

Chemie der photographischen Farbentwicklung*

Von J. EGGERS

AGFA AG, Leverkusen-Bayerwerk

Inhalt

- 1 Prinzip der farbenphotographischen Verfahren
- 2 Die oxydative Farbkupplung nach RUDOLF FISCHER
- 21 Entwicklersubstanzen
- 22 Kuppler
- 23 Bruttoreaktion
- 3 Mechanismus und Kinetik der oxydativen Farbkupplung
- 31 Untersuchungsmethoden
- 32 Untersuchungsergebnisse
- 321 Oxydation der Entwicklersubstanz
- 322 Kupplung
- 323 Farbstoffbildung
- 324 Nebenreaktionen
- 3241 Autokupplung
- 3242 Desaminierung
- 3243 Desaminierungsgleichgewicht
- 3244 Zerstörung des Chinonmonoimins
- 3245 Die Wirkung von Sulfid und anderen Entwicklerzusätzen
- 3246 Sonstige Nebenreaktionen
- 325 Anwendung der Untersuchungsergebnisse auf die Verhältnisse in der photographischen Schicht

1. Prinzip der farbenphotographischen Verfahren

Alle zurzeit praktisch ausgeübten farbenphotographischen Verfahren arbeiten nach dem Dreifarben-Prinzip. Dieses geht davon aus, daß ein Farbeindruck im menschlichen Auge aus der Übereinanderlagerung von drei Farbeempfindungen, z. B. Blau, Grün und Rot, gebildet wird. Auch das photographische Colormaterial enthält drei in verschiedenen Spektralgebieten, meistens für blaues, grünes und rotes Licht empfindliche Körper. Bei den hauptsächlich angewendeten Farbverfahren sind diese in drei übereinanderliegenden Schichten getrennt angeordnet. In diesem Falle muß man nach dem Prinzip der Restfarben, dem subtraktiven Farbverfahren, arbeiten, d. h. an den farbenentwickelten Stellen in der blauempfindlichen Schicht wird ein Gelbfarbstoff, in der grünempfindlichen Schicht ein Purpurfarbstoff und in der rot-empfindlichen Schicht ein Blaugrünfarbstoff erzeugt. Man erhält durch Kombination der Teilfarbbilder der einzelnen Schichten ein Farbnegativ in den Komplementärfarben des Originals. Durch Verwendung des Farbnegatives als Objekt in einem erneuten Belichtungsvorgang (Kopieren oder Vergrößern) und anschließender Farberzeugung gewinnt man dann ein Positiv des Originals. Im sogenannten Farbumkehrverfahren wird das Farbbild des Originals durch Entwicklung des Rest-

halogensilbers, welches nach einer vorangegangenen Schwarzweißentwicklung übriggeblieben ist und damit einem Positivbild entspricht, ohne Zwischennegativ erzeugt.

2. Die oxydative Farbkupplung nach Rudolf Fischer

Die Erzeugung von Farbstoffen in photographischen Schichten kann im Prinzip auf verschiedene Weise geschehen, z. B. bilden manche Entwicklersubstanzen farbige Oxydationsprodukte¹, oder man verwendet Leukoformen von Farbstoffen als Entwicklersubstanzen². Man erhält zwar bei diesen Verfahren an den belichteten Stellen einer photographischen Schicht farbige Bilder, aber drei Hindernisse stehen der Anwendung auf die Farbenphotographie, d. h. auf die farbtreue Wiedergabe von Objekten, in der Praxis entgegen³: a) die Unmöglichkeit der Erzeugung von verschiedenen Farbstoffen in einem Entwicklungsgang, b) die geringe Variationsmöglichkeit in der Farbnuance und c) die etwa gleiche Molekülgröße bei Leukoverbindung und Farbstoff, wodurch die entgegengesetzten Forderungen des leichten Eindringens des Entwicklers in die Schicht und der Diffusionsfestigkeit des Farbstoffes kaum erfüllt werden können.

Eine Möglichkeit der Farbstoffbildung in der photographischen Schicht aus zwei im allgemeinen farblosen Bestandteilen erkannte RUDOLF FISCHER^{4, 5} in der Kondensation der Oxydationsprodukte von *p*-Phenyldiaminen mit Kupplern, welche aktive Methylen- oder Methingruppen enthalten. Dabei bilden sich Indoanilin- oder Azomethinfarbstoffe, deren Synthese schon früher von KOECHLIN und WITT⁶ bzw. EHRLICH und SACHS⁷ entdeckt worden war. Das *p*-Phenyldiaminderivat dient als Entwicklersubstanz der photographischen Silberhalogenidschicht. Im Gegensatz zur Schwarzweiß-

* Nach einem Vortrag, gehalten am 6. Juli 1961 im Photographischen Kolloquium der ETH, Zürich.

¹ B. HOMOLKA, *Photogr. Korresp.* 44 (1907) 115.

² RUDOLF FISCHER, U. S. Pat. 1 102 028 (1914).

³ P. W. VITTUM und A. WEISSBERGER, *J. Photogr. Sci.* 2 (1954) 81.

⁴ RUDOLF FISCHER, DRP 253 335 (1912).

⁵ RUDOLF FISCHER und H. SIEGRIST, *Photogr. Korresp.* 51 (1914) 18.

⁶ H. KOECHLIN und O. N. WITT, DRP 15915 (1881).

⁷ P. EHRLICH und F. SACHS, *Chem. Ber.* 32 (1899) 2341; F. SACHS, *Chem. Ber.* 33 (1900) 959.

entwicklung ist bei der Farbenentwicklung, wie der Gesamtprozeß der Farbbildung in photographischen Colorschichten genannt wird, die Bildung des Silbers zwar eine notwendige, aber unerwünschte Begleiterscheinung, deren Folgen durch einen besonderen Arbeitsgang, das Bleichen, nachträglich beseitigt werden müssen. Es kommt vielmehr auf die Entstehung des kuppelungsfähigen Entwickleroxydationsproduktes an den belichteten Stellen und dessen Reaktion mit dem gleichzeitig vorhandenen Farbkuppler an.

Durch Verwendung verschiedener Farbkuppler in den einzelnen Schichten kann man mit einer einzigen Farbentwicklersubstanz gleichzeitig die verschiedenfarbigen Bilder der drei Schichten erzeugen, deren Kombination das Farbnegativ- bzw. -umkehrbild ergibt.

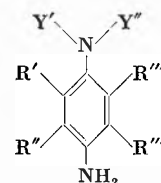
Der Unterschied zwischen den einzelnen nach diesem Prinzip arbeitenden Verfahren besteht in der verschiedenen Lösung der Forderung, die Farbkupplung in den drei Schichten so vor sich gehen zu lassen, daß keine gegenseitige Beeinflussung stattfindet.

Die zur Erzeugung der drei Farbbilder in den betreffenden Schichten verwendeten Kuppler können durch lange aliphatische Reste diffusionsfest gemacht werden. Diese Eigenschaft bleibt nach der Kupplung bei den Farbstoffen erhalten. Durch Einbau hydrophiler Gruppen wird eine gewisse Löslichkeit in wäßrigem Medium und damit eine feine Verteilung des Kupplers in der wäßrigen Phase der Gelatineschicht bei der Herstellung erreicht. Die Diffusionsfestigkeit des Kupplers und Farbstoffes kann auch durch Auflösen des nicht mit hydrophilen Gruppen versehenen Kupplers in wasserunlöslichen, hochsiedenden organischen Lösungsmitteln und Dispergieren der Lösungen in der wäßrigen Phase der Emulsionsschicht erreicht werden. Eine andere Möglichkeit ist in der selektiven Farbentwicklung jeder Schicht mit einem Gemisch des Farbentwicklers mit dem entsprechenden gelösten Kuppler gegeben. Die Kuppler dürfen keine zusätzliche hydrophile Gruppe besitzen, sondern sind allein durch die aktive Methylen- bzw. Methingruppe in der alkalischen Entwicklerlösung löslich. Nach der Kupplung ist diese Gruppe verschwunden, die Farbstoffe sind daher wasserunlöslich und in der wäßrigen Gelatinephase damit auch diffusionsfest.

21. Entwicklersubstanzen

In der Literatur werden eine große Anzahl von Farbentwicklersubstanzen beschrieben, welche zur oxydativen Farbkupplung nach RUDOLF FISCHER^{4,5} geeignet sind. Praktisch werden hauptsächlich *p*-Phenylendiaminderivate, welche auf die folgende Gerüstformel zurückgeführt werden können, verwendet⁸, wobei Y' und Y'' reine oder mit verschiedenen hydrophilen Gruppen versehene Alkylgruppen oder die Enden eines gesättigten Ringes u. a. m. sein können. R' bis R'''' bedeuten entweder H oder Alkylgruppen, welche wiederum mit ver-

schiedenen hydrophilen Gruppen substituiert sein können, oder auch aktive Substituenten wie NY'Y''.



Die Variation der Konstitution wurde nach drei Gesichtspunkten vorgenommen:

- Erhöhung der Aktivität als Entwicklersubstanz, d. h. der Entwicklungsgeschwindigkeit.
- Absorptionsverschiebung der mit herkömmlichen Kupplern gebildeten Farbstoffe in gewünschter Richtung.
- Erhöhung der Wasserlöslichkeit und damit Erniedrigung der Lipoidlöslichkeit in alkalischem Medium zur Verringerung der allergenen Eigenschaften dieser Körperklasse. Leider bedingen oft Verbesserungen in einer Richtung Verschlechterungen in einer anderen, so daß man zu Kompromissen gezwungen ist.

Die Erhöhung der Entwicklungsaktivität wird durch Einführung einer weiteren substituierten Aminogruppe⁹ oder einer Alkylgruppe¹⁰ oder Alkoxygruppe¹¹ in *ortho*-Stellung zur primären Aminogruppe oder anderer Elektronendonatorgruppen im Kern¹² erreicht. Eine starke Aktivitätszunahme ist aber auf diesem Wege auch in Zukunft nicht zu erwarten¹³.

Die Absorption wird bei Farbstoffen mit herkömmlichen Purpur- und Blaugrünkupplern durch Einführung von einem oder zwei Substituenten, z. B. CH₃-Gruppen, in *ortho*-Stellung zur primären Aminogruppe der Entwicklersubstanz verschoben¹⁴.

