

Zeitschrift für angewandte Chemie

42. Jahrgang, S. 653—676

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 13

15. Juni 1929, Nr. 24

Fortschritte in der Photographie in den letzten 10 Jahren.

Von Prof. Dr. J. EGGERT, Leipzig und Dr. H. MEDIGER, Dessau.

(Eingeg. 2. April 1929.)

Inhalt: Herstellung von Silbersalzemulsionen. — Optische Sensibilisierung. — Prüfungs- und Analysenmethoden. — Sensitometrie und Messungen an photographischen Schichten. — Prüfung von Blitzlichtmaterialien. — Lichtempfindliche Schichten ohne Silbersalze. — Trocknen photographischer Schichten. — Photographische Schichtträger.

Seit Beendigung des Krieges hat die Photographie und insbesondere die Kinematographie einen ganz außerordentlichen Aufschwung erfahren. Neben ungelösten älteren Problemen sind zahlreiche neue Aufgaben aufgetaucht und bearbeitet worden. Wenn im folgenden, der Aufforderung der Schriftleitung entsprechend, versucht werden soll, die Fortschritte der letzten 10 Jahre in der Photographie und der Kinematographie darzustellen, so kann es sich daher bei der Fülle des Stoffes nur um eine gedrängte Übersicht über diejenigen Neuerungen auf diesen Gebieten handeln, welche dem Beobachter als typisch erscheinen, bzw. welche technische Bedeutung gewonnen haben, da eine Erwähnung aller interessierenden Arbeiten und Patente und insbesondere der rein akademischen wissenschaftlichen Veröffentlichungen weit über den Rahmen einer Zeitschrift für den Fortschrittsbericht zur Verfügung stehenden Raumes hinausgehen würde.

Herstellung von Silbersalzemulsionen. Eines der ältesten Probleme der Emulsionstechnik ist die Frage nach den das Reifungsvermögen bedingenden Bestandteilen der Gelatine. Die Emulsion der photographischen Platten und Filme stellt bekanntlich eine erstarrte Gelatineschicht dar, welche Silberhalogenide, insbesondere Silverbromid, enthält. Die Silberhalogenide werden in der geschmolzenen Gelatine durch doppelte Umsetzung von AgNO_3 und KBr erzeugt. Die Fällung im kolloiden Medium führt zunächst zu sehr kleinen Silberhalogenidkörnern von verhältnismäßig geringer Lichtempfindlichkeit. Durch eine Nachbehandlung, die sogenannte Reifung, mit Ammoniak oder durch Digestion bei erhöhter Temperatur wird eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit herbeigeführt. Der Erfolg dieser Reifung hängt jedoch weitgehend vom Charakter der jeweils verwendeten Gelatine ab, es gibt gut reifende, schlecht reifende und überhaupt nicht reifende Gelatinen und solche, welche zu gut reifen, indem die mit ihnen hergestellten Emulsionen schleieren, d. h. unabhängig von der Belichtung eine allgemeine mehr oder weniger starke Reduktion des Halogensilbers aufweisen. Irgendein einfaches Kriterium für den Reifungscharakter der Gelatinen gab es nicht, nur wenn man einen Emulsionsansatz herstellte, konnte man ihn erkennen. Zwar hatte jahrzehntelange Erfahrung zu gewissen Verfahren geführt, um möglichst gut reifende Gelatinen zu erzeugen bzw. schlecht reifende durch Abmischung mit besseren Qualitäten zu verbessern, aber alles blieb reine Empirie, und große Mengen von Gelatine mußten in den photographischen Fabriken als ungeeignet verworfen werden. Über das Wesen der das Reifungsvermögen bedingenden Bestandteile der Gelatine herrschten sehr widersprechende Ansichten.

