

Zur Kenntnis der Farbentwicklung IV

Zur Frage der Vereinfachung der Entwicklung von Agfacolor-Materialien [1]

In der Fachliteratur erscheinen seit einiger Zeit immer häufiger Publikationen, die neue bzw. abgeänderte Vorschriften für die Entwicklung von Agfacolor-Filmen oder entsprechenden Mehrschichtenmaterialien empfehlen. Diesen Empfehlungen liegen — soweit sie ernsthafter Natur sind — zwei Bestrebungen zugrunde. Entweder beabsichtigt man, die Zeit bis zur Fertigstellung des Bildes zu verkürzen, oder aber man empfiehlt Verarbeitungsvorschriften, mit denen man verschiedene Fabrikate mit gleichem Erfolg entwickeln kann. Beide Gründe haben, wenigstens vom Standpunkt des Verarbeiters aus, vollste technische Berechtigung.

Die Entwicklungszeit für Agfacolor-Materialien ist in der Tat gegenüber Schwarzweiß-Materialien wesentlich länger und beträgt z. B. bei Agfacolor-Positiv-Film etwa 60 Minuten, bei Agfacolor-Negativ-Film etwa 50 Minuten [2]. Ein wesentlicher Teil dieser Zeit fällt dabei auf die Wässerung, und zwar nicht nur auf die Schlußwässerung, sondern auch auf die Zwischenwässerung, insbesondere die zwischen Farbwärmer- bzw. Stopbad und Bleichbad.

Auch der zweite Grund ist verständlich. Nach dem Kriege ist eine ganze Anzahl von Fabrikaten erschienen, die Nachahmungen der Agfacolor-Materialien sind. Es ist sogar damit zu rechnen, daß deren Zahl noch zunehmen wird. Wenn auch alle diese Fabrikate grundsätzlich denen der Agfa entsprechen und daher auch in gleicher Weise verarbeitbar sein sollten, so werden von den Fabrikanten doch verschiedene, und zwar manchmal nicht unerheblich voneinander abweichende Verarbeitungsvorschriften gegeben. In manchen europäischen Staaten führt das zu großen Unbequemlichkeiten für die Entwicklungsanstalten, denen z. B. fünf verschiedene Fabrikate (*Agfacolor*, *Gevacolor*, *Telcolor*, *Ferraniacolor*, *Pakolor*) zur Entwicklung anvertraut werden.

Den verständlichen Bestrebungen der Verbraucher zur Vereinfachung und Vereinheitlichung der Farbentwicklungsvorschriften stehen entgegen die genauen Anweisungen der Filmhersteller und die Ablehnung der Garantie bei Nichteinhaltung der Entwicklungsbedingungen. Man kann wohl a priori annehmen, daß die von den Filmherstellern geforderte Einhaltung ihrer Vorschriften eine nicht

minder technisch sinnvolle Maßnahme ist als die Vereinfachungsbestrebungen der Verbraucher. In der Tat sind die Toleranzen zur Erzielung optimaler Ergebnisse bei der Entwicklung eines Mehrschichtenmaterials mitunter recht eng. Das betrifft nicht nur die Farbbalance an sich, sondern auch Empfindlichkeit, Gradation, Schleier, Haften der Schichten sowie die Haltbarkeit der Farbbilder. Das ist auch verständlich, da die verschiedenen Fabrikate sich zwar nicht im grundsätzlichen Aufbau, wohl aber durch ihre Emulsionen, Sensibilisatoren und Farbkomponenten mehr oder minder unterscheiden.

Die in der Literatur gegebenen „Universal-Entwicklungsvorschriften“ für verschiedene Fabrikate [3] sind noch kein Beweis dafür, daß solche Vorschriften die von den Herstellern gegebenen ohne Qualitätseinbuße ersetzen können. Das läßt sich experimentell nach den Methoden des exakten Vergleichs [4] leicht zeigen. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß eine solche Vereinheitlichung der Verarbeitung nicht erreichbar sein könnte. Ohne Mitwirkung der Filmhersteller wird das aber kaum möglich sein. Die Zeit für eine Vereinheitlichung dürfte aber noch nicht reif sein, da fast alle Fabrikate aus Gründen der Verbesserung ihrer Eigenschaften immer noch Abänderungen erfahren. Wir werden zu gegebener Zeit auf die Frage der Vereinheitlichung der Verarbeitungsbedingungen nochmals zurückkommen.

Dagegen wollen wir hier näher eingehen auf ein wahrscheinlich noch kaum bekanntes, im „Nikfi“ (Wissenschaftliches Institut für Kine-Fotoforschung) in Moskau entwickeltes Verfahren, das eine Verkürzung der für Agfacolor-Positiv-Film notwendigen Entwicklungszeiten von 50 Minuten auf etwa 30 Minuten erlauben soll [5]. Erreicht wird dies durch eine Badzusammensetzung und Badfolge, die die normalerweise erforderliche lange Zwischenwässerung zwischen Stop- und Bleichbad überflüssig macht.

