

Zur altersbedingten Veränderung der Farbenwerte von Farbeniotos

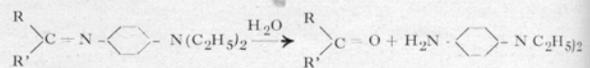
Im April-Heft dieser Zeitschrift (Seite 105) beschreibt F. Leiber unter obiger Überschrift eine Erscheinung, die er bei jahrelanger Aufbewahrung eines entwickelten Agfacolor-Umkehrfilmes mit eingewickeltertem weißem Seidenpapier-Schutzstreifen beobachtet hat. Der Film selbst war stark bis zur Unbrauchbarkeit blaustichig geworden. Auf dem Seidenpapier waren aber alle Bilder in einem hell-gelblichbraunen Farbton „abgedruckt“. Leiber diskutiert verschiedene Möglichkeiten zur Erklärung dieses Vorganges sowie auch allgemein das Problem beständiger Farbbilder. Zu einigen Punkten soll hier Stellung genommen werden.

Die Erscheinung des „Abdruckens“ von Agfacolorbildern auf in Kontakt mit der Bildschicht befindlichem Papier nach längerem Lagern ist seit Jahren bekannt, wenn auch wohl darüber in der Literatur noch nicht publiziert wurde. Die chemischen Vorgänge, die zur Entstehung eines gelblich-braunen Bildes auf dem Papier führen, sind ebenfalls geklärt. Es handelt sich nicht um das Überwandern von Bildfarbstoffen.

Zwischen dem Blaustichigwerden von Agfacolor-Bildern bei jahrelanger

Lagerung und der von Leiber beschriebenen Erscheinung besteht ein unmittelbarer Zusammenhang. Der zu Grunde liegende primäre chemische Vorgang ist eine Hydrolyse der Bildfarbstoffe, vorwiegend des Gelb-, in zweiter Linie des Purpur-Farbstoffes, während der Blaugrünfarbstoff kaum betroffen wird.

Die Gelb- und Purpurfarbstoffe des Agfacolorfilmes gehören zur Klasse der Azomethine. Diese unterliegen bei Gegenwart von Wasser einer Aufspaltung nach folgendem Schema:



Bei steigender Wasserstoffionenkonzentration, also in saurem Medium, wird diese Hydrolyse stark beschleunigt.

Wie das Reaktionsschema zeigt, entsteht bei der Farbstoff-Hydrolyse eine der ursprünglichen Komponente entsprechende Oxo-Verbindung, die infolge des an ihr haftenden Diffusionsfestmachenden Fettsäure-Restes in der Schicht verbleibt. Die Oxo-Verbindung ist farblos, so daß sich bei der Hydrolyse die Dichte des Farbbildes verringert.

Die zweite bei der Hydrolyse entstehende Verbindung ist Diäthyl-p-phenylendiamin, also nichts anderes als die ursprüngliche Far Rentwickler-substanz, deren Oxydationsprodukt durch „Kuppeln“ mit der Komponente den Bildfarbstoff gebildet hatte. Dieses Diäthyl-p-phenylendiamin ist natürlich keineswegs diffusionsfest, kann deshalb leicht aus der Schicht auswandern und ist hoch reaktionsfähig. So ist es z. B. leicht autoxydabel (durch Luftsauerstoff oxydierbar) unter Bildung gelblichbrauner Produkte. Befindet sich während des Vorganges der Hydrolyse Papier in innigem Kontakt mit der Bildschicht, so diffundiert das entstehende Diäthyl-p-phenylendiamin in das Papier ein und wird dort oxydiert. Daß auf diese Weise ein bildmäßiger Abdruck des Filmes erhalten wird, ist klar. Seiner chemischen Natur nach ist das auf dem Papier befindliche Bild identisch mit den „Restbildern“, die sich bei der normalen Schwarzweißentwicklung in sulfittfreiem Entwickler bilden und polymere Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanz sind.

Die Kenntnis der zur Verbläuerung von Agfacolorbildern führenden chemischen Vorgänge gibt einmal die Möglichkeit einer Erklärung der bei der Lagerung beobachteten und keineswegs einheitlichen Erscheinungen, und zum anderen zeigt sie die Wege, die zu einer Vermeidung oder wenigstens Minderung der unliebsamen Farbveränderungen beschränkt werden können.

Die bisherigen Erfahrungen haben ergeben, daß im Laufe der Jahre schwache oder auch starke Verbläuerungen von Agfacolor-Diapositiven oft beobachtet worden sind, während in vielen Fällen keine farblichen Veränderungen eintraten. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist in den Bedingungen der Aufbewahrung zu suchen.