Unabhängig voneinander wurde nun in den Laboratorien der Kodak-Gesellschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G. das Wesen der Reifungs-

substanzen erkannt¹⁾ und zur Ausarbeitung von Verfahren zur regelbaren Beeinflussung des Reifungsvermögens beliebiger Gelatinen verwertet. Shppard faßte in einer Veröffentlichung²⁾ die Ergebnisse der Arbeiten des Kodak-Laboratoriums zusammen, welches aus Eiweißstoffen isolierte Senföle als Reifungssubstanzen erkannte und verwendete. Der Weg zu diesen Erkenntnissen ist aus den nachstehenden Patenten zu ersehen.

Punnett digierte³⁾ tierische Gewebe, insbesondere tierische Gelatine, mehrere Tage mit Wasser bei mäßiger Temperatur, zog die Flüssigkeit dann ab, dampfte sie ein und erhielt so eine Paste oder ein trockenes Pulver, welches Extrakte der Eiweißkörper enthielt und der photographischen Emulsion — in einem beliebigen Stadium der Herstellung in kleinen Mengen zugesetzt — eine höhere Allgemeinempfindlichkeit verleiht. Das Verfahren soll sich besonders für Ammoniakemulsionen eignen. Die auf diese Weise bereitete Reifungssubstanz löst sich kolloid in Wasser, reagiert neutral und soll weder von Alkalien noch von Säuren zersetzt werden. Angaben über die chemische Natur der wirksamen Stoffe werden noch nicht gemacht.

Shppard extrahierte tierische⁴⁾ und pflanzliche Rohstoffe⁵⁾, insbesondere Samenkörper, z. B. Senfsamen, in fein zerkleinerter Form mit Ligroin. Die erhaltene Lösung wird eingedampft und mit Äthanol aufgenommen. Der Extrakt gleicht in seiner Wirkung der vorhergenannten Reifungssubstanz und ist durch einen Gehalt an Sterolen gekennzeichnet.

In weiteren Patenten⁶⁾ schlägt Shppard zur Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit den Zusatz wohldefinierter Verbindungen vor, welche ein zweiwertiges S-, Se- oder Te-Atom in doppelter Bindung an einem Metalloid, welches noch mit mindestens einer weiteren Atomgruppe verbunden ist, enthalten. Genannt werden u. a. Thiosinamin, Allylisotellurocyanat, Thiosemicarbazid, Na-Thiosulfat. Die Wirksamkeit dieser Körper wird damit erklärt, daß sie langsam S, Se und Te abspalten, welche auf den Bromsilberkörnern einzelne ultramikroskopische Keime von Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te bilden. An diesen Keimen bilden sich bei Belichtung die Entwicklungszentren. Shppard schlägt ferner vor, Gelatine gänzlich von allen reifenden Bestandteilen zu befreien und ihr durch Zusatz von Körpern der genannten Art willkürlich ein bestimmtes Reifungsvermögen zu erteilen.

¹⁾ Nach mündlicher Mitteilung kamen zur gleichen Zeit in Deutschland auch Luther und Manenberg zu ähnlichen Erkenntnissen, ohne sie jedoch zu veröffentlichen.

²⁾ Photographic Journ. 65, 8, 380 [1925].

³⁾ Amer. Pat. 1 600 736.

⁴⁾ Amer. Pat. 1 574 943.

⁵⁾ Amer. Pat. 1 574 944.

⁶⁾ Amer. Pat. 1 574 944, 1 602 591, 1 602 592.

Schließlich bringt Sheppard die Reifungs-
substanz, z. B. Allylsenföl, auch in latenter Form in die Emulsion und macht sie erst später frei⁷). Allylsenföl wird aus Senfsamen in Form des Glucosids isoliert, der Emulsion zugesetzt und später durch Enzyme gespalten und so aktiviert. Hieraus ergibt sich gleichzeitig, daß die obengenannten Reifungssubstanzen mit S, Se oder Te in doppelter Bindung auch aus pflanzlichen und tierischen Rohstoffen erhalten werden können.

