

Prozeßkontrolle für den SW-Positiv-Prozeß – Übersicht

von Dr. Otto Beyer

1	ENTWICKLER	2
1.1	Überwachung der Bildspurzeit	2
2	STOPBAD	2
3	WIRKSAMKEIT DES FIXIERBADES	2
3.1	Fixierzeit	2
3.1.1	Test auf Restsilber	2
3.1.2	Testprozedur	3
3.1.3	Bestimmung der Fixierzeit	3
3.2	Erschöpfung des Fixierbades	3
3.2.1	Kaliumjodidtest – Fixierbadtest	3
3.2.2	Hintergrundinformationen	4
4	WÄSSERUNG	5
4.1	Auswässerungskontrolle – Hypo-Test	5
4.2	Weiterführende Tests	6
5	REFERENZEN	6

Prozeßkontrolle für den SW-Positiv-Prozeß

Nicht nur für professionelle Labors sondern auch für ein Hobbylabor ist eine angemessene Prozeßkontrolle von großer Bedeutung, um die eingesetzten Bäder effektiv zu nutzen und langlebige Abzüge zu erzeugen. Im folgenden werden bewährte und bekannte Tests zusammengetragen, die für ein Hobbylabor hilfreich sind.

Es geht bei den vorgeschlagenen Tests nicht darum, Herstellerangaben zu überprüfen, sondern eine eigene Prozeßkette aufzubauen und so zu optimieren, daß sie auf die vorhandenen Möglichkeiten und individuellen Vorlieben abgestimmt ist. Deshalb wird hier kein Verfahren beschrieben, um z.B. archivsichere Barytabzüge herzustellen, sondern es werden Vorschläge für effektive und einfache Tests vorgestellt (mit Quellenangaben). In der Literatur sind teilweise sehr unterschiedliche Varianten zur Herstellung eines archivfesten Barytabzugs bekannt. Und es ist wenig wahrscheinlich, daß ein Verfahren völlig richtig ist und alle anderen grundfalsch sind. Daher kommt einer angemessenen Prozeßkontrolle ein hoher Stellenwert zu, um die eingesetzten Ressourcen optimal zu nutzen und eine hohe Qualität bei der Verarbeitung sicherzustellen.

Für den normalen SW-Positivprozeß sind vier Bäder üblich: Entwickler, Stopbad, Fixierbad (eventuell in zwei Bädern) und die Wässerung. Mit Hilfe einer Prozeßkontrolle wird die Wirksamkeit der einzelnen Bäder, die einem Verbrauch wirksamer Substanzen unterliegen, in periodischen Abständen überwacht. Dies gilt insbesondere für Bäder, deren Wirksamkeit sich nicht unmittelbar visuell prüfen läßt (nichttransparente Materialien).

Im folgenden wird daher hauptsächlich der Positivprozeß betrachtet. Wenn ein Test auch für Filme geeignet ist, wird dies ausdrücklich erwähnt.

1 Entwickler

Hier reicht es in der Regel aus, die Entwicklungsergebnisse nach Sicht zu prüfen. Darüber hinaus signalisiert der Entwickler meist zusätzlich durch eine Verfärbung, daß seine Kraft nachläßt. Indem man Arbeitslösung in eine transparente Einwegspritze zieht, kann man die Farbe des Entwicklers leicht überprüfen.

1.1 Überwachung der Bildspurzeit

Ein recht zuverlässiges Mittel, den Zustand des Entwicklers zu prüfen, ist es, die Bildspurzeit zu überwachen. Die Bildspurzeit wird mit frischem Entwickler festgestellt. Es ist für eine Papiersorte die charakteristische Zeit, die vom Eintauchen des Abzugs bis zum Erscheinen erster Bildspuren für eine wichtige Bildpartie mittlerer Deckung vergeht. Als Faustregel sollte die Entwicklungszeit etwa 6 mal so lang sein (Faktor-Methode [1]). Dieser Wert deckt sich meist mit den Herstellerangaben zur Entwicklungszeit. Eine deutlich Verlängerung der Bildspurzeit ist ein untrügliches Indiz dafür, daß der Entwickler erschöpft ist.