Die Herabsetzung der allergenen Wirkung des N-N-Diäthyl-*p*-phenylendiamins wird durch Einführung geeigneter hydrophiler Substituenten wie -OH, -SO₃R, -COOR, -SO₃⁻ oder -COO⁻ in den Kern oder in die Alkylgruppen der Aminogruppe erreicht. Die Schwierigkeit liegt in einer häufig mit dieser Substitution verbundenen Verringerung der Entwicklungsaktivität. Dies versucht man durch Verminderung der induktiven Wirkung der elektronenanziehenden hydrophilen Gruppen, z. B. durch Zwischenschaltung einer aliphatischen Kette mittlerer Länge abzuschwächen¹⁵. Lange Ketten vermindern die Diffusionsgeschwindigkeit und damit indirekt die Aktivität^{13,15}. Durch Veresterung der freien Säure wird die induktive Wirkung abgeschwächt, aber natürlich

⁹ U.S. Pat. 2652331 (1951).

¹⁰ A. WEISSBERGER, *Sci. Ind. Phot.* 23 A (1951) 238.

¹¹ F. Pat. 980533 (1951).

¹² R. L. BENT, J. C. DESSLOCH, F. C. DUENNEBIER, D. W. FASSETT, D. B. GLASS, T. H. JAMES, D. B. JULIAN, W. R. RUBY, J. M. SNELL, J. H. STERNER, J. R. THIRTLE, P. W. VITUM und A. WEISSBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3100.

¹³ P. W. VITUM und A. WEISSBERGER, *J. Photogr. Sci.* 6 (1958) 157.

¹⁴ D. Pat. 749866 (57b) (1943).

¹⁵ M. S. RAASCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2950.

⁸ P. MARTINELLI und L. DEL BO, *J. Prog. Fot.* 62 (1955) 266.

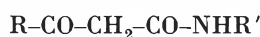
auch die Hydrophilie¹⁶. Die Einführung einer Hydroxy-Gruppe in die substituierte Aminogruppe vermindert die allergene Wirkung, gleichzeitig aber auch die Entwicklungsaktivität. Starke Verminderung der allergenen Wirkung bei nur geringer Abnahme der Aktivität wird durch Ersatz einer Äthylgruppe am Stickstoff durch die Gruppe $-\text{C}_2\text{H}_4\text{NHSO}_2\text{CH}_3$ ^{17, 18} oder durch Substitution am Stickstoff z. B. mit den Gruppen $-\text{C}_4\text{H}_9$ und $-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3$ ^{e 19} erzielt.

22. Kuppler

Während die Farbwirkstoffsubstanzen alle einer Verbindungsklasse angehören, werden als Kuppler Substanzen der unterschiedlichsten Konstitution verwendet. Man unterscheidet:

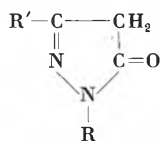
- a) offenkettige Methylenkuppler,
- b) zyklische Methylenkuppler,
- c) Methinkuppler,
- d) Kuppler mit anderen aktiven Gruppen.

Zur Gruppe a mit der allgemeinen Formel $R'-CH_2-R''$ gehören die zu Gelbfarbstoffen kuppelnden Substanzen, welche durch die allgemeine Formel



wiedergegeben werden können. Die meistens zur Aktivierung der Methylengruppe benutzten Carbonylgruppen können z. B. auch durch Vinylgruppen oder Cyangruppen oder heterozyklische Ringe ersetzt werden. Auch die zu Purpurfarbstoffen kuppelnden Cyanacetyl-Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R-CO-CH_2-CN$ sind offenkettige Methylenverbindungen.

Die Gruppe *b* wird in der Hauptsache durch die zu Purpurfarbstoffen kuppelnden Pyrazolone der folgenden Formel ausgefüllt:



wobei R im allgemeinen ein aromatischer, aber auch ein heterozyklischer Rest, R' ein aliphatischer Rest, aber auch eine -NH-COR-Gruppe²⁰ sein kann. Auch die Purpurkuppler der Gruppe der Pyrazolobenzimidazole²¹ besitzen eine zyklische Methylengruppe.

Die Gruppe c stellt im wesentlichen die Blaugrünkuppler, als Grundkörper dient das Phenol oder α -Naphthol. Einen Methinkuppler kann man auch als zyklischen Methylenkuppler auffassen, wenn von der in geringem Maße vorhandenen tautomeren Ketoform ausgegangen wird.

¹⁶ U.S.Pat. 2 603 659 (1950).

¹⁷ U.S.Pat. 2 449 919 (1948).

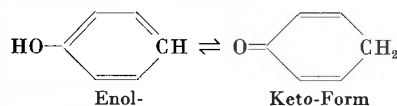
¹⁸ F.Pat. 980375 (1951).

¹⁹ DBP 965617 (1955).

²⁰ a) U.S.Pat. 2343703 (1944).

b) U.S.Pat. 2829975 (1956).

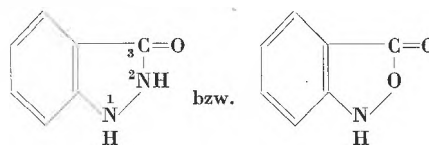
²¹ DAS. 1070030 (1958).



Im allgemeinen findet die Kupplung in p -Stellung zur HO-Gruppe statt.

Bei allen Kupplerarten tritt die Kupplung auch dann ein, wenn bestimmte eliminierbare Gruppen am Kohlenstoff der Methylen- bzw. Methingruppe substituiert sind. Als eliminierbare Substituenten werden beschrieben: Halogen, Acyl, Vinyl, Carboxyl, Sulfonsäure, S- oder S-S-. Besondere Bedeutung hat diese Art Kuppler, welche nach einem etwas anderen Mechanismus reagieren (s. Abschnitt 323), wenn farbige eliminierbare Substituenten wie die Azogruppe²² verwendet werden. Man ist dadurch in der Lage, störende Nebenabsorptionen von Colorfarbstoffen im Bild zu unterdrücken.

In der Gruppe d sind die in letzter Zeit zu Bedeutung gekommenen Indazolon-^{23,24} und Benzisoxazolon-²⁵ Kuppler zu nennen.



Sie besitzen keine aktive Methyl- oder Methingruppe. Während bei in 2-Stellung unsubstituierten Indazolokupplern die Kupplung ohne Ringspaltung unter Bildung von Purpurfarbstoffen erfolgt²³, tritt bei den in 2-Stellung substituierten Indazolonen²⁴ bei der Kupplung bzw. Farbstoffbildung Ringspaltung zwischen 1- und 2-Stellung ein, die Absorption der Farbstoffe ist wesentlich kurzwelliger.

23. Bruttoreaktion

Wichtige Hinweise für den Mechanismus der Reaktion erhielt man einmal aus dem Vergleich der Ausgangs- und Endprodukte, zum anderen aus den feststellbaren Umsätzen. Zur Bildung von 1 Mol Farbstoff werden 1 Mol Entwicklersubstanz und 1 Mol Farbkuppler benötigt. Die Zahl der Äquivalente Oxydationsmittel (also in der photographischen Schicht das Silberhalogenid) beträgt im allgemeinen 4²⁶⁻³⁰. Nur bei den Kupplern, welche nicht Wasserstoff, sondern andere eliminierbare Substituenten an der Kupplungsstelle besitzen, werden nur zwei Äquivalente Oxydationsmittel benötigt^{26, 27, 31}.

²² U.S.Pat. 2453661 (1948), 2455169 (1948), 2455170 (1948).

²³ J. JENNEN, III. Congrès National des Sciences, Brüssel 1950.

²⁴ U.S.Pat. 2881 167 (1956).

25 E.Pat. 778 089 (1954).

²⁶ A. E. PORAI-KOSHITZ, *Ber. Akad. Wiss. URSS* 1945, Nr. 3, 261.

²⁷ F. E. FLANNERY und R. B. COLLINS, *Photogr. J.* 86B (1946) 86.

²⁸ A. N. JORDANSKI und G. I. ARBUSOW, *J. angew. Chem.* 24 (1951) 337 (russ.).

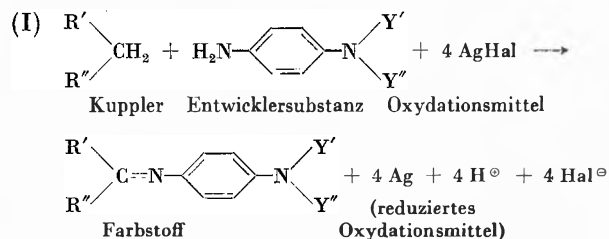
²⁹ K. OKUZAWA und H. SHIMIZU, *J. Photogr. Soc. (Japan)* 13 (1951) 112.

³⁰ Siehe auch W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 50 I (1955) 78.

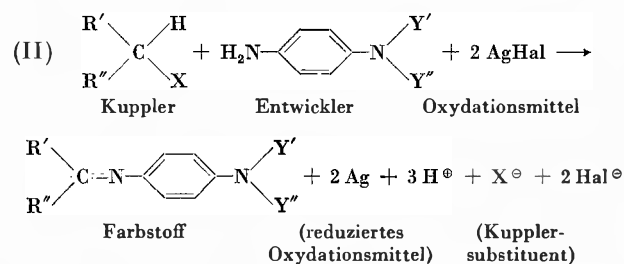
³¹ J. B. WILENSKI und BONGARD, *J. angew. Chem.* 26 (1953) 89 (russ.).

Die Bruttogleichung der Farbentwicklungsreaktion in der photographischen Schicht ergibt sich dann allgemein wie folgt:

Kuppler ohne Substituent (Ku I):



Kuppler mit Substituent X (Ku II):



(Die Kupplerformel gilt auch für phenolische Kuppler, wenn diese nicht in der Enol-, sondern in der Keto-Grenzstruktur geschrieben werden.)

3. Mechanismus und Kinetik der oxydativen Farbkupplung

Die Notwendigkeit der Anwesenheit von drei Substanzen bei der Reaktion sowie die Reduktion von mehreren Äquivalenten Silberhalogenid zur Bildung eines Farbstoffmoleküls deutet darauf hin, daß der Prozeß nicht in einem Schritt vor sich geht.

3.1. Untersuchungsmethoden

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus und der Kinetik der Teilprozesse wurden verschiedene Methoden angewendet, deren Ergebnisse später diskutiert werden sollen.

Mikroskopische Untersuchungen der photographischen Schicht während der Farbentwicklung^{32, 33} sollten den Ort der Silber- und Farbstoffbildung, die Diffusion von Kuppler und Farbstoff in der Schicht und ähnliche Probleme prüfen, aus deren Ergebnissen zum Teil auch Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden konnten.