Au die Veröffentlichung von Sheppard schloß sich eine Diskussion, an welcher sich Knöche⁸, H. H. Schmidt⁹, Henry¹⁰ und Kögel und Steigmann¹¹ beteiligten. Sheppard erwähnte darauf¹²). Lumière und Seyewetz teilten mit¹³), daß sie bereits im Jahre 1906 durch Extraktion von Gelatine mit kaltem Wasser und Eindampfen eine Reifungssubstanz dargestellt haben, welche unempfindliche Gelatine in ihrem Reifungsvermögen verbesserte. Im Jahre 1910 habe sie als empfindlichkeitssteigernde Körper unter anderem Thiocarbamid und Guanidinsulfocyanat verwendet. Da die Entdeckungen gewerblich verwertet wurden, unterblieb ihre Veröffentlichung.

Aus dem Jahre 1925 stammen auch die ersten Patente der I. G. Farbenindustrie A.-G., welche die Isolierung von reifenden Substanzen und deren Verwendung zur Empfindlichkeitssteigerung zum Gegenstand haben. Nach Dieterle, Matthies und Reitstötter¹⁴) werden pflanzliche oder tierische Proteine durch alkalische oder fermentative Hydrolyse unter teilweiser Oxydation abgebaut. Die Hydrolysate können nach Neutralisation unmittelbar der Emulsion zur Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit zugesetzt oder zunächst angereichert werden. Zum gleichen Zweck werden von Mauerhoff¹⁵) die Produkte der sauren Hydrolyse von pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen vorgeschlagen. Auch durch Elektrodialyse lassen sich nach Dieterle, Matthies und Reitstötter¹⁶) aus Proteinen reifende Stoffe isolieren. Sowohl die Abscheidungen an der Anode wie an der Kathode wirken empfindlichkeitssteigernd. Weiterhin wird¹⁷) die Verbesserung photographischer Gelatinen durch Zusatz von Produkten der beschriebenen alkalischen, fermentativen oder sauren Hydrolyse und der Elektrodialyse unter Schutz gestellt.

Später wurden von Matthies, Wulff und Dieterle¹⁸) wasserlösliche Salze mit mindestens drei S-, Se- oder Te-Atomen im Anion, welche schwerlösliche, sich allmählich unter Bildung von Ag₂S, Ag₂Se bzw. Ag₂Te zersetzen Ag-Verbindungen bilden, und von Matthies und Wendt¹⁹) organische Körper mit einem oder mehreren S-Atomen in einfacher Bindung und der gleichen Fähigkeit zur Bildung von Silbersalzen als reifende Körper erkannt. Auch hier wird die Bildung von Schwefelsilberkeimen am Bromsilberkorn als Ursache der Empfindlichkeitssteigerung bezeichnet²⁰). Nach einem weiteren Verfahren von Wendt²¹) wird die photographische Gelatine durch Behandlung mit Schwefel oder schwefelhaltigen, an sich

nicht zur Reifung von Emulsionen geeigneten Körpern, insbesondere Natriumsulfid und Schwefelkohlenstoff, in ihren Reifungseigenschaften verbessert.

Während bei den besprochenen Verfahren eine Empfindlichkeitssteigerung durch Erzeugung von Schwefelsilberkeimen in der Emulsion erreicht wird — erwähnt sei noch die von Sheppard und Wightman ausgeführte Einführung von Ag₂S-Keimen im Badeverfahren²²) —, wurde andererseits verschiedentlich eine Steigerung der Empfindlichkeit auch mit Hilfe von anderen Keimen versucht. Schwarz und Stock setzten der Emulsion Metall- oder Metalloxydsole zu²³), Kropff verwendete zum gleichen Zweck AuCl₃²⁴), Jenisch kolloide Edelmetalle in statu nascendi²⁵). Carroll und Hubbard erzielten durch Zusatz von kolloidem Gold und Silber eine gewisse Empfindlichkeitssteigerung, wobei sich dieser Effekt jedoch in der Nachreifung in sein Gegenteil verkehrte²⁶).