2 Stopbad

Setzt man ein handelsübliches Indikatorstopbad ein, so zeigt eine Änderung der Farbe, daß das Bad erschöpft ist. Eine weitere sehr praktikable Möglichkeit ist, das Stopbad zu erneuern, wenn auch das Fixierbad erneuert wird. Obwohl auch für ein Stopbad ein Test bekannt ist (siehe [2] oder [3]), ist die Notwendigkeit seines Einsatzes in einem Hobbylabor längst nicht so hoch wie für die dann folgenden Bäder.

3 Wirksamkeit des Fixierbades

Eine Überwachung des Fixierprozesses ist für die Haltbarkeit der Abzüge äußerst wichtig. Damit ein Abzug gründlich fixiert werden kann, muß zum einen die Fixierzeit ausreichend sein, und das Bad darf nicht erschöpft sein. Die üblichen Herstellerangaben sind zumeist recht vage, da sie z.B. für alle am Markt erhältlichen PE- bzw. Barytpapiere gelten sollen. Da auch ein handelsübliches Fixierbad je nach Hersteller eine andere Konzentration der wirksamen Substanzen enthalten kann, sind hier eigene Tests durchaus sinnvoll (z.B. Fixierer von Hersteller A, Papier von Hersteller B).

3.1 Fixierzeit

Als erstes empfiehlt es sich, für die regelmäßig verwendeten Papiere die Fixierzeit zu bestimmen. Schon länger ist bekannt, daß es eine optimale Fixierzeit gibt [4], [5]. Auf der einen Seite muß die Fixierzeit so lang sein, daß die nicht mehr benötigten Silberhalogenide in der Schicht umgewandelt werden. Auf der anderen Seite setzt sich bei zu langem Fixieren das Fixierbad im Papierfilz fest und läßt sich auch durch exzessives Wässern nicht mehr entfernen. Aus diesem Grunde wird für die Papierverarbeitung ein Schnellfixierbad in der Verdünnung 1+4 sehr empfohlen (z.B. Ilford-Methode [6]). Dann ist der Fixierprozeß auf alle Fälle abgeschlossen bevor das Fixierbad sich im Papierfilz richtig festsetzen kann.

3.1.1 Test auf Restsilber

Mit einem Test auf Restsilber in der Schicht kann man feststellen, ob die Fixierung ausreichend war. Mit diesem Test wird geprüft, ob sich nach dem Fixieren und Wässern noch verbliebene Silberhalogenide in der Schicht befinden. Ein bekannter Test erfolgt mit der Kodak Residual Silver Test Solution ST-1 (siehe [3], [8]). Dieser zuverlässige Test ist sehr empfindlich, da das entstehende Silbersulfid leicht erkennbar ist (Braunfärbung) [7]. Der Test kann auch für Filme zum Einsatz kommen [8]. Er ist aber bei transparenten Materialien nicht so nötig, da hier ja auch eine Prüfung nach Sicht möglich ist.

Residual Silver Test Solution ST-1:

100 ml	Wasser
2 g	Natriumsulfid ¹ (wasserfrei)

Diese Vorratslösung sollte in einer entsprechend kleinen Flasche aufbewahrt werden (Haltbarkeit ca. 3 Monate). Die Arbeitslösung erhält man durch Verdünnen der Vorratslösung mit Wasser im Verhältnis 1+9. Die Arbeitslösung füllt man am besten in ein Fläschchen mit einer Tropfpipette aus der Apotheke. Die Arbeitslösung hält etwa eine Woche und muß dann ersetzt werden.

Für das Labor zu Hause empfiehlt es sich, mit dem vorhandenen Entwicklerkonzentrat für den Positivprozeß als Testlösung zu arbeiten. Es vereinfacht die Vorratshaltung und man erhält auch so aussagekräftige Ergebnisse [9].

3.1.2 Testprozedur

Der Test sollte nach der Schlußwässerung durchgeführt werden. Nach dem Entfernen von Flüssigkeitsresten wird ein Tropfen der Testlösung z.B. am Rand des Abzugs aufgebracht und nach ca. drei Minuten mit einem sauberen Tuch weggewischt. Eine Verfärbung zeigt, daß die Fixierzeit zu kurz war. Eine ganz leichte cremfarbene Veränderung ist tolerierbar (Anfärbung der Gelatine).

Wird statt der obigen Testlösung ST-1 Entwicklerkonzentrat genommen, ist eventuell eine längere Einwirkzeit nötig und eine helle Beleuchtung. Die Art der Färbung nach nur ungenügendem Fixieren hängt vom verwendeten Papier und Entwicklerkonzentrat ab.