Die normalerweise lange Zwischenwässerungszeit von Agfacolor-Filmen ist bedingt, wie wir gezeigt haben [6], dadurch, daß die Farbwärmer-substanz in den Emulsionsschichten durch Adsorption festgehalten und deshalb nur allmählich auswaschbar

ist. Gelangt ein Agfacolor-Film nach dem Verlassen des Farbwärmers zu frühzeitig in das oxydierende Bleichbad, so entsteht aus den Oxydationsprodukten der Farbwärmer-substanz und den in den Schichten vorhandenen Komponenten der sogenannte Bleichschleier [7]. Zu kurze Zwischenwässerung des Agfacolor-Filmes ist, worauf schon früher (l. c. vgl. Anmerkung 7) hingewiesen wurde, noch immer der häufigste Entwicklungsfehler in Entwicklungsanstalten. Bei diesen Umständen muß jeden die vom „Nikfi“ gegebene Arbeitsvorschrift überraschen. Sie lautet folgendermaßen:

Farbentwicklung	10	—11	Minuten
Wässern	0,5—	1	„
Stop-Fixierbad	3	— 6	„
Bleichbad	0,5—	3	„
Wässern	10	—12	„

Dazu ist zu bemerken, daß der Film aus dem Stop-Fixierbad unmittelbar (also ohne jede Wässerung) in das Bleichbad geführt wird.

Der Farbwärmer selbst ist von normaler Zusammensetzung. Das Stop-Fixierbad wird durch Mischen folgender Lösungen hergestellt:

I. Natriumthiosulfat krist.	250 g
Wasser auf	700 ccm
II. Natriumsulfid krist.	25 g
Schwefelsäure (d = 1,84)	1,5 ccm
Wasser auf	300 ccm

Das Bleichbad erhält man durch Lösen von 50 g Kaliumferricyanid in 1000 ccm Wasser. Bei der vorgeschlagenen Arbeitsweise sollte man die Bildung eines starken Bleichschleiers erwarten; auch könnte bei der Behandlung mit einem sauren Sulfidbad eine gewisse Ausbleichung des Blaugrün-Farbstoffes eintreten. Wie man sich aber leicht überzeugen kann, ist von beiden Erscheinungen nichts zu bemerken.

Genauere Vergleiche der nach der „Nikfi“- und der normalen Methode gewonnenen Sensitometerstreifen ergeben eine nur sehr geringfügige Erhöhung des Grundschleiers bei der „Nikfi“-Methode. In Anbetracht der sonstigen ökonomischen Vorzüge des Verfahrens fiele diese überhaupt nicht ins Gewicht. Der Verlauf der Gradationskurven ist — bei gleicher Dauer der Farbentwicklung — bei beiden Verfahren nur unerheblich voneinander abweichend und im übrigen durch entsprechende Kopierlichtfilterung ohne weiteres ausgleichbar.

Dieses, insbesondere bezüglich des Schleiers überraschende Ergebnis ist folgendermaßen zu deuten:

Durch das schwach saure Stop-Fixierbad wird die Entwicklung unterbrochen. Das nicht-entwickelte Halogensilber wird herausgelöst, ein gewisser Anteil verbleibt als löslicher Thiosulfatsilberkomplex in der Schicht. Beim Einbringen in das Bleichbad wird das Bildsilber ausgebleicht, d. h. in Silberferrocyanid verwandelt, das mit dem in der Filmschicht vorhandenen Thiosulfat ebenfalls ein lösliches Komplexsalz ergibt, das bei anschließender Wässerung ausgewaschen wird.

Die oxydierende Wirkung des Ferricyanids auf das in der Schicht vorhandene Sulfit führt zu einer Ansäuerung durch Bildung von Schwefelsäure. In dem nun sauren Medium tritt bei der Oxydation von in der Schicht noch vorhandener Farbwirkersubstanz keine Farbbildung ein.

Eine Ausbleichung des Blaugrün-Farbstoffes im Stop-Fixierbad findet offensichtlich in merklichem Maße nicht statt. Die Einwirkungsdauer ist dabei zu kurz und das Bad nicht sauer genug ($p_H = 6,2$).