Schließlich liegt auch der Gedanke nahe, in der Emulsionschicht durch eine schwache diffuse Vorbelichtung eine Anzahl von Keimen zu erzeugen und damit die Empfindlichkeit zu steigern. Der praktische Wert dieses an sich seit Jahrzehnten bekannten Verfahrens ist gering, wenn sich natürlich auch unter geeigneten Versuchsbedingungen gelegentlich ein gewisser Effekt feststellen läßt. Trotzdem beschäftigt das Problem immer wieder einmal die Fachwelt. In letzter Zeit schlugen Conrad und Schuhmacher eine Vorbelichtung mit Licht von 480 bis 530 m μ vor²⁷).

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Empfindlichkeitseigenschaften einer Emulsion sind auch die Adsorptionsverhältnisse an der Oberfläche der Bromsilberkörner. Fajans und Frankenburg untersuchten die Besetzungsdichte bei der Absorption von Silberionen, also am sogenannten Silberkörper, und stellten eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit nach größeren Wellenlängen fest, wenn Silber- oder Hydroxylionen adsorbiert sind²⁸).

Auch die Wasserstoffionenkonzentration während der Prüfung beeinflußt die Empfindlichkeit. Rawling fand, daß die Empfindlichkeit bei niedrigerer Wasserstoffionenkonzentration höher ist. Durch Zusatz von Säure bei einer bei bestimmtem pH-Wert gereiften Emulsion sinkt die Empfindlichkeit fast augenblicklich. Der Vorgang ist umkehrbar. Der eintretende Empfindlichkeitsrückgang ist abhängig von der jeweils verwendeten Gelatinesoorte²⁹).

Die Vorgänge bei der Reifung sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.

Schmidt betrachtete die Reifung vom Standpunkt der Ionendeformationslehre und kommt zu der Auffassung, daß der Gittertypus der Körner in der Vorreifung festgelegt wird, während die Nachreifung sich in der Abspaltung von am Gitter adsorbierten Bromionen auswirkt³⁰). Steigmann nimmt bei der Nachreifung fermentative Vorgänge an³¹). Lüppö Cramer untersucht u. a. die Wirkung verschiedener Bromsalze, die Rolle des Jodsilbers und des Bromsalzüberschusses³²). Vor und nach der Keimzerstörung durch Chromat erhält er parallele Kurven und schließt daraus, daß die Gradation einer Emulsion bereits vor der Reifung bestimmt ist³³). Eine ähnliche Beobachtung teilte Clark³⁴) von Einkornsichten mit. Die Wirkung des Jodsilbers in der Emulsion untersuchten

⁷⁾ Amer. Pat. 1 591 499.

⁸⁾ Kinotechn. 1925, 512 und Photogr. Industrie 1926, 433 u. 1016. ⁹⁾ Photogr. Industrie 1925, 1192 u. 1415.

¹⁰⁾ Rev. Française Photographie 1925, 292.

¹¹⁾ Photogr. Industrie 1925, 1387; 1926, 433.

¹²⁾ Ebenda 1925, 1414; Kinotechn. 1926, 9; Photogr. Industrie 1926, 280.

¹³⁾ Rev. Française Photographie 1925, 291.

¹⁴⁾ D. R. P. 464 450.

¹⁵⁾ D. R. P. 468 171.

¹⁶⁾ D. R. P. 437 900.

¹⁷⁾ D. R. P. 448 775 und 468 604.

¹⁸⁾ D. R. P. 463 879.

¹⁹⁾ D. R. P. 458 286.

²⁰⁾ Diese Körper eignen sich nicht nur für Ammoniak-, sondern auch für Siedeemulsionen. ²¹⁾ D. R. P. 467 179.

²²⁾ Photographic Journ. 1927, 219.

²³⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1922/24, 26. ²⁴⁾ Photogr. Industrie 1925, 1145.

²⁵⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1926/27, 248. ²⁶⁾ Bur. Stand. Journ. Res. 1928, 565.

²⁷⁾ D. R. P. 417 372, Ormuzdlampe.

²⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 105, 255, 273 [1923].

²⁹⁾ Photographic Journ. 1926, 495; 1927, 42; 1929, 83.