Die Erforschung eines Reaktionsmechanismus in dem heterogenen System der photographischen Schicht ist wegen der schwierigen Konzentrationsbestimmung der Reaktionspartner im inhomogenen Medium und wegen der Überlagerung der Reaktionskinetik durch vor- und

nachgelagerte Diffusionsprozesse sehr erschwert. Bei den Untersuchungen der letzten Jahre, welche maßgebend zur Erforschung des Prozesses beigetragen haben, wurden daher Modellversuche mit anderen Oxydationsmitteln anstelle des Silberhalogenids, wie Persulfat und Ferricyanid, und wasserlöslichen Kupplern in homogener wäßriger Lösung ausgeführt und daran die Kinetik der Teilprozesse studiert.

TONG³⁴⁻⁴⁰ verwendete zum kinetischen Studium der Kupplungs- und Nebenreaktionen im allgemeinen Kaliumferricyanid als Oxydationsmittel, da man hierbei den Vorteil einer schnellen Oxydationsreaktion hat, so daß man die Folgeprozesse gesondert verfolgen kann. HÜNIG und DAUM⁴¹ und HÜNIG und RICHTERS⁴² verwendeten zum Teil Ferricyanid, zum Teil nahmen sie die Oxydationsreaktion durch präparative Herstellung des Semichinondiimins (Wurstersches Rot) und des Chinondiimins vorweg. Auch EGGERS und FRIESER⁴³ verwendeten präparativ hergestelltes Wurstersches Rot, EGGERS nahm zum Teil Kaliumpersulfat^{44, 45}, zum Teil Kaliumferricyanid⁴⁶.

Zur Charakterisierung und Konzentrationsbestimmung der Oxydations- und Nebenprodukte wurden folgende Methoden verwendet:

- Lichtabsorption im Sichtbaren und UV (TONG^{37, 40}, EGGERS^{44, 45, 47, 48}),
- paramagnetische Elektronenresonanz (EGGERS^{46, 47, 48}),
- Redoxpotentialmessungen (EGGERS⁴⁶⁻⁴⁸),
- schnelle quantitativ verlaufende Farbkupplung, Messung der Lichtabsorption des Farbstoffes (TONG³⁴, EGGERS⁴⁰),
- Farbkupplung in der Fließapparatur, Messung der Lichtabsorption des Farbstoffes (TONG^{35-37, 40}).

Die Farbkupplung und Farbstoffbildung wurden im allgemeinen durch Lichtabsorptionsmessungen im Sichtbaren und UV, eventuell unter Zuhilfenahme einer Fließapparatur, verfolgt (TONG³⁵⁻³⁹, HÜNIG und DAUM⁴¹, HÜNIG und RICHTERS⁴², EGGERS und FRIESER⁴³, EGGERS^{44, 46-48}).

³⁴ L. K. J. TONG, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 1090.

³⁵ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5827.

³⁶ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 583.

³⁷ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 592.

³⁸ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4305.

³⁹ L. K. J. TONG, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4310.

⁴⁰ L. K. J. TONG und M. C. GLESMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1988.

⁴¹ S. HÜNIG und W. DAUM, *Ann. Chem.* 295 (1955) 131.

⁴² S. HÜNIG und P. RICHTERS, *Liebigs Ann. Chem.* 612 (1958) 272.

⁴³ J. EGGERS und H. FRIESER, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 372.

⁴⁴ J. EGGERS, *Z. Elektrochem.* 60 (1956) 987.

⁴⁵ J. EGGERS, *Z. Elektrochem.* 61 (1957) 1210.

⁴⁶ J. EGGERS, *Agfa Mitt.* III, im Druck.

⁴⁷ J. EGGERS, *Z. Elektrochem.* 63 (1959) 1011.

⁴⁸ J. EGGERS, Jubiläums-Festschrift 100 Jahre Photographische Gesellschaft, Wien 1961, Verlag O. Helwich, Wien/Darmstadt, S. 40.

³² A. V. BROMBERG und J. B. WILENSKI, *J. angew. Chem.* 22 (1948) 128 (russ.).

³³ C. F. A. WHITE, U.S. Pat. 2350280 (1944).

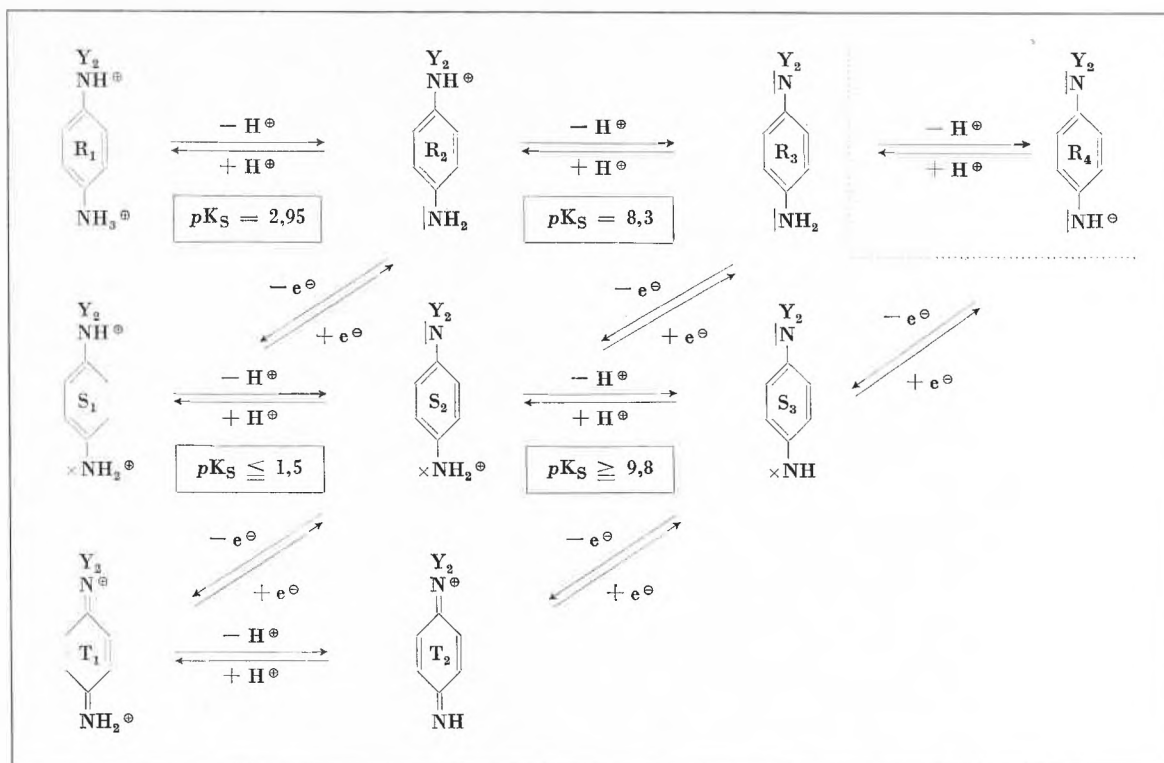


Abb. 1. Theoretisch mögliche Ionenformen des N,N-disubstituierten p-Phenylendiamins (R), des Semichinons (S) und des Chinon-diimins (T). Die gemessenen bzw. bekannten pK-Werte der Kationsäuren (pK_S) beziehen sich auf Y = C₂H₅ und gelten für 20°C

32. Untersuchungsergebnisse

Die Versuche in der photographischen Schicht hatten gezeigt, daß der Reaktionsort der Entwickleroxydation (Oberfläche des Silberhalogenidkorns) und der Ort der Farbkupplung und Farbstoffbildung mit diffusionsfesten bzw. in der wäßrigen Phase unlöslichen und daher unbeweglichen Kupplern bei Ausschluß von physikalischer Entwicklung beträchtlich voneinander entfernt sein können^{32, 33}. Das Zwischenprodukt, das von der Stelle der Oxydationsreaktion der Entwicklersubstanz bis zum Ort der Farbkupplung diffundiert, konnte nach diesen Befunden nur ein Oxydationsprodukt oder eine daraus in einer Sekundärreaktion gebildete Substanz sein.

Die Untersuchungen der letzten Jahre über den Mechanismus der Reaktion lassen klar erkennen, daß die Gesamtreaktion in den folgenden Schritten verläuft: Oxydation der Entwicklersubstanz, Kupplung und Farbstoffbildung.

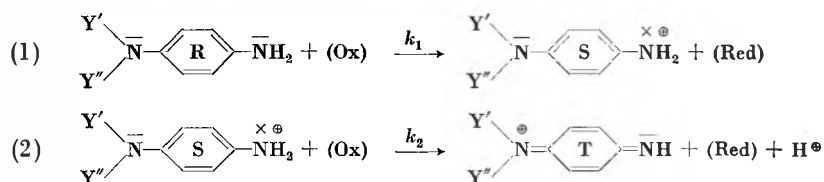
32.1. Oxydation der Entwicklersubstanz

Um zu erforschen, welche Produkte als Reaktionspartner für die Kupplung in Frage kommen, war es zweckmäßig, die Oxydation der p-Phenylendiaminderivate näher zu betrachten.

Über die Oxydationsprodukte von p-Phenylendiaminderivaten liegen grundlegende Untersuchungen von

MICHAELIS⁴⁹⁻⁵¹ vor. Das p-Phenylendiamin (R)* geht bei der Oxydation über das Semichinondiimin (S)* in das Chinondiimin (T)* über, wobei die Substituenten am Stickstoff erhalten bleiben. Abb. 1 gibt einen Überblick über die bei verschiedenen pH-Werten auftretenden Ionenformen von R, S und T und die theoretisch möglichen Wege der Oxydationsreaktion (Elektronenabspaltung). Die pK-Werte sind die pH-Werte, bei denen zwei sich durch ein Proton unterscheidende Ionenformen in gleicher Konzentration vorliegen (~ je 50%).

Die folgenden Gleichungen geben ein Bild vom Verlauf der Oxydation des p-Phenylendiaminderivates in wäßriger Lösung, welches auch mit gewissen Einschränkungen auf die Entwicklung in der photographischen Schicht zu übertragen ist.



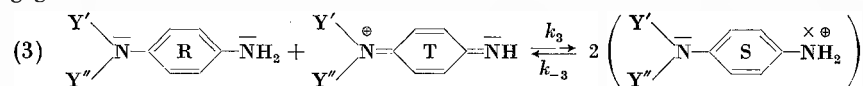
* Es werden die von MICHAELIS eingeführten Bezeichnungen benutzt.

⁴⁹ L. MICHAELIS, M. P. SCHUBERT und S. GRANICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1939) 1981.

⁵⁰ L. MICHAELIS und S. GRANICK, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 1747.

⁵¹ L. MICHAELIS, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 40 (1940) 39.