3.1.3 Bestimmung der Fixierzeit

Von dem zu untersuchenden Papier werden unbelichtete Probestreifen z.B. 5, 10, 15, 20 und 30 Sek. lang in frischem Fixierbad bei Dukabeleuchtung fixiert (Zeiten auf der Rückseite notieren!). Nach der Wässerung kann der anschließende Test auf Restsilber wie eben beschrieben bei normaler Beleuchtung durchgeführt werden. Der erste Teststreifen, der keine Verfärbung zeigt, liefert die Mindestfixierzeit bei frischem Fixierer. Die normale Fixierzeit für die Abzüge sollte dann doppelt so hoch gewählt werden wie die ermittelte Mindestfixierzeit. Damit hat man dann genügend Reserven (analog zur Klärzeit bei Filmen).

Die Mindestfixierzeit kann bei Barytpapier von Produkt zu Produkt merklich verschieden sein.

3.2 Erschöpfung des Fixierbades

Die üblichen Herstellerangaben, wieviel Papiere eines bestimmten Formates mit einem Liter Arbeitslösung fixiert werden können, sind naturgemäß nur sehr vage. Der Alterungsvorgang eines Bades und das Verhältnis schwarzer zu weißer Flächen bei den Abzügen können z.B. nur grob über Sicherheitszuschläge berücksichtigt werden.

Um die Erschöpfung des Fixierbades festzustellen, gibt es im Prinzip zwei Testmöglichkeiten. Zum einen kann man den Test von 3.1 an einem Abzug durchführen, den man mit der vorher gewählten Fixierzeit fixiert hat. Liefert der Test Indizien für eine ungenügende Fixierung, wird das Fixierbad ausgetauscht (und der entsprechende Abzug wird nachfixiert). Die bessere Lösung ist aber der Kaliumjodid-Test.

3.2.1 Kaliumjodidtest – Fixierbadtest

Dieser Test ist besonders zu empfehlen. Er ist auch bekannt unter dem Namen "Kodak Fixer Test Solution FT-1" [3], [10]. Der Test ist empfindlich, die Testlösung ist recht haltbar und der Test ist in gewissem Umfang abstimmbare. Außerdem ist er vor dem Fixiervorgang

¹ Nicht zu verwechseln mit Natriumsulfit

durchführbar (a priori) und nicht erst am Ende der Prozeßkette an einem fertigen Abzug (a posteriori). Weiterhin läßt er sich auch bei der ressourcenschonenden Zweibad-Fixage einsetzen.

Ansetzen der Testlösung:

In 75 ml warmen Wasser werden 19 Gramm Kaliumjodid gelöst. Die Lösung wird dann mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die so erhaltene Testlösung wird eingefüllt in eine 100 ml - Glasflasche mit Tropfpipette (erhältlich in Apotheken). Die Testlösung ist gut haltbar (1 Jahr nach Kodak-Angaben).

Testdurchführung – Einbadfixage:

In ein Reagenzglas werden 5 Tropfen Testlösung gegeben, dann 5 Tropfen vom zu testenden Fixierbad und zum Schluß 5 Tropfen Wasser (in genau dieser Reihenfolge). Wenn sich sogleich ein gelblich-weißer Niederschlag bildet ist das Fixierbad erschöpft und muß ausgetauscht werden. Eine ganz leicht milchige Verfärbung ist noch tolerierbar.

Testdurchführung – Zweibadfixage

Jedes Bad wird einzeln überprüft.

Bad 1: Testdurchführung wie bei Einbadfixage.

Bad 2: In ein Reagenzglas werden 5 Tropfen Testlösung gegeben, dann 5 Tropfen vom zu testenden Fixierbad 2 und zum Schluß 15 Tropfen Wasser (in genau dieser Reihenfolge).

Auswertung: Falls beide Tests einen Niederschlag zeigen, müssen beide Bäder ersetzt werden. Zeigt nur Bad 1 einen Niederschlag, wird Bad 1 durch Bad 2 ersetzt und Bad 2 wird neu angesetzt.

