

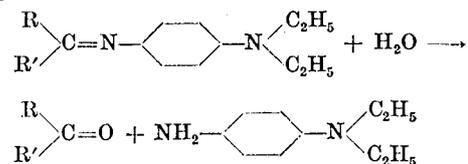
# Die Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit und Lichtehtheit der Bildfarbstoffe des Agfacolor-Materials

Von Reinhold Gröger

Bekanntlich verblassen photographische Farbenbilder aus Agfacolor-Materialien oder dem Agfacolor-Verfahren entsprechend aufgebauten Materialien relativ leicht, wenn sie dem Licht ausgesetzt oder feucht gelagert werden. Das Entfärben solcher Farbenbilder durch extreme Umweltbedingungen hat seine Ursache in der Verwendung von Azomethin- und Indoanilinfarbstoffen für den Aufbau des Farbbildes, die, durch ihre chemische Struktur bedingt, einer hydrolytischen und photolytischen Zerstörung leicht zugänglich sind. Die Beständigkeit von Farbstoffen ist aber konstitutiv beeinflussbar; daher muß die photographische Industrie versuchen, die Abhängigkeit der Echtheit der Bildfarbstoffe von ihrer Konstitution aufzuklären.

Wir begannen mit solchen Untersuchungen an gelben Bildfarbstoffen, da diese die relativ geringsten Echtheitseigenschaften aufweisen. Bei diesen Arbeiten wurden Methoden entwickelt, mit denen man die Hydrolysebeständigkeit und die Lichtehtheit von photographischen Bildfarbstoffen zahlenmäßig bestimmen kann. Sie werden im folgenden beschrieben.

Die Entfärbung der Bildfarbstoffe des Agfacolor-Materials durch die Luftfeuchtigkeit ist ein hydrolytischer Prozeß. Für einen gelben Bildfarbstoff läßt sich folgendes Schema aufstellen [1]:



Unsere Untersuchungen zeigten, daß der Farbrückgang bei dieser Reaktion exponentiell verläuft, wie es auch für hydrolytische Vorgänge von der Reaktionskinetik [2] gefordert wird (Abb. 1). Stellt man solche Hydrolysekurven logarithmisch dar — werden also in einem Diagramm die Farbdichten im logarithmischen Maßstab gegen die Zeit aufgetragen — erhält man Geraden, deren Neigungswinkel durch die Exponentialfunktionen der Hydrolysekurven bestimmt werden. Die Größe des Neigungswinkels, den die Geraden mit der Achse der logarithmischen Farbdichtewerte bilden, gibt dann die Größe des Farbdichteabfalls wieder, und man kann den Tangens des Neigungswinkels  $\alpha$  dieser Geraden als relatives Maß für die Hydrolysebeständigkeit der Bildfarbstoffe definieren (Abb. 2).

$$\text{tg } \alpha = B_z \text{ (Y } ^\circ\text{C; Z \% rel. L.F.)} \quad (1)$$

$B_x$  bedeutet in der Definitionsgleichung die Beständigkeit des Bildfarbstoffes aus dem Kuppler  $X$  gegen Wasserdampf, wobei der Zahlenwert für die Hydrolysebeständigkeit bei  $Y^\circ\text{C}$  und  $Z\%$  relativer Luftfeuchtigkeit gefunden wurde.

Durch die Beziehung (2) ist es jetzt möglich, einfach durch Bestimmung des Farbdichteabfalls in photographischen Schichten die Hydrolysebeständigkeit zahlen-