(Ox)=1 Oxydationsäquivalent, (Red)=1 reduziertes Oxydationsäquivalent. Die Konzentration des Semichinondiimins (S) ist durch das folgende Gleichgewicht gegeben:



Außerdem wird noch ein Dimeres (D) beobachtet⁵⁰



Durch Verfolgung der Lichtabsorption im Sichtbaren und UV konnte EGGERS^{44, 45} die Kinetik der Oxydation von N,N-Diäthyl-*p*-phenyldiamin mit Persulfat in schwach saurer und schwach alkalischer wäßriger Lösung verfolgen. Abb. 2 zeigt als Beispiel die bei pH 7,5 erhaltenen Ergebnisse. Man sieht, daß nach einer anfänglichen Reaktionshemmung das Semichinondiimin und das Chinondiimin entstehen. Über die Bildung des Nebenproduktes V wird in Abschnitt 3242 berichtet.

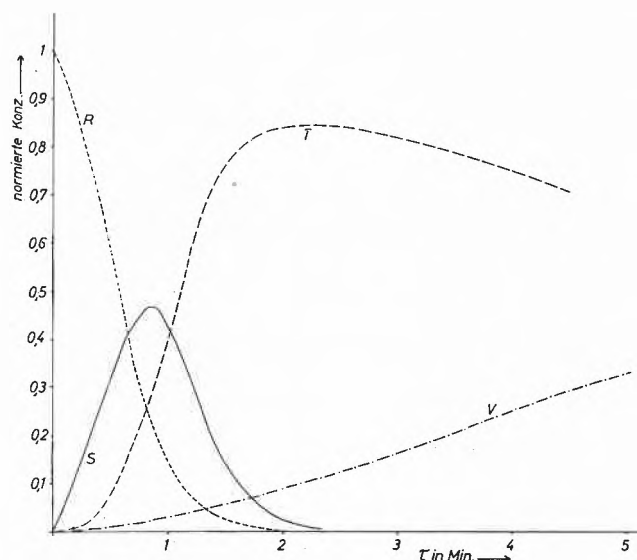
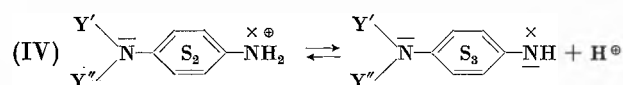


Abb. 2. Aus Lichtabsorptionsmessungen ermittelte zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen der bei der Oxydation von *p*-Amino-N,N-diäthylanilin auftretenden Produkte. pH 7,6 (normiert auf $R_0 = 1$)

In stärker alkalischer Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht (3) weitgehend zugunsten der Disproportionierung; dadurch wird bei pH-Werten über 10 die Semichinonkonzentration (S) sehr klein³. Dies wird auf die geringere Stabilität des durch Protonendissoziation des Semichinondiiminions (S_2) entstehende Semichinondiimin (S_3) zurückgeführt^{3, 44} (s. auch Abb. 1).

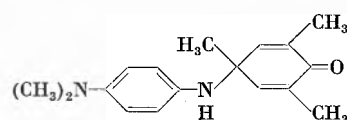


Wegen der äußerst geringen Konzentration von S im stärker alkalischen Gebiet kann für die Kinetik der praktischen Farbentwicklung Gleichung (2) und (3) vernachlässigt werden. Für die Oxydation von R zu T ist

dann Gleichung (1) geschwindigkeitsbestimmend. Die Kinetik des Oxydationsprozesses ist erheblich anders als bei pH 7,5. Es wurde gefunden, daß der Logarithmus der Entwicklungsgeschwindigkeit etwa proportional dem Halbstufenpotential bei verschiedenen *p*-Phenyldiaminderivaten geht¹².

322. Kupplung

Aus den Umsätzen der Bruttoreaktion (s. Abschnitt 23) konnte man ableiten, daß auch Kupplung und Farbstoffbildung nicht in einem Schritt vor sich gehen können. HÜNIG und DAUM⁴¹ konnten erstmalig die Zwischenstufe fassen, und zwar wird bei 2,4,6-Trialkylphenolen als Kuppler die Methylgruppe in 4-Stellung nicht eliminiert, sondern es bildet sich ein Chinamin



dessen Konstitution durch Isolierung des quaternären Ammoniumsalzes sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Bei an der Kupplungsstelle unsubstituierten Kupplern konnte man bisher die Zwischenstufe während der Reaktion nicht fassen. Da aber bei der Farbstoffbildung nach dem Bruttoumsatz zwei weitere Oxydationsäquivalente verbraucht werden, lag es nahe, die Reaktion durch Reduktion der Farbstoffe bis zu der Zwischenstufe zurückzuführen und die dabei gebildete Leukoverbindung als Zwischenprodukt zu betrachten³.

Um über den Kupplungsmechanismus etwas aussagen zu können, muß man wissen, welches der Entwickleroxydationsprodukte die Kupplung ausführt. Früher wurde von verschiedener Seite^{12, 52} vermutet, daß das Semichinondiimin S mit dem Kuppler-Radikal reagiert. Heute ist durch mehrere Modellversuche für das schwach saure und schwach alkalische Gebiet von EGGERS und FRIESER^{43, 44} sowie von TONG³⁷ und für den stark alkalischen Bereich von TONG³⁶ gesichert, daß das Chinondiimin T, zumindest in weit überwiegender Maße, die Kupplung ausführt.

Diese Versuche haben für die Gültigkeit ihres Ergebnisses eine Voraussetzung, nämlich daß die Geschwindigkeit der Farbstoffbildung aus der Zwischenstufe viel schneller verläuft als die Kupplung, denn sie benutzen die Farbstoffbildung zur Messung der Kupplungsgeschwindigkeit. Aus anderen Versuchen, über die weiter unten berichtet wird (Abschnitt 323), erscheint diese Voraussetzung aber experimentell erhärtet.

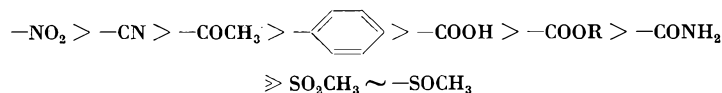
Untersuchungen von TONG³⁵ über den Salzeffekt bei der Nebenreaktion der Desaminierung (s. Abschnitt 3242) führen indirekt zu dem Schluß¹³, daß das kupplende Entwickleroxydationsprodukt das einfach positiv

⁵² S. HÜNIG, *Angew. Chem.* 66 (1954) 333.

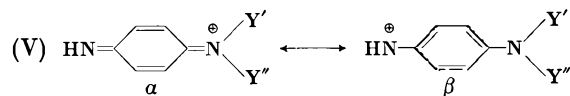
geladene Chinondiimoniumion ist (vergleiche Gleichung V).

HÜNIG und DAUM⁴¹ sowie TONG³⁶ konnten aus der pH-Abhängigkeit der Farbbildungsgeschwindigkeit ableiten, daß überwiegend das Kuppleranion, welches sich durch Protonenabspaltung an der aktiven Methylengruppe bildet, mit dem Entwickleroxydationsprodukt kuppelt.

Nach HÜNIG⁵³ wirken die Substituenten R' und R'' der aktiven Methylengruppe des Kupplers additiv; es ergibt sich folgende Wirkungsreihe:



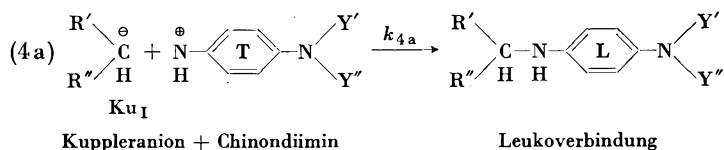
VITTUM und WEISSBERGER³ versuchen die Kupplungsreaktion durch elektrostatische Anziehung zwischen der negativen Ladung am Kohlenstoff des Kuppleranions und der positiven Ladung am unsubstituierten Stickstoff, welche bei benzoider Schreibweise (β) des Chinondiimins auftritt, zu erklären (s. Gleichung V).



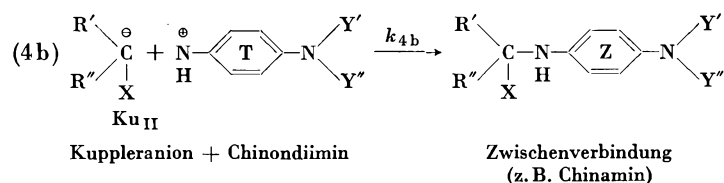
(Mesomeriegleichgewicht des Chinondiimins, α = chinonide, β = benzoide Grenzform.)

Die Kupplungsreaktion könnte auch auf die Tendenz des einsamen Elektronenpaares am aktiven Kohlenstoff des Kuppleranions zur Einfügung in die Elektronenlücke am Stickstoff der benzoiden Form (β) des Chinondiimins zurückzuführen sein.

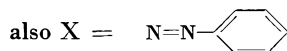
Nach diesen Befunden läßt sich die Kupplungsreaktion bei Kupplern ohne Substituent an der Kupplungsstelle wie folgt formulieren:



Bei Kupplern mit Substituenten X an der Kupplungsstelle (Ku II) folgt analog:



Bei der Kupplung von Arylazoderivaten,

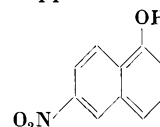


nimmt man allerdings auf Grund von systematischen Substitutionsversuchen einen Austausch der Arylazo-

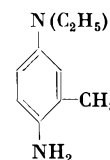
gruppe durch den Entwicklerrest unter Bildung der Leukoverbindung und des Diazoniumions an^{3, 54}. Dieses wirkt als Oxydationsmittel auf die Leukoverbindung unter Bildung von Benzol, Stickstoff und Farbstoff ein. Es kann aber auch ein weiteres Entwicklermolekül R zum Chinondiimin T oxydieren^{3, 54}.

Die Größe der Kupplungsgeschwindigkeitskonstante k_4 hängt von den Konstitutionen des Kupplers und der Entwicklersubstanz ab.

Im allgemeinen ergeben sich sehr hohe Werte. So werden bei dem langsamen Kuppler



und der Entwicklersubstanz

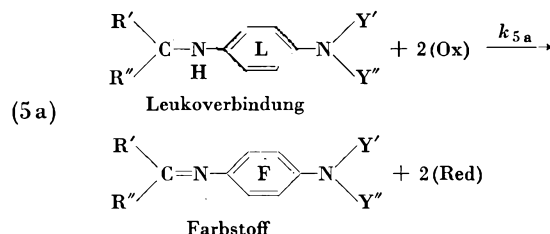


schon Werte von $8 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$ ³⁶, bei anderen Kombinationen werden k_4 -Werte bis $10^9 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$ gefunden³⁶.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist im allgemeinen bei Substanzen mit negativerem Halbstufenpotential größer. Das Halbstufenpotential wird durch elektronenliefernde Substituenten in *ortho*-Stellung zur primären Aminogruppe herabgesetzt und damit die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht. Nach HÜNIG und RICHTERS⁴² gilt für die Kupplungsgeschwindigkeit das entgegengesetzte Kriterium, je negativer das Halbstufenpotential ist, um so unbeständiger ist das Chinondiimin und um so geringer ist die Kupplungsaktivität.