3.2.2 Hintergrundinformationen

Dieser Test enthält für die Zweibadfixage eine auf den ersten Blick schwer verständliche Arbeitsanweisung. Man erwartet, daß die zulässige Silberkonzentration im zweiten Fixierbad niedriger ist als im ersten, man soll aber deutlich mehr Wasser zusetzen. Der Test ist aber sehr gründlich ausgearbeitet worden und kann so besser verstanden werden [11]:

Der Test beruht darauf, daß Silberjodid schlechter löslich ist als Silberbromid und Silberchlorid. Die Silberionen in der Lösung werden durch die Thiosulfationen des Fixierers komplexiert [12]. Je höher die Konzentration der Thiosulfationen in der Lösung ist, um so mehr Silbersalze können in der Lösung gehalten werden. Eine vorgegebene Konzentration von Thiosulfat kann mehr Silber in der Lösung halten, wenn Silberchlorid und Silberbromid in der Lösung sind als wenn eine nennenswerte Menge Silberjodid in der Lösung ist. Der beschriebene Niederschlag des Tests ist Silberjodid. Damit sind die Grundprinzipien des Tests klar.

Für den Test ist weiterhin die Funktion des Wassers wesentlich. Sobald Wasser dem Gemisch aus Testlösung und Fixierbad zugesetzt wird (Verdünnung der Lösung), laufen folgende konkurrierenden Vorgänge ab:

1. Die Konzentration der Chlorid-, Bromid- und Jodidionen wird durch das Verdünnen geringer, und es ist für diese Ionen noch leichter in Lösung zu bleiben.
2. Gleichzeitig reduziert sich aber die Konzentration der Thiosulfationen, und damit reduziert sich die Konzentration der Chlorid-, Bromid- und Jodidionen, die in Lösung bleiben können.

Jetzt hängt die Ausbildung des Niederschlags damit zusammen, inwieweit der zweite Vorgang proportional zum ersten Vorgang ist. D.h., wenn die Konzentration der Thiosulfationen halbiert wird (und damit auch die der Silberionen), kann dann noch die Hälfte der Silberionen komplexiert werden oder nicht?

Man hat nun bei Versuchen mit fast verbrauchtem Fixierbad herausgefunden, daß weniger als die Hälfte der Silberionen komplexiert werden können, wenn die Thiosulfatkonzentration halbiert wird. Da sich dieser Trend bei weiterer Verdünnung fortsetzt, kommt man zu oben beschriebener Arbeitsvorschrift. Damit ist sichergestellt, daß ein noch brauchbares Bad 2 weniger erschöpft ist als ein noch brauchbares Bad 1.

Als Folge des periodisch angewandten Kaliumjodid-Test findet man schnell heraus, daß man das Fixierbad guten Gewissens höher ausnutzen kann als es den üblichen Herstellerangaben mit den notwendigen hohen Sicherheitszuschlägen entspricht, selbst dann noch, wenn man das Bad schon bei einer leicht milchigen Färbung der Testlösung austauscht. Dies ist besonders interessant, wenn man z.B. aus Platzgründen auf eine Einbadfixage im Positivprozeß angewiesen ist.

Fazit: Prozeßkontrolle lohnt sich!

4 Wässerung

Der Abschluß des Positivprozesses ist eine ausreichende Wässerung. Dies ist besonders für Barytpapiere wichtig, wenn eine lange Haltbarkeit gefordert ist. Eine Waschlilfe verkürzt den Wässerungsprozeß erheblich und ist dringend zu empfehlen. Es gibt mehrere fertige Wässerungshilfen im Handel und es sind Rezepte verfügbar [13]. Auch liefern manche Hersteller von Barytwaschern detaillierte und überprüfte Prozeßvorschläge für die Wässerung (z.B. Deville).

Wird bei der Schlußwässerung eine individuelle Lösung gewählt wie z.B. ein Eigenbau einer Wascheinrichtung, sollte die Wirksamkeit unbedingt überprüft werden. Hier ist es besonders wichtig, einen geeigneten Test zu finden, der anzeigt, wann ein Abzug ausreichend gewässert ist.

Wenn man seinen persönlichen Wässerungsprozeß einmal eingetestet hat, sind im Prinzip keine weiteren Tests mehr notwendig, solange man die Materialien nicht wechselt oder den Prozeß nicht modifiziert.

4.1 Auswässerungskontrolle – Hypo-Test

Seit langem gibt es einen aussagekräftigen Test zur Auswässerungskontrolle, der auch im Handel erhältlich ist. Mit dem Test kann man sich für wenig Geld viel Ärger ersparen. Der Test ist auch bekannt unter Kodak Hypo Test HT-1a. Dieser Test genügt zwar keinen wissenschaftlichen Anforderungen, da er indirekt arbeitet und den Thiosulfatgehalt des Waschwassers prüft und nicht den Abzug direkt. Wenn der Test aber sogleich am Ende des Wässerungsprozesses vorgenommen wird, gibt es noch einen direkten Zusammenhang zwischen beiden Größen. Das fertig konfektionierte Testset ist die Auswässerungskontrolle Amaloco H 15 [14].