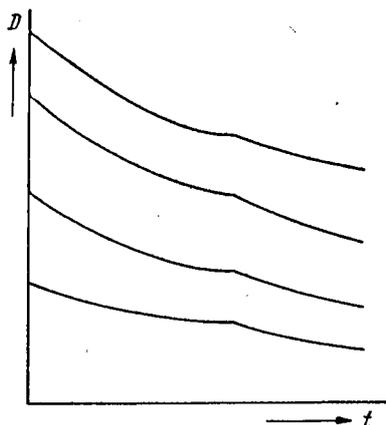


Abb. 1. Hydrolysekurven von Bildfarbstoffen aus Agfacolor-Materialien

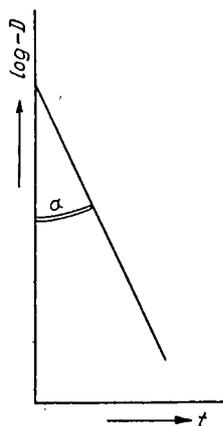


Abb. 2. Logarithmische Darstellung einer Hydrolysekurve

mäßig zu charakterisieren. Praktisch geht man dabei so vor: Ein diffusionsfester Farbkuppler wird einer Halogensilber-Emulsion einverleibt und auf einer Unterlage von Acetylcellulose zu einem Einschichtenmaterial vergossen. Dieses Material wird hinter einem Stufenkeil belichtet und einer Farbentwicklung unterworfen. Der Sensitometerstreifen wird am objektiven Farbdichtemesser hinter Filter ausgemessen, dann einige Stunden oder Tage bei erhöhter Temperatur und erhöhter Luftfeuchtigkeit gelagert und anschließend im Vakuumexsikkator getrocknet. Schließlich bestimmt man wieder die Farbdichte des Sensitometerstreifens am objektiven Farbdichtemesser.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt am günstigsten rechnerisch. Es gilt die allgemeine Formel:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{t}{(\log D_A - \log D_t) \cdot 100} = B_x \quad (2)$$

Hierin bedeuten  $t$  die Lagerzeit der Sensitometerstreifen über Wasserdampf,  $D_A$  die Ausgangsfarbdichte und  $D_t$  die Farbdichte nach der Zeit  $t$ .

Die absolute Größe des Farbdichteabfalls hängt theoretisch von der Konzentration des Farbstoffes, d. h. hier von der Ausgangsfarbdichte ab. In der Praxis erhielten wir jedoch bei unseren Untersuchungen an Gelbfarbstoffen einen Farbdichtebereich, in dem der Farbrückgang, unabhängig von der Ausgangsfarbdichte, annähernd gleich groß ist, wobei der Farbdichteabfall in diesem Gebiet am größten ist. Dieser Bereich liegt bei den Gelbfarbstoffen zwischen den Dichten 1,5 und 2,2, wenn die Gelbkuppler mit einer steilen Bromsilber-Emulsion für Positiv vergossen und die Einschichten-

materialien hinter einem Stufenkeil Faktor 2 mit 70 lxs belichtet und der gebräuchlichen Positiv-Entwicklung (Wolfener Rezept) unterworfen werden. Den Farbdichteabfall in diesem empirisch ermittelten Gebiet benutzt man nun für die Bestimmung der Hydrolysebeständigkeit. Um Dichteschwankungen in der Filmschicht und apparative Meßfehler auszugleichen, verwendet man den Mittelwert der in diesem Gebiet erhaltenen Meßergebnisse für die Berechnung, wobei man als Ausgangsfarbdichte die Farbdichte 2 festlegt, um das Rechnen mit Differenzen von Logarithmen zu berücksichtigen. Für die Bestimmung der relativen Hydrolysebeständigkeit der gelben Bildfarbstoffe des Agfacolor-Materials geht somit Formel (2) in (3) über:

$$B_x = \frac{t}{[\log 2 - \log (2 - M)] \cdot 100} \quad (3)$$

$M$  bedeutet hierin den Mittelwert der zwischen den Farbdichten 1,5 und 2,2 gemessenen Farbdichteänderungen  $D_A - D_t$ .

Für die Bestimmung der relativen Hydrolysebeständigkeit von Purpur- und Blaugrünfarbstoffen lassen sich wahrscheinlich, analog wie oben, auf empirischem Wege spezielle Formeln aus (2) entwickeln.

