

Die Wechselwirkung einiger Badkomponenten in einem (klassischen) Farbentwicklungsbad *,**



G. Crawack ***
E. Merck, Darmstadt

Summary

The separation of a color developer base on the surface of a color development bath is described, referred to in technical jargon (according to the degree of contamination) as «tar formation», which can occur when color development baths are not properly set. Here, temporarily difficult to dissolve sodium carbonate decahydrate, inadequate stirring and impure benzyl alcohol interact directly.

Zur Erläuterung der wechselseitigen Beeinflussung einiger Badkomponenten in einem Farbentwicklungsbad ist es notwendig, die Funktionen der Bestandteile zu kennen.

Gehen wir darum die einzelnen Funktionen anhand der Zusammensetzung eines ME-4-Farbentwicklungsbad [1] einmal durch:

Tabelle 1:

ME-4 Formulierung

Kalkschutzmittel	2 g
Benzylalkohol	4,5 ml
Natriumsulfit, wfr.	7,5 g
tri-Natriumphosphat-12-Hydrat	36,0 g
Natriumbromid	0,9 g
Kaliumjodid	0,09 g
Natriumhydroxyd	3,25 g
Citrazinsäure	1,5 g
Farbentwickler-3	11,0 g
Äthylendiamin	3,0 g
tert. Butylaminoboran	0,07 g
mit Wasser auf	1,0 Lt.
pH bei 27°C.	11,65

Das Kalkschutzmittel, das in überwiegendem Masse vom Kopierwerksleiter frei wählbar ist, dient zur Mas-

kierung der Wasserhärte, Benzylalkohol als Lösungsmittler (und Anlöser für die in der Emulsion befindlichen Kuppler), Natriumsulfit als Oxidationsschutzmittel, tri-Natriumphosphat-12-hydrat ist das Alkali, um den erforderlichen pH-Wert einzustellen, und zwar in Funktion eines Puffers.

Der Puffer kommt dadurch zustande, dass die Zugabe der sauren Substanzen von Citrazinsäure und Farbentwicklersalzen di-Natriumphosphat entstehen lässt, so dass wir ein di-Natriumhydrogenphosphat/tri-Natriumphosphat-Puffer vorliegen haben, obwohl wir nur tri-Natriumphosphat zugesetzt haben.

In dieser speziellen Rezeptur muss sogar der Puffer durch Zugabe von NaOH noch nach der Seite des tri-Phosphates verschoben werden. Ohne NaOH würde der pH-Wert nur bei etwa 11,0 liegen.

Natriumbromid und Kaliumjodid sind Verzögerer, Citrazinsäure wirkt als Kupplungskonkurrent [2], Farbentwickler 3 als chromogenes Agens, Äthylendiamin als Beschleuniger zur Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit, insbesondere der untersten Farbschichten im Film, tert.-Butylaminoboran als Zweitverschleierungsmittel [3].

Die gängige Herstellung einer Entwicklerlösung ist bei Praktikern im allgemeinen bekannt: Man schüttet nicht alles auf einmal in den Behälter hinein, das wäre eine «Mixtura mirabilis», sondern es gilt, die Vorschriften der Hersteller zu beachten. Diese lauten: «Chemikalien in der Reihenfolge der Rezeptur lösen und jeweils die nächste Substanz erst nach vollständigem Lösen der Vorgängersubstanz hinzusetzen.» Trotzdem beobachtet man oft eine Ölabscheidung auf der Oberfläche der Lösung. Die zunächst erste Reaktion ist im allgemeinen der Verdacht auf eine unzureichende Qualität des Farbentwicklers.

Das Problem ist der Übergang des in Wasser leicht löslichen Farbentwicklersalzes in die in Wasser verhältnismässig schwer lösliche freie Base.

Ein zweiter Aspekt ist der, dass das Salz oxidationsunempfindlich, die freie Base aber extrem oxidationsempfindlich ist. Diese, möglicherweise durch Oxidation verlorengegangene Reduktionskraft, die ja zur Entwicklung des Bildes benötigt wird, muss aber geschützt werden. Da die freie Base spezifisch leichter ist als die vorgelegte Salzlösung, beginnt sie aufzuschwimmen und wird damit an der Oberfläche des Bades einer verstärkten Luftsauerstoffoxidation ausgesetzt. Das was schlechthin als «Teerabscheidung» benannt wird, ist eine Mischung aus sauberer freier Base und oxidiert braunschwarzer Farbentwicklerbase. Diesen Handhabungsfehler gilt es zu vermeiden.

a) Der Einfluss von nicht vollständig gelöstem Alkali auf die Ölabscheidung

* Eingegangen am 7. Januar 1980

Auszug aus einem Kolloquiumsvortrag, gehalten am 29. November 1979 am Photographischen Institut der ETH-Zürich

** Unter dem Begriff «klassisch» soll hier das chromogene Prinzip verstanden werden. Spezialverfahren wie das Technicolor-Verfahren, das Silberfarbbleichverfahren und die Sofortbild-Verfahren als Nassverarbeitungsverfahren sind auszuschliessen oder werden nicht berührt.