323. Farbstoffbildung

Wie schon erwähnt, erfolgt die Farbstoffbildung bei Kupplern ohne Substituent aus der Leukoverbindung L durch Verbrauch von zwei weiteren Oxydationsäquivalenten. Man kann die Reaktion wie folgt formulieren:

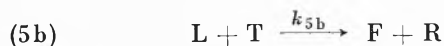


Wie Modellversuche an präparativ hergestellter Leukoverbindung gezeigt haben⁴⁴, wirkt das Chinondiimin T besonders schnell als Oxydationsmittel, wobei das *p*-Phenylendiaminderivat R zurückgebildet wird. Da das hierbei verbrauchte Chinondiimin T vorher mittels

⁵³ S. HÜNIG, Referatenband des Internationalen Kongresses für angewandte und organische Chemie, Zürich 1955, Vortrag 81.

⁵⁴ P. W. VITTUM, G. W. SAWDEY, R. A. HERDLE und M. K. SCHOLL, J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950) 1553.

zweier Oxydationsäquivalente gebildet wurde, ändert sich an der Gesamtzahl von vier Oxydationsäquivalenten bei Annahme von T als Oxydationsmittel nichts. Da in der photographischen Schicht, wie berichtet (Abschnitt 32), das Oxydationsmittel Silberhalogenid relativ weit von der Kupplungsstelle entfernt sein kann, scheint auch dort das Chinondiimin T die Oxydation der Leukoverbindung auszuführen.

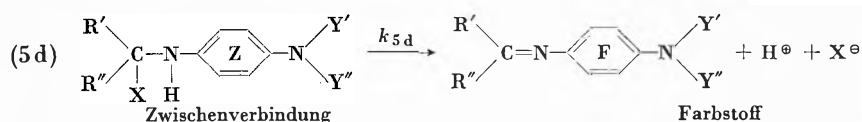


Da auch das später diskutierte Chinonmonoimin V (siehe Abschnitt 3242) als Oxydationsmittel wirkt, wäre auch analog zu Reaktion (5b) die folgende Reaktion (5c) denkbar



Der Verbrauch an Oxydationsmittel oder Chinondiimin T oder Chinonmonoimin V beeinflusst natürlich die Gesamtkinetik, da diese Substanzen der Oxydations- bzw. Kupplungsreaktion entzogen werden.

Die Zwischenverbindung Z reagiert, wenn die Konstitution des Kupplers sich nur durch den Substituent X unterscheidet, zum gleichen Farbstoff wie die entsprechende Leukoverbindung L.



Sowohl die Oxydation der Leukoverbindung L als auch die Überführung der Zwischenverbindung Z in den Farbstoff F erfolgt noch schneller als die Kupplungsreaktion³⁶. Wenn die Geschwindigkeiten der Kupplung und der Farbstoffbildung in derselben Größenordnung wären, müßte eine Anhäufung von Leukoverbindung bzw. Zwischenverbindung stattfinden, und die Farbbildung müßte eine Induktionsperiode zeigen. Die experimentell gefundene Abwesenheit einer Induktionsperiode kann so gedeutet werden, daß entweder die Kupplung sehr viel schneller ist als die Farbstoffbildung, oder umgekehrt. Wenn aber die Kupplung schneller als die Farbbildung wäre, müßte die geschwindigkeitsbestimmende Farbbildung unabhängig von der Konzentration des im Überschuß vorhandenen Kupplungspartners sein, was im Widerspruch zu den Meßergebnissen steht³⁶.

Man hat auch bisher niemals eine intermediäre Anreicherung an Leukoverbindung oder Zwischenverbindung beobachten können. HÜNIG und DAUM⁴¹ führen als Beweis für eine Abspaltung des Substituenten X als Ion X^- die Reihenfolge der Farbbildungsgeschwindigkeiten bei der Halogenreihe $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ an. Bei $\text{X} = \text{F}$ tritt die weitaus schnellste Farbbildung auf.

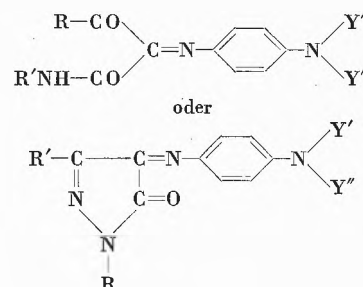
Da die Farbbildung viel schneller als die Kupplung erfolgt, braucht man bei der Gesamtkinetik die Farbbildungsgeschwindigkeit nicht zu berücksichtigen.

$$\text{Es gilt: (VI)} \quad \frac{\partial F}{\partial \tau} \approx \frac{\partial L}{\partial \tau} = k_{4a} \cdot T \cdot (\text{Ku}_I) \text{ bzw.}$$

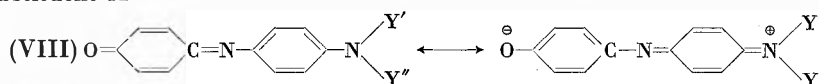
$$(VII) \quad \frac{\partial F}{\partial \tau} \approx \frac{\partial Z}{\partial \tau} = k_{4b} \cdot T \cdot (\text{Ku}_{II})$$

Die schon vorher erwähnte experimentelle Technik (Abschnitt 322), die Kupplungsreaktion mit der Farbbildung kinetisch zu verfolgen, ist daher zulässig.

Die Farbe der gebildeten Farbstoffe richtet sich nach der Konstitution der Kuppler, so bilden offenkettige und zyklische Methylenverbindungen Azomethinfarbstoffe, z. B.

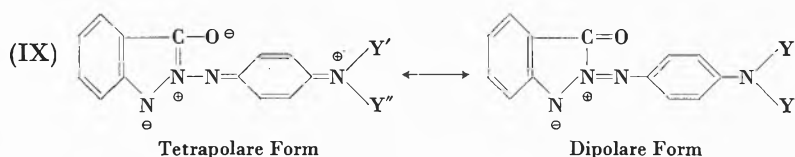


Methinkuppler bilden Indoanilinfarbstoffe, z. B.

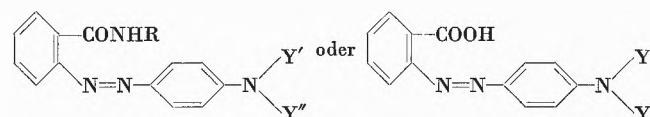


bei denen ein Mesomeriegleichgewicht zwischen einer unpolaren und einer Zwitterionenstruktur auftritt.

Die Indazolonekuppler bilden Farbstoffe mit mesoionischer Struktur^{23, 55},



die in 2-Stellung substituierten Indazolone und die Benzisoxazolone dagegen unter Ringspaltung Azofarbstoffe^{24, 25}, z. B.



324. Nebenreaktionen

Nebenreaktionen können im Prinzip durch Reaktion des Semichinondiimins S und des Chinondiimins T und der Leukoverbindung L bzw. der Zwischenverbindung Z mit sich selbst und mit anderen Bestandteilen der Reaktionslösung eintreten. Prinzipiell stören nur die Nebenreaktionen, deren Geschwindigkeiten etwa 10% der Hauptreaktion erreichen. Die Störung kann in einer Verminderung der Farbausbeute oder im Auftreten anders gefärbter Produkte bestehen. Um einen Überblick über den

⁵⁵ J. JENNEN, *Chim. & Ind.* 67 (1952) Nr. 2, 1.

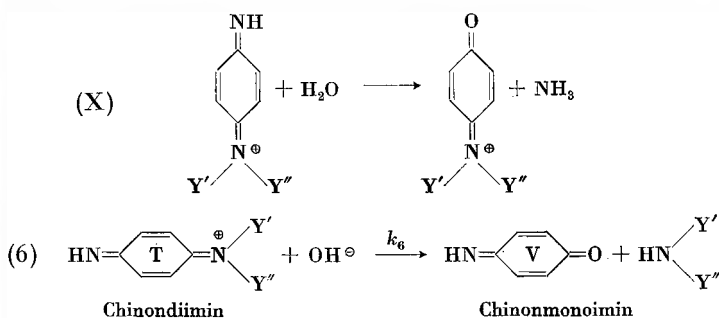
Mechanismus und die Kinetik dieser Reaktionen zu bekommen, wurde wieder auf Modellversuche in homogener wäßriger Lösung zurückgegriffen.

3241. Autokupplung

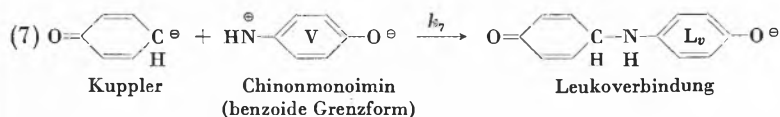
Das Semichinondiimin S tritt im Bereich der praktischen Farbentwicklung oberhalb pH 10 nur in sehr kleiner Konzentration intermediär auf, und zwar in Form des Neutralsmoleküls S_3 (s. Abb. 1). Nebenreaktionen desselben müßten außerordentlich hohe Geschwindigkeitskonstanten besitzen, um merklich in Erscheinung zu treten. Anders ist es im schwach alkalischen oder sauren Gebiet. Hier wirkt die sogenannte Autokupplung^{37, 56} besonders durch die Bildung eines violetten instabilen Farbstoffs störend. Nach Messungen von EGGERS⁵⁷ reagieren bei der Autokupplung sehr wahrscheinlich zwei Moleküle des Semichinondiimin-Ions (S_2) miteinander, allerdings kann die Möglichkeit der Reaktion von R mit T nicht ausgeschlossen werden. Die Autokupplung beeinflusst die Kinetik der praktischen Farbentwicklung nicht, da diese im alkalischen Gebiet stattfindet.

3242. Desaminierung

Nach eingehenden Untersuchungen von TONG³⁴ sowie von HÜNIG und DAUM⁴¹ verändert sich das Chinondiimin in wäßriger Lösung sehr leicht unter hydrolytischer Abspaltung der primären Aminogruppe im sauren pH-Gebiet³⁴ und der tertiären im alkalischen Gebiet^{34, 41}.