Die Berechnung der Hydrolysebeständigkeit nach Formel (3) sei an dem Farbstoff aus dem Farbkuppler (4-Stearoylaminobenzoylacet)-aminobenzol-3',5'-dicarbonsäure (F 535) [3] demonstriert: Ein Sensitometerstreifen des Farbstoffes aus dem genannten Farbkuppler wird 72 Stunden bei 40 °C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Man erhält dann in dem Farbdichtebereich von 1,5 bis 2,2 einen exponentiellen Farbdichteabfall von durchschnittlich 1,1. Nach Formel (3) errechnet sich dann für die relative Hydrolysebeständigkeit des Farbstoffes aus der Komponente F 535 der Wert 2,0.

$$B_{F\ 535} = \frac{72}{[\log 2 - \log (2 - 1,1)] \cdot 100} = \frac{72}{34,68} = \sim 2,0 \text{ (40°; 100\%)}$$

Wie unsere Untersuchungen zeigten, geben andere Gelbfarbstoffe, je nach Haltbarkeit, bei denselben Bedingungen einen geringeren oder einen bis zu fünfzehnmal größeren Wert für die Hydrolysebeständigkeit. Es sei noch folgendes bemerkt: Für ein und denselben Farbstoff erhält man zuweilen bei verschiedenen Prüfungen verschieden gestaltete Hydrolysekurven, wobei im Endergebnis die Größe des exponentiellen Farbdichteabfalls gleich ist. Die Hydrolyse der Farbstoffe erfolgt also nicht immer ideal, was sicher darauf zurückzuführen ist, daß die Farbstoffe nicht gelöst vorliegen, sondern in einer Gelatineschicht eingelagert sind. Bei der Auswertung der Meßergebnisse ist daher der gesamte exponentielle Farbdichteabfall zu berücksichtigen, wenn man zu richtigen Werten für die Hydrolysebeständigkeit kommen will. Wie Abb. 1 zeigt, verläuft die Hydrolyse der Farbstoffe aber nur bis zu einem bestimmten Punkt exponentiell, danach verläuft sie andersartig. Zur Kenntnis des gesamten exponentiellen Farbdichteabfalls muß man deshalb die hydrolytische Zersetzung der Farbstoffe genügend weit verfolgen. Die Fehlergrenze der Methode liegt in der Größenordnung von  $\pm 10\%$ .

Bei der mathematischen Behandlung von Lichtreaktionen, wie sie z. B. J. PLOTNIKOW [4] oder A. POLGAR [5] durchgeführt haben, zeigt es sich, daß zwei Grenzfälle zu unterscheiden sind: Starke Lichtabsorption und schwache Lichtabsorption.

Jeder Grenzfall liefert einen anderen Reaktionsmechanismus. Bei starker Lichtabsorption ist die Reaktion nullter Ordnung, bei schwacher Lichtabsorption erster Ordnung. Mathematisch erhält man im ersten Falle eine lineare, im zweiten eine logarithmische Gleichung. In der Praxis liegen beide Fälle vor, die anfangs linear verlaufende Lichtreaktion geht allmählich in eine logarithmische über. Das trifft auch

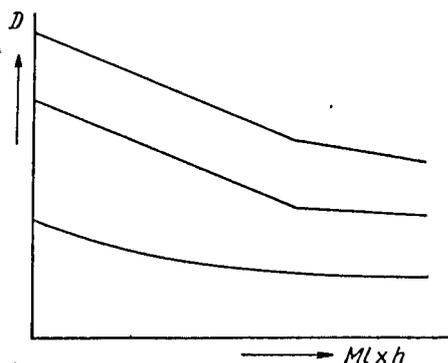


Abb. 3. Ausbleichkurven von Bildfarbstoffen aus Agfacolor-Materialien.

für das Ausbleichen der Bildfarbstoffe des Agfacolor-Materials zu, wie Abb. 3 zeigt. Auf Grund der Linearität zwischen dem Farbdichteabfall und der absorbierten Lichtenergie (s. Abb. 3) kann das Verhältnis aufgestellt werden:

$$\frac{D_A - D_{Mlxh}}{Mlxh} = \text{konstant} (= C) \quad (4)$$

Hierin bedeuten  $D_A$  die Ausgangsfarbdichte,  $D_{Mlxh}$  die Farbdichte nach Bestrahlung mit der Lichtenergie  $Mlxh$  (Mega-Luxstunden) und  $Mlxh$  die Lichtenergie, die den Farbdichteabfall  $D_A - D_{Mlxh}$  verursachte. Der reziproke Wert dieses Verhältnisses dient dann zur Charakterisierung der Lichteinheit: Bei einer kleinen Differenz  $D_A - D_{Mlxh}$ , also einem geringen Farbrückgang, hat das Verhältnis einen großen Wert, demzufolge ist die Lichteinheit des Farbstoffes groß. Im umgekehrten Falle ist die Lichteinheit gering. Es wird definiert:

$$1/C = L_x (\text{„Xenotest“}) \quad (5)$$

$L_x$  bedeutet die Lichteinheit des Farbstoffes aus dem Farbkuppler  $X$ , ermittelt durch Bestrahlung in einem Lichteinheitsprüfgerät hier im „Xenotest“ — Original Hanau (Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau/Main).