Gelatineschichten enthalten, je nach der relativen Feuchtigkeit der Luft, bis zu 20% Wasser. Da dieses primär für die Hydrolyse verantwortlich ist, ergibt sich, daß eine möglichst trockene Aufbewahrung der Farbdias für deren Erhaltung von wesentlicher

Bedeutung ist. Bei gerahmten Dias kann schon beim Verkleben so viel Feuchtigkeit eingeschlossen werden, daß eine Verbläuerung noch rascher als im ungerahmten Zustande eintritt. Daraus erklärt sich auch die Erscheinung, daß gerahmte Dias vom gleichen Film bei Aufbewahrung unter gleichen Bedingungen manchmal verschiedene Haltbarkeit gezeigt haben. Die katalytische Beschleunigung der Hydrolyse durch Wasserstoffionen kann bei Verwendung saurer Klebstoffe beim Rahmen zu einer recht unliebsamen raschen Veränderung des Farbcharakters Anlaß geben. Die sekundäre Erscheinung des „Abdruckens“ auf Papier ist natürlich ebenfalls weitgehend von den äußeren Bedingungen sowie von der chemischen Natur des Papieres abhängig. Schon vor Jahren in dieser Hinsicht vom Verfasser zusammen mit Dr. F. Lühr durchgeführte Versuche ergaben jedenfalls bemerkenswerte Unterschiede bis zum völligen Ausbleiben der Erscheinung.

Die Hydrolysierbarkeit der Azomethine ist eine Eigenschaft dieser Farbstoffe an sich. Wir können diese aber beim Far Rentwicklungsverfahren nicht entbehren. Nun ist aber die Hydrolysegeschwindigkeit der Farbstoffe konstitutiv beeinflussbar, und verschiedene Azomethine gleicher Nuance zeigen bemerkenswerte Unterschiede in der Beständigkeit. Es ist Sache der Agfa, möglichst beständige Bildfarbstoffe in den Agfacolormaterialien anzuwenden. Man muß aber berücksichtigen, daß die Komponenten nicht allein unter dem Gesichtspunkte der Hydrolysebeständigkeit der aus ihnen entstehenden Bildfarbstoffe ausgewählt werden können. Sache des Amateurs ist es, seine Agfacolor-Dias unter möglichst günstigen Bedingungen aufzubewahren und insbesondere beim Rahmen den Einschluß von Feuchtigkeit peinlichst zu vermeiden. Es ist dann unter heutigen Umständen damit zu rechnen, daß beim Aufbewahren der Dias bessere Erfahrungen gemacht werden als die von Leiber beschriebenen.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit, den durch Hydrolyse eintretenden Verlust an Farbqualität zu vermeiden oder wenigstens zu vermindern. Diese besteht in einer Gerbung der Schichten. Man kann nämlich das

Wasseraufnahmevermögen von Gelatine durch eine chemische Härtung bzw. Gerbung weitgehend herabsetzen. Von dieser Möglichkeit muß z. B. beim Gevacolor-Positivfilm, der einen sehr leicht hydrolysierenden Gelbfarbstoff enthält, Gebrauch gemacht werden. Nach der gegebenen Vorschrift [1] wird der entwickelte Film nach dem Fixieren und Waschen in einem sogenannten „Stabilisierungsbad“ behandelt. Dieses besteht aus einer Lösung von 12,5 ccm Formalin (40%), 10 g wasserfreier Soda und 1000 ccm Wasser. Nach 5 Minuten langer Behandlung wird 15 Minuten gewässert und dann getrocknet. Es sind auch andere Härtungsbäder für diesen Zweck geeignet.

Es besteht durchaus die Möglichkeit, ältere Agfacolor-Dias auf dem Wege der Gerbung zu „stabilisieren“. Leider kann eine generell geeignete Vorschrift noch nicht gegeben werden, da der Agfacolorfilm im Laufe der Jahre seinem chemischen Aufbau nach einige Veränderungen entsprechend dem fortschreitenden Stand der Technik erfahren hat. Falls also der eine oder andere Amateur einen Versuch wagen sollte, seine Bilder noch zu gerben, so sollte er dies erst nach einigen Vorversuchen mit weniger wertvollen Bildern aus der gleichen Zeit tun, um vor unliebsamen Überraschungen geschützt zu sein.

Die hier besprochenen Ursachen der Instabilität der gelben und purpurnen Agfacolor-Bildfarbstoffe infolge deren Hydrolysierbarkeit haben nichts zu tun mit der Lichtunbeständigkeit der Farbstoffe sowie mit der bei Agfacolor-Positivfilm noch vor einigen Jahren beobachtbaren „Verfärbung“ der Bilder. Dieser Fehler ist schon seit längerer Zeit beseitigt [2].

Es ist schließlich noch zu betonen, daß von seiten der Agfa dem Problem der Weiterentwicklung des Agfacolorverfahrens größte Beachtung geschenkt wird und daß manches schon geschehen ist, ohne daß in der Öffentlichkeit davon besonders gesprochen oder geschrieben wurde.

Literatur:

- [1] Cornwell-Clyne: Colour-Cinematography, London 1951, Seite 744.
- [2] K. Meyer: „Die Technik des Farbfilms vervollkommen“, BILD UND TON, Heft 3/1953, Seite 66.

Achtung! Reporter!

Aus dem Kreis der Schmalfilm-Amateure wird immer wieder der Wunsch laut, ihren Interessen durch eine größere Anzahl an Aufsätzen entgegenzukommen. Wir richten daher an alle diejenigen Schmalfilmer, die bereit und fähig sind Arbeiten auf diesem Gebiet zu schreiben, die Bitte, sich mit uns in Verbindung zu setzen.

Die Redaktion