³⁰⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1924/25, 201. ³¹⁾ Photogr. Industrie 1927, 550.

³²⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1924/25, 84, 111, 122, 227, 286; 1926/27, 291.

³³⁾ Camera (Luzern) 1927/28, 39.

³⁴⁾ Photographic Journ. 1924, 91.

ferner Schleußner und Beck, welche einen Gehalt von 1–5% AgJ in Bromsilberemulsionen am günstigsten fanden^{35).} Baldsiefen, Renwick und Sease setzten emulgieretes AgJ zu frisch hergestellter AgBr-Emulsion zu, wobei letztere die AgJ-Körner unter Bildung gemischter Jodbronmsilberkörner peptisierte^{36).} Jahr untersuchte die Wirkung des Jodsilbergehaltes auf die Sensibilisierung^{37),} Sheppard die Wirkung löslicher Jodide und Cyanide^{38).} Huse und Meulendyke erörtern die spektrale Empfindlichkeit von Jodbronmsilberemulsionen^{39),} Thorne Baker und Balmain die Beziehung zwischen Farbenempfindlichkeit und Gradation^{40).}

Sheppard, Wightman und Trivelli klärten in zahlreichen Arbeiten die Struktur der photographischen Emulsion und die Beziehungen zwischen Korngröße, Schleier und Empfindlichkeit und zwischen Korngrößenverteilung und Gradation^{41).}

Wichtig ist bei der Emulsionsherstellung auch die Bekämpfung der Schleierneigung mancher Gelatinesorten. Reitsößer macht zu diesem Zweck Zusätze von Thiazolverbindungen^{42),} während Wulff und Wendt Imidazole verwenden^{43).} Sheppard nimmt an, daß diese Körper mit dem Halogensilber Komplexverbindungen, zunächst an den Grenzflächen Silbersulfid-Halogensilber, bilden und so die Entwicklung hemmen^{44),} Steigmann vermutet, daß die schleierwidrigen Stoffe infolge ihrer Eigenschaft als Wasserstoffakzeptoren wirksam sind^{45).}

Optische Sensibilisierung. Auf dem Gebiete der Herstellung der optischen Sensibilisatoren nahm Deutschland dank der Arbeit Königs und der Höchster Farbwirke bis zum Kriegsausbruch eine überragende Stellung in der Welt ein. Als der Krieg die Handelsbeziehungen unterbrach, sahen sich die Industrien der feindlichen Länder plötzlich auf dem Gebiet der Farbstoffe und damit auch auf dem der Sensibilisierungsfarbstoffe ganz auf sich selbst angewiesen. Unter diesem Druck wurde, besonders in England und Nordamerika, sehr lebhaft gearbeitet, mit dem Erfolg, daß beide Länder eine Zeitlang auf diesem Gebiet den Vorsprung Deutschlands weitgehend eingeholt hatten. Es sei in diesem Zusammenhang u. a. auf die Arbeiten⁴⁶⁾ von Adams, Bloch, Brauholtz, Briggs, Dudson, Hamer, Holler, Mills, Pope, Schoen, Smith hingewiesen.

Als Grünsensibilisator brachten die Höchster Farbwirke das Pinaflavol auf den Markt^{47).} Sie beschreiben die Herstellung von Grünsensibilisatoren durch Kondensation von Salzen der Pyridinammoniumbasen in Gegenwart von Katalysatoren mit Dialkylaminobenzaldehyd^{48).} Im Kryptocyanin und Neocyanin wurden Sensibilisatoren für Rot und Infrarot gefunden^{49).} Für dieses Spektralgebiet brachten die Höchster Farbwirke ferner das Rubrocyanin und das Allocyanin auf den Markt.

³⁵⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1921/22, 105. ³⁶⁾ Photographic Journ. 1926, 163.

³⁷⁾ Photogr. Industrie 1926, 731.

³⁸⁾ Photographic Journ. 1922, 88.

³⁹⁾ Ebenda 1926, 306.

⁴⁰⁾ Ebenda 1926, 299.