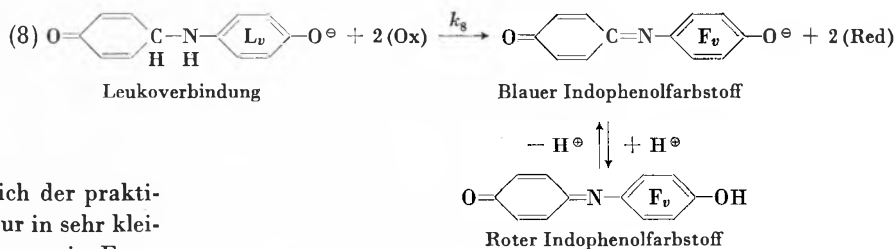


Die Kinetik der Reaktion (6) ist der Gegenstand zahlreicher Modellversuche gewesen, da sie im alkalischen pH-Bereich sehr schnell verläuft und die Farbbildung u. U. erheblich beeinflusst. Einmal kann man die Konzentrationsabnahme von T direkt mittels der UV-Absorption verfolgen^{44, 46, 47}, zum anderen bildet das Chinonmonoimin V mit Phenolen einen im neutralen pH-Bereich zum Indoanilinfarbstoff F unterschiedlich gefärbten Indophenolfarbstoff F_v , dessen Bildung wie folgt zu formulieren ist:



⁵⁶ J. EGGERS, *Photogr. Korresp.* 95 (1959) 131.

⁵⁷ J. EGGERS, unveröffentlichte Versuche.



Kuppelt man nun verschiedene Zeiten nach Oxydationsbeginn, so kann man, besonders wenn die Oxydation schnell gegenüber der Desaminierung verläuft (z. B. bei Verwendung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, die Abnahme des blauen Indoanilin- und die Zunahme des roten Indophenolfarbstoffs verfolgen^{34, 44, 46, 47}. Einen direkten Vergleich dieser Methoden zeigt Abb. 3.

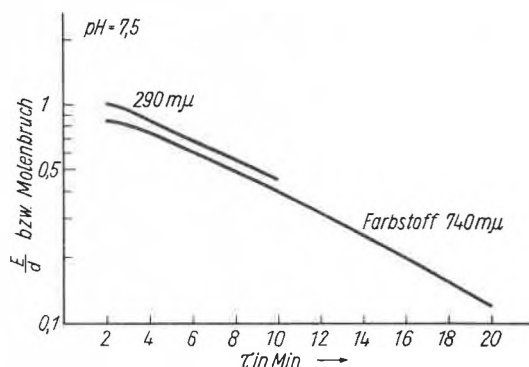
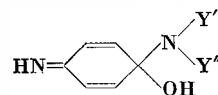


Abb. 3. Kinetik der Desaminierungsreaktion, bei pH 7,5 ermittelt: 1) aus der UV-Absorption von T (290 mμ); 2) aus der Absorption des Farbstoffs mit α -Naphthol bei Kupplung zu verschiedenen Zeiten nach der Oxydation (740 mμ)

Die Konzentrationsabnahme von T geht in einer Reaktion erster Ordnung vor sich, die Geschwindigkeitskonstante wächst näherungsweise proportional der OH^- -Ionenkonzentration³⁴. Nach neueren Untersuchungen von TONG⁴⁰ verläuft die Desaminierungsreaktion über ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht des Chinondiiminions T mit der folgenden Base:



Dies wird aus den Abweichungen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung von der Proportionalität zur OH^- -Ionenkonzentration bei mehreren Derivaten des *p*-Phenylendiamins abgeleitet.

In schwach alkalischer Lösung sind neben dem Chinondiimin T noch größere Mengen Semichinondiimin S vorhanden, dessen Konzentrationsabnahme mit Hilfe der Lichtabsorption oder der für Radikale spezifischen paramagnetischen Elektronenresonanzabsorption verfolgt werden kann^{46, 47}. Es stellt sich heraus, daß auch hier im alkalischen Gebiet eine Reaktion erster Ordnung beobachtet wird, nur ist die Konstante bei kleinen Konzentrationen von S

genau halb so groß wie die der Chinondiiminabnahme. Dies ist ein Beweis für die schnelle Einstellung des Semichinonbildungs- bzw. Disproportionierungsgleichgewichts (3) und dafür, daß die Desaminierungsreaktion von T im alkalischen Gebiet alle anderen Nebenreaktionen von S überdeckt.

Als weitere Methode zur Verfolgung der Desaminierungsreaktion ergab sich die Messung des Redoxpotentials einer Lösung mit anfangs gleichen Konzentrationen an R und T in Abhängigkeit von der Zeit^{46, 47}. Man kann leicht ableiten^{58, 46, 47}, daß die Abnahme von T in einer Reaktion erster Ordnung sich in einem linearen Abfall des Redoxpotentials bemerkbar machen muß. In der Tat sieht man in Abb. 4 (ausgezogene Kurven), daß diese Bedingung kurz nach dem Beginn der Desaminierungsreaktion erfüllt ist. Die Neigung der Geraden ist proportional der Geschwindigkeitskonstanten. Man erkennt, daß die Neigung mit dem pH-Wert zunimmt.

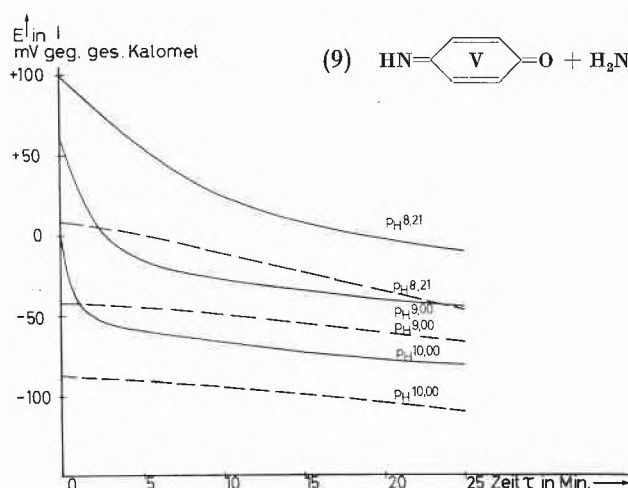


Abb. 4. Redoxpotential-Zeit-Kurven zur Untersuchung der Folgeprozesse nach der Oxydation durch äquimolare Mengen Ferricyanid. — *p*-Amino-N-diäthylanilin-Chinondiimin, --- *p*-Aminophenol-Chinonmonoimin, Anfangskonzentration 10^{-3} m

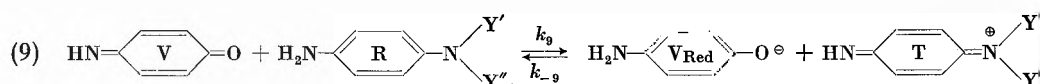
Daraus berechnete Geschwindigkeitskonstanten ergaben Werte, die näherungsweise mit den aus Lichtabsorptionsmessungen gewonnenen übereinstimmen. Rechnet man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung mittels Division durch die $\text{OH}^\ominus$ -Ionenkonzentration in die der bimolekularen Reaktion um, so ergeben sich Werte für k_6 , die zwischen 5 und $10 \cdot 10^3 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$ bei *p*-Amino-N-diäthylanilin liegen^{45, 34, 36}. TONG³⁶ konnte durch kinetische Messungen an einer Durchflußapparatur zeigen, daß sich in erster Näherung die Desaminierungs- und die Kupplungsgeschwindigkeit bei Variation der Konstitution des *p*-Phenylendiamins proportional ändern, obwohl im ersten Fall das disubstituierte

N-Atom, im zweiten das N-Atom der primären Aminogruppe angegriffen wird. Die Geschwindigkeitskonstante k_4 ist unabhängig von der Entwicklersubstanz je nach der Aktivität des Kupplers um den Faktor 10 bis 10^5 größer als die Geschwindigkeitskonstante der Desaminierung k_6 .

3243. Desaminierungsgleichgewicht

Die Redoxpotentialkurven (Abb. 4, ausgezogene Kurven) weichen nach kurzer Zeit von der Geradlinigkeit ab und gehen in eine andere, fast pH-unabhängige zeitkonstante Neigung über. Sie laufen nun parallel zum Redoxpotential-Zeit-Verlauf des Systems *p*-Aminophenol (V_{Red})-Chinonmonoimin (V) mit dem Anfangskonzentrationsverhältnis 1 : 1 (gestrichelte Kurven).

Dieses Verhalten ist zu erklären durch das schon von VITTMUM und WEISSBERGER¹³ vermutete Gleichgewicht (9)



Aus den Redoxpotentialmessungen konnte die Gleichgewichtskonstante $K_9 = \frac{k_9}{k_{-9}}$ zu $0,7 \cdot 10^{-4}$ bei pH 11,1 bestimmt werden^{46, 56}.

Durch die Existenz dieses Gleichgewichts wird erklärlich, warum man trotz der großen Geschwindigkeit der Desaminierungsreaktion^{3, 13} niemals mit Ausnahme bei sehr langsamen Methinkupplern die Bildung von Indophenolfarbstoffen beobachtet, sondern fast immer, auch im Falle eines durch große Diffusionswege nachweisbaren erheblichen Zeitabstandes zwischen Oxydation und Farbkupplung, nur Indoanilinfarbstoff gefunden wird.

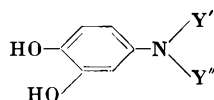
Die Kupplung zu den Indoanilinfarbstoffen erfolgt wesentlich schneller als die der Indophenolfarbstoffe, und durch das Gleichgewicht (9) wird solange Chinondiimin nachgeliefert, wie Chinonmonoimin und un-oxydierter Entwickler (*p*-Phenylendiamin) vorhanden ist. Die Desaminierung (6) stellt also in überwiegendem Maße keine direkt mit der Farbkupplung konkurrierende Nebenreaktion dar, da sie auf dem Umweg über das Gleichgewicht (9) zur Kupplung und Farbbildung führt. Die Reaktionen (7) und (8) können bei der Gesamtkinetik vernachlässigt werden, falls man nicht die speziellen langsam kuppelnden Methinkuppler vor sich hat.

3244. Zerstörung des Chinonmonoimins

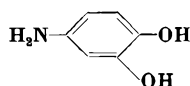
Abgesehen von dem sehr geringen Teil des Chinonmonoimins, der durch die Indophenolbildung der eigentlichen Farbstoffbildung bei Methinkupplern verlorengeht, wird noch ein anderer kleiner Teil auf andere Weise zerstört. Aus den Redoxpotentialmessungen des Systems Chinonmonoimin-*p*-Aminophenol in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 4, gestrichelte Kurven) war ein langsames

⁵⁸ L. MICHAELIS, *Oxydations-Reduktionspotentiale*, 17. Band der Monographien «Gesamtgebiete der Physiologie», Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1933.