Man könnte auf Grund einer flüchtigen Prüfung der „Nikfi“-Methode geneigt sein, sie als vollwertigen Ersatz der normalen Entwicklungsvorschrift mit gründlicher Zwischenwässerung zu betrachten mit dem Vorteile eines beträchtlichen Zeitgewinnes bzw. einer beachtlichen Verkürzung der Entwicklungsmaschine. Trotzdem müssen bezüglich der Verwendung der „Nikfi“-Methode Einschränkungen gemacht werden:

Das Nikfi-Verfahren unterwirft Bild und Ton der gleichen Behandlung. Nun ist aber bekannt, daß eine silberfreie Tonspur nicht nur zu einem Lautstärkeverlust führt, jedenfalls bei Wiedergabe mit Cäsium-Zellen, sondern daß auch das Grundgeräusch durch die unvermeidliche Verschmutzung und Verschrämmung bei mehrfacher Vorführung so rasch zunimmt, daß der Ton unbrauchbar wird. Es muß deshalb Silber in der Tonspur belassen werden. Nach dem zuerst von der Agfa empfohlenen und auch heute noch vielfach ausgeübten Verfahren wird deshalb mittels einer Paste nur das Bildsilber gebleicht. Dieses Verfahren ist natürlich bei der Entwicklung nach der Nikfi-Methode nicht anwendbar.

Eine zweite Möglichkeit zur Herstellung einer silberhaltigen Tonspur besteht darin, nicht alles entwickelte Silber in Bild und Ton auszubleichen. Man bezeichnet diese Methode als Restsilberverfahren. Sie wurde kurz nach dem Kriege im DEFA-Kopierwerk in Berlin-Köpenick eingeführt

und dort vielfach verwendet [8]. Durch die damit verbundene Verschwärzlicheung der dichteren Farben ist die Methode nicht ohne Kritik geblieben [9]. Um eine brauchbare Tonspur zu gewinnen, muß also auch beim Nikfi-Verfahren Restsilber in der Schicht belassen werden, d. h. die Einwirkungsdauer des Bleichbades muß entsprechend bemessen werden. Das bedeutet aber eben unter allen Umständen eine Farbverschwärzlicheung in den höheren Dichten. Daß außerdem die Konstanzhaltung der günstigsten Silberdichte als Kompromiß zwischen Tonqualität und Bildqualität kaum möglich ist, ist jedem Praktiker bekannt.

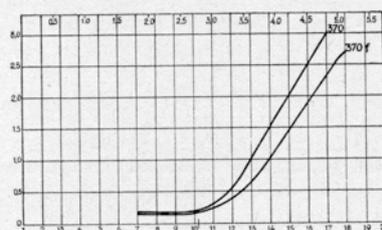


Abb. 1

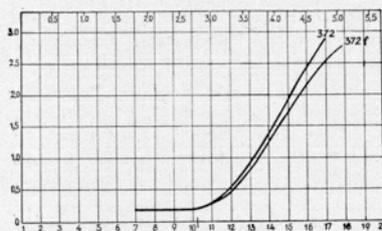


Abb. 2

Es gibt nun noch eine dritte Möglichkeit zur Herstellung einer guten Silbertonspur, das ist das sogenannte Wiederentwicklungsverfahren. Dies setzt allerdings die Verwendung von Materialien voraus, die keine aus kolloidalem Silber bestehende Gelbfilterschicht enthalten. Der Agfacolor-Positiv-Film Typ 5 ist wohl das erste Material, das diese Tonspurwiederentwicklung erlaubt [10]. Es dürfte nicht daran zu zweifeln sein, daß nach und nach alle Mehrschichten-Positiv-Filme ohne besondere Filterschicht hergestellt und die Tonspur ausschließlich nach dem Prinzip der Tonspurwiederentwicklung gewonnen werden wird. Die Nikfi-Methode ist für das Verfahren der Tonspurwiederentwicklung nicht brauchbar, da diese voraussetzt, daß das im Bleichbad zu Silberhalogenid oxydierte Bildsilber bis nach der Wiederentwicklung der Tonspur völlig im Film verbleibt.

Außer diesen Einschränkungen der Verwendbarkeit der Nikfi-Methode in bezug auf Ton- und Bildqualität

haben wir bei eingehender Untersuchung einen nicht bedeutungslosen Unterschied normal und nach der Nikfi-Methode entwickelter Sensitometerstreifen festgestellt. Unterwirft man nämlich entwickelte Sensitometerstreifen einer Lagerung in feuchter Atmosphäre, so stellt man beim Nikfi-Streifen eine Verblauung fest, während der normal entwickelte Streifen wesentlich weniger oder gar nicht verändert ist. Abb. 1 zeigt die Veränderung der Gelb-(Oberguß)-Gradation (Messung im objektiven Farbdichtemesser hinter Blaufilter) der Nikfi-Streifen bei 4tägiger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur in feuchtigkeitsgesättigter Atmosphäre, während Abb. 2 die Veränderung eines unter gleichen Bedingungen aufbewahrten normal entwickelten Streifens zeigt.