⁴¹⁾ Journ. physical Chem. 1921, 181, 561; Photographic Journ. 1921, 400; Journ. opt. Soc. America 1921, 171; Journ. Franklin Inst. 1922, 845, 779, 802; Journ. physical Chem. 1923, 1, 141, 466; Trans. Faraday Soc. 1923, 270; Journ. physical Chem. 1924, 529; Journ. Franklin Inst. 1924, 507, 629; Photographic Journ. 1925, 134. ⁴²⁾ D. R. P. 301 291. ⁴³⁾ D. R. P. 445 753.

⁴⁴⁾ Photographic Journ. 1929, 37.

⁴⁵⁾ Photogr. Industrie 1927, 970.

⁴⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 2004, 2724; 123, 246, 2288, 2804; 127, 211; 117, 1550; 129, 2796; 125, 1348; 130, 206, 1472; Journ. opt. Soc. America 1926, 397; Photographic Journ. 1928, 21; Journ. Amer. chem. Soc. 1920, 2661.

⁴⁷⁾ Photogr. Korrespondenz 1921, 29. ⁴⁸⁾ D. R. P. 395 666.

⁴⁹⁾ Journ. opt. Soc. America 1926, 397.

Eder stellt eine vergleichende Tabelle der spektralen Farbenempfindlichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber und der Wirkung der wichtigsten Farbensensibilisatoren auf^{50).}

Ilford Ltd. verbessert die Haltbarkeit und Farbenempfindlichkeit von mit Isocyanin sensibilisierten Bromsilberemulsionen durch Zusatz von Farbstoffen der Auramin- oder Imidodiphenylmethanklasse bzw. verwendet diese Körper allein zur Sensibilisierung^{51).} Namias unterdrückt durch Borsäure die Schleierneigung bei der Sensibilisierung mit Pinacyanol und Pinachrom^{52).} Von Hübel untersucht die verschiedene Wirkung des Alkohol-, Ammoniak- und Boraxzusatzes bei der Farbstoffsensibilisierung^{53).}

Capstaff und Bullock sensibilisieren Bromsilbergelatine für Infrarot durch Baden in 5proz. Na-Bisulfit-Lösung, Wässern, Baden in verdünnter Kaliumcarbonatlösung und Wässern^{54).} Steigmann fand dies bei der Nachprüfung nicht bestätigt und erreichte höchstens eine Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit^{55).} Lüppö-Cramer glaubt, daß der Einstieg des Effektes weitgehend von der Vorgeschichte der verwendeten Platten abhängt^{56).} Eine originelle Methode zur Infrarotsensibilisierung schlägt Terenin vor^{57).} Er sensibilisiert eine hochempfindliche Platte mit grünen oder schwarzen Farbstoffen, z. B. Malachitgrün oder Nigrosin, und gibt dann eine kurze Vorbelichtung. Bei nachfolgender Belichtung im Infrarot werden die vorbelichteten Flächen entschleiert, es entsteht ein infrarotes Positiv. Renwick erreicht durch Baden in sehr verdünnter Jodkaliumlösung eine Sensibilisierung für Grün, Gelb und Rot^{58).} Zur Sensibilisierung für Ultraviolett überziehen Duclaux und Jeantet Trockenplatten mit einer Schicht von Askulin in Öl und Benzin^{59).}

Gimpel und Monillard wollen die Empfindlichkeit von Autochromplatten erhöhen durch Baden mit einem Gemisch von Pinaverdol-, Pinachrom-, Pinacyanol-Lösungen mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung^{60).}

Eine Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit durch Farbstoffe, insbesondere Pinaflavol, beobachtete Lüppö-Cramer bei Chlorsilber-, kornlosen und mittelkörnigen Diapositivemulsionen^{61).}

Ein erhöhtes Interesse fand die Grün- und Rot-sensibilisation infolge der stetig zunehmenden Verwendung von panchromatischem bzw. für bestimmte Spektralbereiche sensibilisiertem Film. Während der panchromatische Film dem Bedürfnis nach möglichst getreuer Farbwiedergabe entgegenkommt, ermöglicht der für bestimmte Strahlengebiete sensibilisierte Film die Erzielung besonderer Effekte.

