen. Ohne Feld sind die durch eine Spezialentwicklung sichtbar gemachten Entwicklungskeime über den ganzen Kristall unter Bevorzugung der Oberflächen verteilt (Abb. 2a), während sich bei Gegenwart eines elektrischen Feldes die Keime auf der dem positiven Pol gegenüberliegenden Kristallseite sammeln (Abb. 2b).

In diesem Zusammenhang sei noch auf folgenden Befund hingewiesen. Man kann Silberhalogenid-Sperrschichtzellen aus einer Silbergrundplatte, einer dünnen (20μ) elektrolytisch auf dieser Platte erzeugten Silberhalogenidschicht und einer darüber gedampften, noch dünneren Silberschicht herstellen. Bestrahlt man diese Zellen von der dünnen Deckschicht her, so fließt zwischen Deckschicht und Grundplatte in einem angelegten Außenleiter ein Strom, der im Grenzfalle den Wert $\varphi = 1$ liefert; einem absorbierten Quant ultravioletten Lichts entspricht also ein Elektron im äußeren Stromkreise – eine weitere Bestätigung für die Auffassung, daß der photographische Primärprozeß ein innerer lichtelektrischer Effekt ist. Auch die spektrale Empfindlichkeit der Zellen stimmt mit derjenigen der photographischen Schichten überein.