Wer Freude am Selbstansatz hat, kann sich eine Testlösung auch leicht selbst herstellen [15], [19].

Hypo Test-Lösung

Kaliumpermanganat	0,6 Gramm
Natriumhydroxyd	0,5 Gramm
Destilliertes Wasser	240 ml

Der Test beruht darauf, daß sich das violette Gemisch aus Testlösung und Wasser deutlich verfärbt, sobald Reste vom Waschwasser eines Abzugs mit Thiosulfatresten zugesetzt werden. Wenn keine Verfärbung auftritt, ist der Abzug ausreichend gewässert.

Da unter [14] eine ausführliche Anleitung zur Anwendung dieser Testlösung zu finden ist, kann hier auf eine detaillierte Wiedergabe verzichtet werden.

4.2 Weiterführende Tests

Natürlich sind auch wissenschaftlich exakte Tests zur Bestimmung des Restthiosulfatgehaltes eines Abzuges bekannt [16] und teilweise als Test Kits erhältlich [17], [18]. Diese Tests funktionieren auch noch an Abzügen, bei denen der Wässerungsprozeß schon lange zurückliegt. Ob diese Tests allerdings für das eigene Fotolabor angemessen sind, sollte jeder selbst entscheiden.

Dr. Otto Beyer (otto.beyer@gmx.de)

5 Referenzen

- [1] Ansel Adams: Das Positiv, München 1985, ISBN 3-88472-072-4
- [2] STOP BATH TEST SOLUTION SBT-1: Nach Kodak-Anleitung aus "Black-and-White Tips and Techniques for Darkroom Enthusiasts" O-3 - Revised February 2002.
<http://www.kodak.com/global/en/professional/support/techPubs/o3/O3wp4.jhtml#1308927>
- [3] Kodak Black & White Darkroom DATAGUIDE, Revised Edition 2001
- [4] T.H. James (Editor):The theory of photographic process, 3. Auflage, Macmillan, 1966
- [5] Wollstein: Lange Wässern hilft nicht - kurz fixieren hilft!
http://www.schwarzweiss-magazin.de/swmag_wollstein_02.htm
- [6] Ilford Fact Sheet – Processing B&W Papers (FB Papers) Dec. 2001
<http://www.ilmfordphoto.com/Webfiles/200621111117720.pdf>
- [7] Keller, K.: Science and technology of photography, VCH 1993
- [8] Non-Destructive Testing: Guide to Manual Processing NDT of Films (Jan. 2006)
http://www.kodak.com/eknec/documents/dd/0900688a804acedd/EN_ti2643.pdf
- [9] Maschke, Thomas: Faszination Schwarzweiß-Fotografie - Die neue große Schule, Augustus-Verlag, Augsburg 1999, ISBN: 3-8043-5128-X; Tip Seite 123
- [10] FIXER TEST SOLUTION, FT-1
<http://www.kodak.com/global/en/professional/support/techPubs/o3/O3wp4.jhtml#1308927>
- [11] private Mitteilung eines Kodak-Mitarbeiters
- [12] Komplexchemie
<http://de.wikipedia.org/wiki/Komplexchemie>
- [13] Rezept Waschhilfe:
http://wiki.silvergrain.org/wiki/index.php?title=Washing_aid#Formula
- [14] Auswässerungskontrolle Amaloco H 15
http://www.phototec.de/catalog/pdf/am_h15.pdf
- [15] Sussman, Aaron: The Amateur Photographer's Handbook, 1973, 8th Edition
- [16] Residual thiosulfate tests:
http://wiki.silvergrain.org/wiki/index.php?title=Residual_thiosulfate_tests
- [17] KODAK Hypo Test Solution HT-2 / KODAK Hypo Test Kit
http://www.kodak.com/eknec/documents/1f/0900688a805a721f/EN_ti2518.pdf
- [18] Ed Buffalo: Archival Processing of Prints – unteres Drittel: Hypo Test Estimator
<http://unblinkingeye.com/Articles/Archival/archival.html>
- [19] Haist, Grant: Modern Photographic Processing, Vol. 1, 1979