Angaben über Farbenempfindlichkeit und sonstige Eigenschaften des panchromatischen Kinefilms von Kodak, Agfa und Perutz machen Emmermann und Brandt⁶²⁾ sowie Jacobsohn^{63).}

Das neue panchromatische Filmmaterial hat übrigens eine Umwälzung in der Beleuchtungstechnik der Aufnahmetateliere, nämlich den Übergang vom Bogenlicht zu Glühlampen, herbeigeführt. Wir verweisen auf die Veröffentlichungen von Bloch^{64),} Reeb⁶⁵⁾ und Emmermann^{66a).} Das neue Atelier der Terra ist in dieser Art eingerichtet^{66).}

⁵⁰⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1926/27, 139. ⁵¹⁾ D. R. P. 328 557 u. 321 558.

⁵²⁾ Photogr. Korrespondenz 1920, 113.

⁵³⁾ Photogr. Chron. 1920, 41.

⁵⁴⁾ Brit. Journ. Photography 1920, 719.

⁵⁵⁾ Photogr. Industrie 1923, 457. ⁵⁶⁾ Ebenda 1924, 357.

⁵⁷⁾ Ztschr. Physik 23, 294.

⁵⁸⁾ Brit. Journ. Photography 1921, 34.

⁵⁹⁾ Ebenda 1921, 417. ⁶⁰⁾ Photogr. Industrie 1924, 362.

⁶¹⁾ Photograph 1921, Heft 43 u. 61; Photogr. Industrie 1922, 238.

⁶²⁾ Photogr. Chron. 1926, 490; Filmtechn. 1928, 205, 405.

⁶³⁾ Photogr. Industrie 1928, 1153.

⁶⁴⁾ Kinotechn. 1928, 317, 343; Photogr. Korrespondenz 1928, 219.

⁶⁵⁾ Kinotechn. 1928, 346; Photogr. Korrespondenz 1928, 252, 285. ^{66a)} Filmtechn. 1928, 180. ⁶⁶⁾ Filmtechn. 1928, 203.

Um bei Tageslicht Bilder mit dem Charakter von Nachtaufnahmen herzustellen, verwendet man Emulsionen, welche für das infrarote Strahlengebiet sensibilisiert sind. Kodak bringt einen Film dieser Art als K-Film, Agfa als R-Film, Dupont als Infra-D-Film auf den Markt^{67).}

Für kinematographische Nachtaufnahmen ist man zur Verwendung von hypersensibilisiertem Film übergegangen.

Zeiß-Ikon bringt einen solchen Film als Nox-Film, Agfa als Superpan-Film in den Handel^{68).}

An dieser Stelle soll noch ein eigenartiger Filmtyp, der Dup-Film, erwähnt werden, der von Eastman Kodak und Agfa in den Handel gebracht wird. Dieser Film besitzt eine feinkörnige, sensibilisierte und gelb angefärbte Emulsion und dient unter Violettfilter zur Herstellung von Duplikatnegativen ohne Verschlechterung der Gradation. Eigenschaften und Wirkungsweise des Films werden von Busch⁶⁹⁾ und Dehio⁷⁰⁾ besprochen. Ein Film ähnlicher Art wird auch von der Technicolor Motion Picture Corporation beschrieben^{71).}