*** Gustav Crawack, Dipl.-Chem., E. Merck, Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt 1

Ganz prägnant kann dieser Fehler gemacht werden, wenn das im Rezept verwendete Alkali nicht vollständig gelöst ist.

Ein häufig im Farbentwicklungsbad verwendetes Alkali ist Natriumcarbonat. Die für Entwicklerrezepturen eingesetzten Formen sind: die wasserfreie Form und das Monohydrat. Beim Lösungsvorgang bildet sich zunächst das Decahydrat, das sich vorübergehend als Bodensatz niederschlagen kann. Kommt nun ein solcher Bodensatz mit noch nicht verrührtem oder vollständig aufgelöstem Farbentwicklerhydrochlorid oder Farbentwicklersulfat in Berührung, so findet eine örtliche Überalkalisierung statt infolge freiwerdender Reaktionswärme. Abb.1 stellt diesen Vorgang bildlich dar.

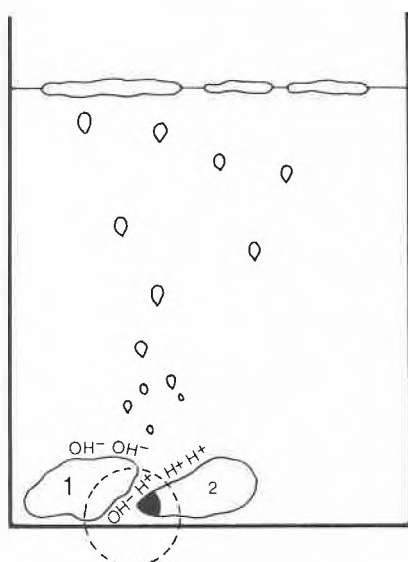


Abb. 1: Örtliche Erwärmung durch freiwerdende Neutralisationswärme bewirkt, dass freiwerdende Base leichter zu Tröpfchen zusammenfindet und aufsteigt.

- 1 = Natriumcarbonat Decahydrat als vorübergehend schwerlöslicher Bodensatz
2 = Farbentwicklersalz

Die starke Alkalisierung bewirkt also mit der freiwerdenden Neutralisationswärme, dass die Lösung sich örtlich erwärmt und die freiwerdende Base leichter zu Tröpfchen zusammenfindet (siehe Abbildung) und schliesslich aufschwimmt (aufsteigt).

Die freie Base schliesslich, die oben schwimmt, ist stark luftoxidationsempfindlich und dadurch findet eine Verfärbung nach braunrot statt, die wie eine «Teerbildung» erscheint. Wie kann man diese vermeiden?

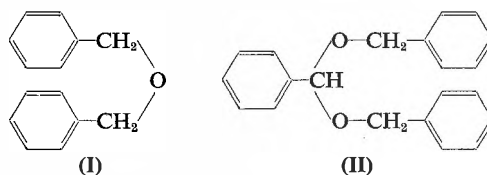
1. Die Überalkalisierung vermeiden,
2. tatsächlich warten und rühren bis die zugesetzte Chemikalie vollständig gelöst ist bevor die nächste ins Bad gegeben wird; insbesondere nach Lösen des Alkalis.

Aus der Praxis ein ganz einfacher Ratschlag, wie Öl- abscheidung bzw. Teerbildung mit Sicherheit zu umgehen ist: Das Farbentwicklersalz separat in Wasser lösen und als wässrige Lösung, nicht als kristalline Festschubstanz, langsam unter gutem Rühren in die übrige Basislösung einlaufen lassen.

b) Der Einfluss des Benzylalkohols

Dem Benzylalkohol kommt eine besondere Bedeutung im Wechselspiel der Badkomponenten, Farbentwicklersalz/freie Base zu.

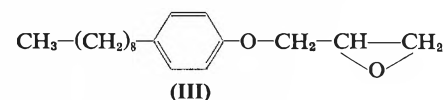
Benzylalkohol technischer Qualität kann bis zu 1 % mit Dibenzyläther (I) [4] und/oder Benzaldehyd-dibenzylacetal (II), beide in Wasser unlöslich, verunreinigt sein. Beide Verbindungen können unter Umständen den Fehler der «Teerbildung» noch verstärken, indem sie selbst als Kristallisationskeime in der Reihe der Teerbildung mitgerissen werden.