Die Erscheinung beruht auf einer Hydrolyse des Gelbfarbstoffes und — wenn auch schwächer — des Purpurfarbstoffes, wie wir kürzlich beschrieben haben [11]. Zur Deutung des unterschiedlichen Verhaltens der beiden Streifen führten wir einige Untersuchungen durch mit dem Ergebnis, daß das stark saure Bleichbad des Nikfi-Verfahrens für die Hydrolyse verantwortlich zu machen ist.

Das Stop-Fixierbad des Nikfi-Verfahrens ist nur schwach sauer und zeigt einen p_H -Wert von etwa 6,2. Das ungenutzte Bleichbad ist schwach alkalisch (p_H etwa 8,2—8,5) und zeigt keinerlei Pufferwirkung. Schon nach kurzem Gebrauch ist es deshalb sauer und erreicht schon lange vor der Erschöpfung den p_H -Wert von 3,5—3,8. Der Grund liegt darin, daß die im Film enthaltene, aus dem Stop-Fixierbad stammende schweflige Säure im Bleichbad zu Schwefelsäure oxydiert wird. Das geschieht schon in der Filmschicht, so daß auch bei ganz frischem Bleichbad der Bleichvorgang im sauren Medium stattfindet.

Die leichtere Hydrolysierbarkeit des nach dem Nikfi-Verfahren entwickelten Gelbfarbstoffes läßt sich durch eine nachträgliche Behandlung mit Alkali nicht beseitigen. Es handelt sich also nicht etwa um eine Hydrolysenbeschleunigung durch in der Schicht verbliebene Säure, sondern das Bleichen im sauren Medium ist dafür verantwortlich zu machen. Die Abhängigkeit der Hydrolysierbarkeit der farbwirkenden Azomethine vom p_H -Wert des Bleichbades ist unseres Wissens noch nicht bekannt. Wir werden in einer späteren Arbeit darauf noch zurückkommen. Hier sei nur erwähnt, daß auch die nach dem Nikfi-Verfahren entwickelten Agfacolor-Positiv-Filme eine normale Hydrolysenbeständigkeit erhalten kön-

nen, wenn man am Schluß der Wässerung mit einem Formalinbad gerbt. Damit geht aber wenigstens ein Teil der ökonomischen Vorzüge des Nikfi-Verfahrens wieder verloren.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden nur im Laboratorium mit Handversuchen durchgeführt. Schwierigkeiten, die beim Nikfi-Verfahren eventuell bei der Maschinenentwicklung bei der notwendigen Regenerierung zur Konstanthaltung der Bäder auftreten, konnten wir deshalb nicht untersuchen. Für die Regenerierung nach dem Nikfi-Verfahren wird in der Literatur (l. c. vgl. Anmerkung 5) angegeben ein Verbrauch von je 1 Liter Stop-Fixierbad und Bleichbad für 15–20 m Kinefilm.

Literatur

- [1] Kurt Meyer: III. Mitteilung: Die analytische Bestimmung der Farbwiklersubstanz und deren Oxydationsproduktes in Farbwiklern. BILD UND TON, 8, 75–77 (1955)
- [2] Nürnberg und Lühr: Agfa-Rezepte, 1951, Seite 113–114
- [3] Vgl. z. B. Gustav Theilgaard: Die Herstellung von Farbbildern nach dem Negativ-Positiv-Verfahren. Photo Magazin, 1954, Heft 10; H. Gordon: Einheitsentwicklungsmethode für die europäischen Farbnegative, Schweizerische Photo-Rundschau 1954, Nr. 21; Brit. J. Phot. 101, 558–559 (1954)
- [4] Kurt Meyer: Der exakte Vergleich als Grundlage des technischen Fortschrittes. BILD UND TON, 6, 130–132 (1953)
- [5] Kirilloff und Antonoff: Farbenphotographische Verfahren, Moskau 1951; Antonoff, Selikman, Marchilewitsch: Kinefilm und seine Verarbeitung, Moskau 1950; Jaschtold-Goworko: Photomaterialien, Moskau 1954
- [6] Kurt Meyer: Über die Adsorption der Farbwiklersubstanz an Gelatine. Z. wiss. Phot. 48, 232–242 (1953); Veröffentlichungen der wiss. Photolaboratorien Agfa VIII, 1954, 169–178
- [7] Kurt Meyer: Über die Ursachen der Bildung eines Schleiers in Agfacolorfilmen, BILD UND TON, 7, 198–201, 228–232 (1954)
- [8] Wolfgang Brune: Die Technik des Farbfilmes vervollkommen, BILD UND TON, 6, 132–134 (1953)
- [9] Kurt Meyer: Die Technik des Farbfilmes vervollkommen, BILD UND TON, 6, 66–67 (1953)
- [10] Wolfgang Brune: Ein neues Agfacolor-Positiv-Material, BILD UND TON, 7, 355–358 (1954)
- [11] Kurt Meyer: Zur altersbedingten Veränderung der Farbenwerte von Farbenphotos, BILD UND TON, 8, 158–159 (1955)