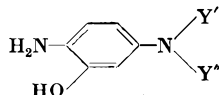
Absinken des Potentials zu negativeren Werten erkennbar. Dieses kann a) auf die Abnahme des Chinonmonoimins, b) auf die Zunahme des *p*-Aminophenols, c) auf die Bildung eines anderen reduzierenden Stoffes oder auf Kombinationen dieser Fälle zurückzuführen sein. Sicher tritt Fall a) auf und Fall b) bestimmt nicht, die Kombination von Fall a) und c) ist in Erwägung zu ziehen, zumal HÜNIG und RICHTERS⁴² in saurer Lösung die Entstehung eines Reduktionsmittels nachweisen konnten. Sie diskutieren die Bildung der folgenden Verbindung:



Vielleicht tritt im alkalischen Gebiet analog zur Hydroxyhydrochinonbildung aus Chinon^{59, 60} die Bildung der folgenden Verbindung auf:



Als eine weitere Nebenreaktion zur Farbkupplung ist auch an die Ringsubstitution direkt beim Chinondiimin unter Bildung von:



zu denken, was aus Analogie zur Sulfosäurebildung nicht so unwahrscheinlich erscheint (s. Abschnitt 3245). Auch eine weitere Desaminierung des Chinonmonoimins zum Chinon ist in Betracht zu ziehen.

Die Konzentrationsabnahme des Chinonmonoimins auf andere Weise als durch das Gleichgewicht (9) bedeutet auf jeden Fall eine Verminderung der Farbausbeute.

Formal kann man die Zerstörung des Chinonmonoimins wie folgt schreiben, wenn man, wie es aus den Redoxpotentialmessungen abzulesen ist, näherungsweise eine Reaktion erster Ordnung annimmt:

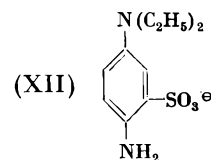
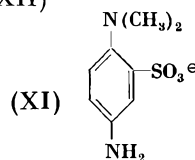


3245. Die Wirkung des Sulfits und anderer Entwicklerzusätze

Ohne Oxydationsschutz nimmt die Konzentration der Farentwicklersubstanz in alkalischer Lösung durch Oxydation schnell ab, besonders wenn eine gewisse Hemmung am Anfang überwunden ist. Die Kinetik der Autoxydation von *p*-Phenylendiaminderivaten wurde eingehend von LU VALLE, GLASS und WEISSBERGER⁶¹ studiert. Mit steigendem pH-Wert, besonders oberhalb

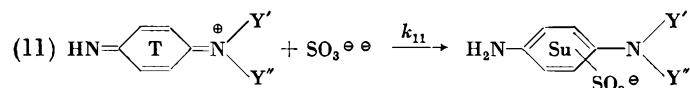
pH 10 nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit stark zu und wird durch das Entwickleroxydationsprodukt autokatalytisch beschleunigt. Als Folgeprodukte der Autoxydation werden dunkel gefärbte polymere Verbindungen beobachtet.

Das bei der Schwarzweißentwicklung so beliebte Antioxydationsmittel Sulfite ist bei Farentwicklern nur beschränkt anwendbar. Sulfite reagiert wie auch beim Hydrochinon^{62, 63} mit den Oxydationsprodukten der *p*-Phenylendiaminderivate unter Bildung von Entwicklersubstanzsulfonaten und hemmt dadurch die Autoxydation. Nach BAUER⁶⁴ entsteht bei der Oxydation von N,N-Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Sulfite das Sulfonat (XI), bei der Oxydation von N,N-Diäthyl-*p*-phenylendiamin in Gegenwart von Sulfite das Sulfonat (XII)



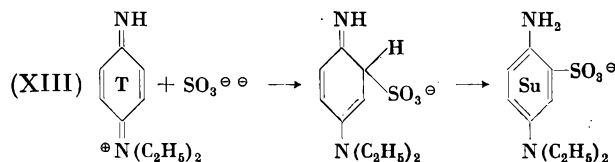
Für die unterschiedliche Substitution wird sterische Hinderung verantwortlich gemacht.

Das kupplungsfähige Farentwickleroxydationsprodukt, das Chinondiimin T, wird durch Sulfite abgefangen und geht für die Farentwicklung verloren (Gleichung 11), da das entstandene Sulfonat nicht mit Silberhalogenid unter den Bedingungen der praktischen Farentwicklung reagiert.



Nur im Beisein von stärkeren Oxydationsmitteln, wie Ferricyanid, kuppelt auch das Sulfonat zu dem entsprechenden Farbstoffsulfonat⁶⁵.

Die Bildung des Entwicklersubstanzsulfonates (Su) nach Gleichung (11) kann analog zu den Betrachtungen von HENN, TINKER und FIELDING⁶⁶ auf Grund der 1,3-Addition von Chinonen verstanden werden. Was ALLEN und BLATT⁶⁷ für das *p*-Benzochinon ableiten, gilt analog wohl auch für die Chinondiimine.



Die Stöchiometrie der Autoxydation der Farentwicklersubstanz ergibt, daß etwa ein weiteres Mol Sulfite in

⁶² J. PINNOW, *Z. Elektrochem.* 19 (1913).

⁶³ J. PINNOW, *Z. wiss. Photograph.* 27 (1930) 344.

⁶⁴ K. H. BAUER, *J. prakt. Chem.* 6 (1958) 65.

⁶⁵ K. MEYER und H. ULBRICHT, *Z. wiss. Photograph.* 45 (1950) 222.

⁶⁶ R. W. HENN, J. F. TINKER und H. L. FIELDING, *Photogr. Sci. Eng.* 4 (1960) 167.

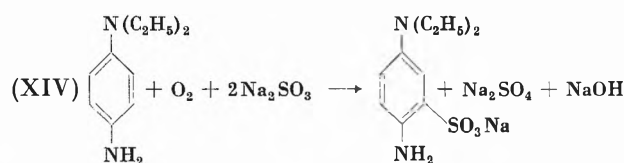
⁶⁷ C. F. H. ALLEN und A. H. BLATT in *Organic Chemistry*, H. GILMAN, Wiley & Sons, New York 1938, Kap. 6, S. 600.

⁵⁹ J. E. LU VALLE und G. M. GOLDBERG, *J. Photogr. Sci.* 6 (1958) 176.

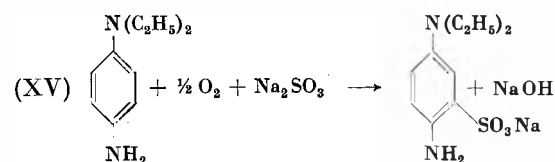
⁶⁰ J. E. LU VALLE, *Phot. Eng.* 5 (1954) 273.

⁶¹ J. E. LU VALLE, D. B. GLASS und A. WEISSBERGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2223.

Sulfat umgewandelt wird, und zwar wird hierfür das sekundär aus dem Sauerstoff gebildete Wasserstoffperoxyd verantwortlich gemacht^{68, 69}. Die Bruttoreaktion lautet somit:



Nach Gleichung (11) ist die Bildung des Entwickler-substanzsulfonates (Su) als unerwünschte Nebenreaktion zu betrachten, die Konzentration des Sulfits muß daher in Farbentwicklern niedrig gehalten werden, andererseits kann man mangels eines besseren Antioxydants nicht ganz darauf verzichten. Zur Unterstützung des Sulfits wird häufig Hydroxylamin als weiteres Antioxydant zugesetzt, da dieses farblose Oxydationsprodukte bildet und unter den Bedingungen der Farbentwicklung nicht als Entwicklersubstanz wirkt. MEYER, BRUNE und Mitarbeiter^{65, 69-82} haben ausführlich das Verhalten sulfithaltiger und hydroxylaminhaltiger Farbentwickler bei der Oxydation mit Luft und bei der Entwicklung ohne und mit Kuppler untersucht. Eine besondere Rolle spielt dabei die Vermeidung des unerwünschten Farbschleiers. Ein überraschendes Ergebnis war die zum Teil oxydationsfördernde Wirkung von als Antikalkmittel zugesetzter Äthylendiamintetraessigsäure, wobei das Verhältnis zwischen verbrauchtem Sulfid und Farbentwickler von 2 in Richtung auf 1 herabgesetzt wird⁷⁹.

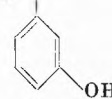
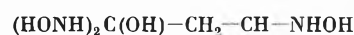


MADER⁶⁸ stellte fest, daß dieser Effekt nur bei Anwesenheit von Spuren von Eisen-III-Ionen beobachtet wird. Der Eisen-III-Komplex der Äthylendiamintetraessigsäure katalysiert die Reaktion von Wasserstoffperoxyd, wahrscheinlich auch die des Sauerstoffes, mit dem *p*-Phenylendiaminderivat.

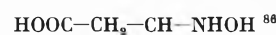
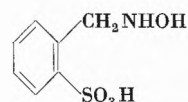
Nach MEYER⁸³ wirkt die Äthylendiamintetraessigsäure auch auf Hydroxylamin ein, wobei die Selbst-

zersetzung desselben unter Bildung von N₂ und NH₃ gefördert wird.

Als weitere Antioxydantien für Farbentwickler sollen neben Hydroxylamin Ascorbinsäure und Tetronsäure⁸⁴ und 1,3-Diamino-2-propanoltetraessigsäure⁸⁵ geeignet sein. Anstelle des Hydroxylamins werden stabilere Derivate desselben, wie



oder



oder



vorgeschlagen.

3246. Sonstige Nebenreaktionen

Im stärker alkalischen pH-Gebiet finden, besonders wenn die Kupplerkonzentration im Verhältnis zum kupplenden Entwickleroxydationsprodukt (Chinondiimin T) klein ist, Nebenreaktionen statt, die zum Teil zu farbigen Produkten führen. GERBAUX⁸⁷ konnte bei der präparativen Herstellung der Azomethinfarbstoffe aus Pyrazolonen und *p*-Amino-*N*-diäthylanilin als Nebenprodukte das *p,p'*-Diäthylaminoazobenzol und wahrscheinlich das 2,6-Diäthylaminophenazin finden. Auch bei der Autoxydation von alkalischen Farbentwicklern ohne Sulfidzusatz werden diese Produkte gebildet.