Lange gestandener und dem Sonnenlicht ausgesetzter Benzylalkohol neigt zur Bildung von Benzaldehyd und Benzoylperoxid. Erhöhtes Peroxid bewirkt aber, dass ständig neue Mengen Benzylalkohol zu Benzaldehyd weiteroxidiert werden. Wenn aber der Benzaldehydgehalt über ein vertretbares Mass von 0,01 % hinausgeht, nimmt die Blauempfindlichkeit eines entsprechenden Negativfilms ab und der Rotkontrast nimmt zu.

Der Peroxidgehalt wird titrimetrisch bestimmt und die Eignung eines Benzylalkohols für Farbentwicklungs-bäder kann folgendermassen getestet werden: Eine 3 %ige Lösung von Benzylalkohol in Wasser muss klar sein. Wenn das der Fall ist, ist solcher Benzylalkohol zu verwenden.

Neuerdings hat sich für einen neu eingeführten Papierentwicklungsprozess ein neuer Lösungsmittel, um Benzylalkohol schneller zu lösen, angeboten. Es ist ein Polymeres des Nonylphenoxiglycidol (III) [5],



von dem pro Liter Farbentwicklungsbad 200 mg (oder 0,4 ml einer 50 %igen Lösung) verwendet werden, die ein schnelleres Lösen des relativ schwerlöslichen Benzylalkohols in Wasser (40 g/l) bewirken sollen. Die lösungsvermittelnde Wirkung dieses Glycidyläthers [5] ist bereits auf andere Systeme erprobt worden.

Eine Teerabscheidung auf der Oberfläche eines Farbentwicklungs-bades lässt also absolut keine Rückschlüsse auf die Qualität des eingesetzten Farbentwicklers zu.

Nach Beendigung des Kolloquiums und nach Zusammenschreiben des hier veröffentlichten Auszuges kam uns die Arbeit von *J. W. Kleppe* [6] zur Kenntnis.

Es wird in dieser Arbeit in anderem Zusammenhang vorsichtig das gleiche Problem der Farbentwickler-Abscheidung geschildert, dessen Ursache gleichfalls in bisher noch unbekannten Verunreinigungen des «alcohol», wahrscheinlich ist Benzylalkohol gemeint, liegen soll, so dass für den «Benzyl»(?)alkohol eine neue ANSI-Spezifikation wünschenswert wird.

Verdankung

Für die dieser Arbeit zuteil gewordene Unterstützung danke ich Herrn Dr. Baron.

Zusammenfassung

Es wird auf der Oberfläche eines Farbentwicklungsbades die Abscheidung einer Farbentwicklerbase beschrieben, die im Fachjargon (je nach Verschmutzungsgrad) als «Teerbildung» bezeichnet wird und bei unsachgemäsem Ansetzen von Farbentwicklungsbädern auftreten kann. Vorübergehend schwerlösliches Natriumcarbonat Decahydrat, ungenügendes Rühren und unreiner Benzylalkohol stehen dabei in unmittelbarer Wechselwirkung.

Anmerkungen und Literatur

- 1 *P. Glafkides*: *Chimie et Physique Photographiques*, 4. Auflage, 1976, Seite 758.
- 2 DAS 1002198 Eastman Kodak Co., DOS 2456076 Eastman Kodak Co. Unter einem Kupplungskonkurrenten versteht man die Eigenschaft einer chemischen Verbindung mit überschüssigem EOP zu einem leichthydrolysierbaren Farbstoff zu kuppeln und damit Farbstoffe mit zu grosser Deckkraft abzuschwächen und somit praktisch eine Farbaufhellung zu bewirken.
- 3 Ein chemisches Umkehragens oder Zweitverschleierungsmittel ist ein schwaches Reduktionsmittel, das praktisch das im Erstentwicklungsbad eines Farbumkehrfilmes verbleibende Silberhalogenid anreduziert, so dass nur Entwicklungskeime (also gerade eben ein Schleier) gebildet werden, von denen ausgehend das Farbentwicklungsagens die vollständige Reduktion zum metallischen Silber vornehmen kann.
- 4 Ullmann Encyklopädie, 4. Auflage 1974, Verlag Chemie, Weinheim, Band 8, 438; *S. O. Lawesson und C. Berglund*: *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 40.
- 5 US 3 579 466, FR 1 528 187, JAP 7718047; *Chem. Abstr.* 87 (1977). 15169c.
- 6 *J. W. Kleppe*: *J. Appl. Photogr. Eng.* 5 (1979) 134 u. 135.