Definitionsgemäß kann nur der lineare Teil der Ausbleichkurven zur Bestimmung der Lichteinheit benutzt werden. Wie unsere Untersuchungen ergaben, liegt der lineare Verlauf der Ausbleichreaktion bei Gelbfarbstoffen zwischen den Farbdichten 1,0 und 1,5 bis zu einem Farbdichterrückgang von 0,2 bis 0,25. Diese Verhältnisse gelten für Sensitometerstreifen, die ebenso hergestellt wurden wie die zur Ermittlung der Hydrolysebeständigkeit bestimmten. Zwischen den Farbdichten 1,0 und 1,5 ist der Farbrückgang am größten. Für das geringere Ausbleichen bei Farbdichten über 1,5 kann keine befriedigende Erklärung gegeben werden.

Um den durch Messung am objektiven Farbdichtemesser und durch Dichteschwankungen in der Filmschicht entstehenden Fehler zu berücksichtigen, nimmt man den Mittelwert  $\overline{D_A - D_{\text{Mlxh}}}$  aller Meßwerte zwischen den Farbdichten 1,0 und 1,5, wobei der resultierende Mittelwert nicht größer als 0,25 sein soll. Die Bestimmung der relativen Lichtechtheit der gelben Bildfarbstoffe des Agfacolor-Materials erfolgt also nach der Formel:

$$L_x = \frac{\text{Mlxh}}{D_A - \overline{D_{\text{Mlxh}}}} \quad (6)$$

Die Bestimmung der Lichtechtheit der Purpur- und Blaugrünfarbstoffe kann ebenso erfolgen, wenn man die Bedingungen für die Berechnung der Lichtechtheit dieser Farbstoffe ebenfalls auf empirischem Wege ermittelt.

Die Berechnung der Lichtechtheit sei wieder an dem Beispiel des Farbstoffes aus der Komponente F 535 demonstriert: Wird ein Sensitometerstreifen dieses Farbstoffes im „Xenotest“ bestrahlt, so ergeben 1,2 Mega-Luxstunden eine Farbdichteänderung von 0,2. Nach Formel (6) erhält man für die Lichtechtheit des Farbstoffes aus der Komponente F 535 den Wert 6,0:

$$L_{\text{F 535}} = \frac{1,2}{0,2} = 6,0 \text{ („Xenotest“)}$$

Nach unseren Untersuchungen können andere Gelbfarbstoffe je nach Beständigkeit einen kleineren oder einen bis zu dreimal größeren Wert für die Lichtechtheit aufweisen.

Die Fehlergrenze der Methode liegt in der Größenordnung von  $\pm 10\%$ .

### Zusammenfassung

Es werden Methoden beschrieben, mit denen man die Hydrolysebeständigkeit und Lichtechtheit von gelben (evtl. auch purpurnen und blaugrünen) Bildfarbstoffen des Agfacolor-Materials zahlenmäßig charakterisieren kann und die im Prinzip auf der Messung des Farbdichterrückganges von in Gelatineschichten eingelagerten Farbstoffen beruhen.

### Schrifttum

- [1] K. MEYER: Bild und Ton 1955, 158.
- [2] J. EGGERT: Lehrbuch der physikalischen Chemie.
- [3] Fiat-Final Report 721, 22.
- [4] J. PLOTNIKOW: Lehrbuch der allgemeinen Photochemie, Berlin und Leipzig 1920.
- [5] A. POLGAR: Z. wiss. Phot. 46, 188 (1951).

Die Arbeit wurde im Komponenten-Technikum unter Leitung von Dr. PRITZKOW durchgeführt.