325. Anwendung der Untersuchungsergebnisse auf die Verhältnisse in der photographischen Schicht

Die Verhältnisse in der photographischen Schicht sollen anhand des Schemas der Abb. 5, in welchem alle im Bereich der praktischen Farbentwicklung bisher genauer bekannten Reaktionen zusammengestellt sind, diskutiert werden. Nach VITTUM und WEISSBERGER³ sollte man die Oxydationsreaktionen (1) und (2) in der photographischen Schicht als Gleichgewichtsreaktionen betrachten, da die Entwicklungsgeschwindigkeit durch Zugabe von Kuppler erhöht wird. Vielleicht handelt es sich aber auch nur um die Verhinderung der Abscheidung von festen entwicklungshemmenden Folgeprodukten an der Kornoberfläche durch die Farbkupplung, dann könnte man nicht von einem echten Gleichgewicht sprechen.

Im allgemeinen werden die Reaktionen (7) und (8), wie bereits dargelegt, vernachlässigt werden können.

⁶⁸ P. M. MADER, *Photogr. Sci. Eng.* 3 (1959) 173.

⁶⁹ K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 46 (1951) 135.

⁷⁰ K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 46 (1951) 169.

⁷¹ K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 46 (1951) 174.

⁷² K. MEYER und W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 129.

⁷³ W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 47 (1952) 137.

⁷⁴ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 1.

⁷⁵ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 6.

⁷⁶ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 145.

⁷⁷ W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 158.

⁷⁸ K. MEYER, *Z. wiss. Photogr.* 48 (1953) 232.

⁷⁹ K. MEYER und L. ROTH, *Z. wiss. Photogr.* 49 (1954) 10.

⁸⁰ K. MEYER und L. ROTH, *Z. wiss. Photogr.* 50 (1955) 57.

⁸¹ W. BRUNE, *Z. wiss. Photogr.* 50 (1955) 63.

⁸² W. BRUNE und U. KRONACHER, *Z. wiss. Photogr.* 50 (1955) 78.

⁸³ K. MEYER, *Bild u. Ton* 7 (1954) 69.

⁸⁴ DAS 1057875 (1958).

⁸⁵ U.S. Pat. 2875049 (1956).

⁸⁶ DP, Anm. G 19898 (57 b) (1956).

⁸⁷ R. GERBAUX, *Bull. Soc. Chim. Belge* 58 (1949) 498.

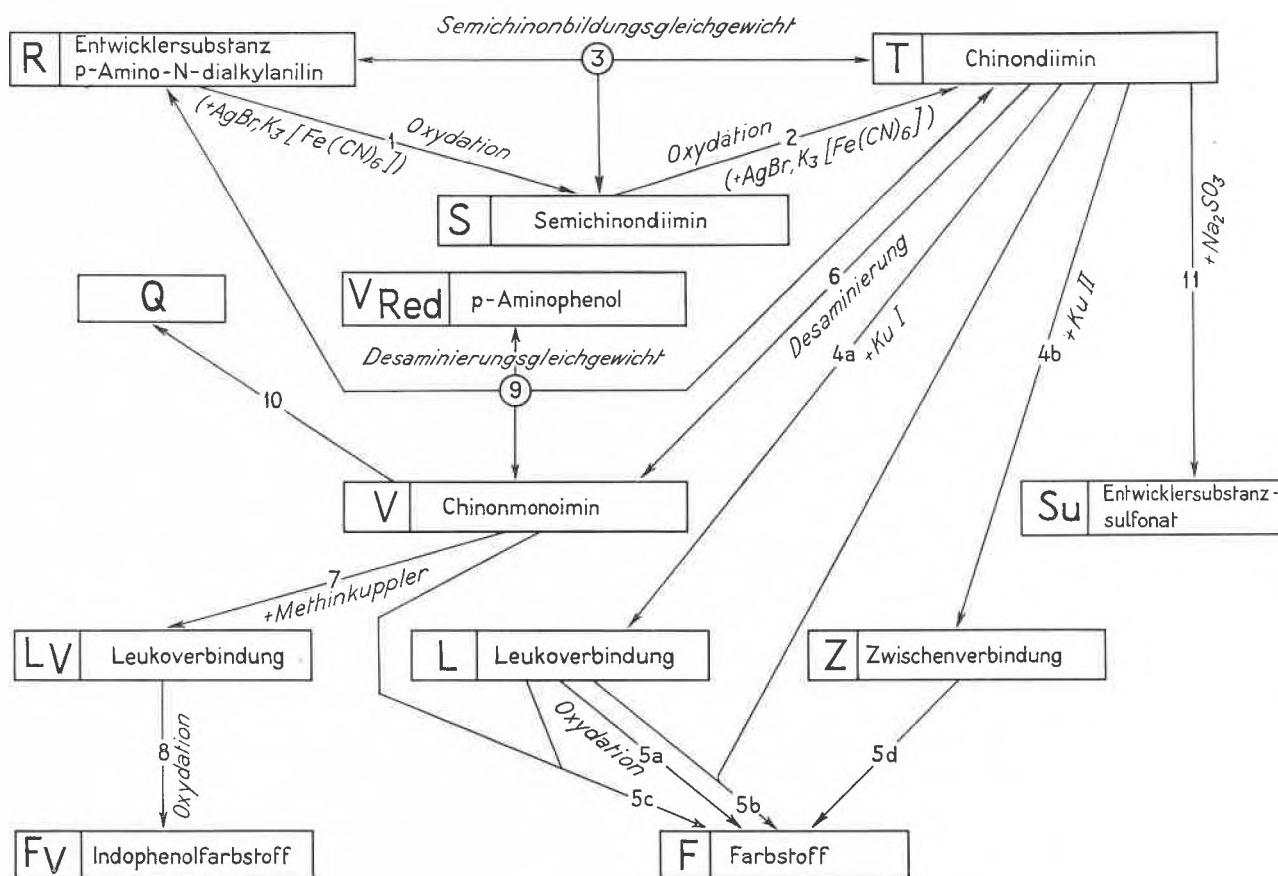


Abb. 5. Schema der oxydativen Farbkupplung und eventueller Nebenreaktionen im alkalischen pH-Gebiet

Auch die Reaktion (5a) ist wegen des ortsfest gelagerten Silberhalogenids bei Ausschluß von physikalischer Entwicklung unwahrscheinlich. Die Oxydation der Entwicklersubstanz zum Chinondiimin findet an der Oberfläche der belichteten Silberhalogenidkörner statt. Ist der Kuppler diffusionsfest in der wäßrigen Phase gleichmäßig verteilt, so muß das während der Durchentwicklung des Einzelkorns entstehende kupplungsfähige Chinondiimin T, je später es während der Einzelkornentwicklung entsteht, um so längere Wege zurücklegen, bis es auf ein noch nicht umgesetztes Kupplermolekül stößt. Die Konzentration von T nimmt in dem Maße während seines Weges ab, wie T durch Reaktion mit dem Kuppler (Gleichung 4), aber auch bei Kupplern ohne Substituent durch Oxydation der Leukoverbindung (Gleichung 5b) und durch die Konkurrenzreaktionen 6 und 11 verbraucht wird. Besonders die Desaminierung (Gleichung 6) läßt im Bereich der praktischen Farbentwicklung schnell die Konzentration von T abfallen. Das Gleichgewicht (9) ist direkt an der Kornoberfläche, da hier T groß und V und R klein sind, ganz nach links verschoben, mit zunehmendem Abstand von der Silberhalogenidoberfläche nehmen V durch die Desaminierung (6) und R laufend zu und T ab, das Gleichgewicht (9) verschiebt sich nach rechts, d. h. die Desaminierungsreaktion (6) wirkt sich in einem gewissen Abstand weniger in einer Konzentrationserniedrigung von T als in einer solchen von R aus.

T wird daher schließlich fast allein durch die Kupplungsreaktion abnehmen.

Die Folge dieses Ineinandergreifens von Desaminierung (6) und Gleichgewicht (9) ist eine Konzentrationsabnahme des Farbstoffes senkrecht von der Silberhalogenidoberfläche weg. Es entstehen in der gequollenen Schicht etwa kugelförmige Farbstoffanhäufungen mit einer radialen Abnahme der Konzentration, während man ohne Desaminierung einen totalen Umsatz sämtlichen Kupplers bis zur Erschöpfung des Chinondiimins und damit scharfe Farbränder erwarten sollte.

Aus Gründen der Schärfe soll der Diffusionsweg vom Korn in die Schicht hinein möglichst kurz sein. Bei Mehrschichtenmaterialien haben lange Diffusionswege des Oxydationsproduktes oder des als Oxydationsmittel wirkenden Chinonmonoimins außerdem eine Mitkupplung in den Nachbarschichten und damit unreinere Farben zur Folge.

Bei konstantem diffusionsfestem Kuppler bedingt eine aktivere Entwicklersubstanz, bei der Reaktion (1) und (2) sehr schnell verläuft, ein schnelles Angebot von T an der Kornoberfläche und wegen des größeren Konzentrationsgefälles eine schnellere Diffusion in die Schicht hinein. Da nach HÜNIG und RICHTERS⁴² eine aktivere Entwicklersubstanz, welche ein niedriges Redoxpotential hat, eine kleine Kupplungsgeschwindigkeit besitzt, müßten relativ große Diffusionshöfe um das Korn die Folge

sein. Ein aktiverer Kuppler bedingt andererseits bei konstantem Entwickler eine Vergrößerung der Kupplungsgeschwindigkeit und damit kleinere Diffusionshöfe.

Nach BROMBERG und WILENSKI³² sind feinkörnige Emulsionsschichten und hoher Gehalt an diffusionsfestem Kuppler für eine gute Bildqualität anzustreben. Eine feinkörnige Emulsionsschicht bedingt auch kleinere Diffusionshöfe. Eine Erhöhung der Kupplerkonzentration bewirkt eindeutig eine Vergrößerung der Kupplungsgeschwindigkeit und damit eine Verkleinerung der Diffusionshöfe und eine Verringerung der Mitkupplung von Nachbarschichten.

Die Kinetik der praktischen Farbkupplung weicht, wie Untersuchungen von TONG^{38, 39} mit Polyäthylenoxyd-zugaben gezeigt haben, gegenüber den Modellversuchen in wäßriger Lösung etwas ab. Bei Kupplern, welche durch eine Kohlenwasserstoffkette diffusionsfest gemacht wurden, hat die Länge dieser Kette einen verzögernden Einfluß auf die Kupplungsgeschwindigkeit. Kuppler, welche in organischen Lösungsmitteln gelöst und dann einmulgiert wurden, dissoziieren auch etwas in der organischen Phase, die Dissoziationskonstanten liegen aber anders. Eine wesentliche Rolle spielt hier die Verteilung des Kupplers zwischen organischer und wäßriger Phase.