Prüfungs- und Analysenmethoden. Für die durch das anwesende Kolloid sehr erschwerte Analyse photographischer Emulsionsschichten wurden verschiedene Vorschläge gemacht. Zur Bestimmung des Silbers fixiert K. Kieser die Emulsionsschicht aus und titriert die Thiosulfatlösung mit Na₂S-Lösung^{72).} Um den Endpunkt der Titration festzustellen, wird auf Papier neben einem Tropfen alkalischer Bleisalzlösung getüpfelt, bis eine Fällung von PbS auftritt. Eggert wäscht die Emulsion mit warmem Wasser ab, versetzt mit KCN im Überschuß und titriert mit AgNO₃ in Anwesenheit von ammoniakalischer KJ-Lösung als Indikator bis zur Ausfällung von AgJ^{73).} E. Müller arbeitete mit Hartmann und Tropitzsch eine Methode zur elektrometrischen Titration der Silbersalze in Filmen und Trockenemulsionen aus^{74).} Die Silberhalogenide werden mit einer KCN-Lösung herausgelöst und elektrometrisch mit AgNO₃ titriert. Falls es nötig ist, die Gelatine mit in Lösung zu bringen, wird ihr Einfluß auf die Titration durch größere Verdünnung oder Zusatz von Na₂CO₃ unschädlich gemacht. E. Lehmann bestimmt das Silber in photographischen Papieren, indem er dieselben bei Tageslicht belichtet, 15 Minuten entwickelt, trocknet, das entwickelte Silber mit konz. Salpetersäure löst und nach Volhard titriert^{75).} Auf dickere Plattenschichten ist das Verfahren wegen ungenügender Reduktion durch den Entwickler nicht anwendbar.

Luther teilte eine Methode zur qualitativen Ermittlung der photographischen Brauchbarkeit von Gelatinen mit^{76).} Er beobachtet die Geschwindigkeit der Bildung von PbS bei der Reaktion der Gelatine mit alkalischer Bleioxydlösung. Die Methode beruht auf der Auffassung, daß die Reifung durch Bildung von Schwefelsilberkeimen bedingt wird. Wentzel gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Prüfung der physikalischen Eigenschaften der Gelatine^{77).}

Sensitometrie und Messungen an photographischen Schichten. Während bisher die Zeitsensitometrie vorherrschte, machte sich in neuerer Zeit ein starkes Interesse für die Intensitätssensitometrie, also für verlaufende Schwärzungsskalen, bemerkbar. Stolze, Goldberg, Luther und Weigert schlugen bereits vor Jahren⁷⁸⁾ die Belichtung der zu sensitometrierenden Schicht unter einem Graukeil vor. Es sei hier auf Goldbergs Werk, *Aufbau des photographischen Bildes*, Verlag

Knapp, Halle, hingewiesen, welches eine zusammenfassende Darstellung sensitometrischer Probleme gibt.

Ein neues Graukeilphotometer, welches auch die Farbenempfindlichkeit zu prüfen gestattet, stellten Eder und Hecht her^{79).} Der Keil ist hier durch Striche in verschiedene Stufen eingeteilt. Mit Hilfe von Korrektionsfaktoren läßt sich die damit ermittelte relative in wahre Farbenempfindlichkeit umrechnen^{80).}

Die Intensitätssensitometrie steht und fällt mit der Qualität der zur Verfügung stehenden Graukeile, deren exakte Herstellung Schwierigkeiten bietet^{81).} Lehmann findet bei Nachprüfung verschiedener Keile, daß ihr Farbton und die mangelnde Konstanz der Opazitätszunahme zu Fehlmessungen Anlaß geben können^{82).}

Zur Photometrierung photographischer Schwärzungen wird vor allem der Densograph von Goldberg⁸³⁾ benutzt. Hier werden die Schwärzungen mit den Dichten eines verschiebbaren Rauchglaskeils verglichen, dessen Stellung bei jeder Beobachtung auf einer Papierfläche registriert wird. Während bei diesem Apparat die Vergleichung der Schwärzungen noch subjektiv und vom jeweiligen Beobachter abhängig ist, konstruierten Moll, Dobson, Becker Photometer, welche die Schwärzungen automatisch mit Hilfe von photoelektrischen Zellen oder Thermoelementen messen^{84).}

Ein Densitometer zur Messung großer photographischer Dichten konstruierte Jones nach dem Prinzip der Sektorenschwächung^{85).}

Stenger und v. Ku jawa verglichen die Messungen mit dem Polarisationsphotometer von Martens und mit dem Densographen von Goldberg^{86).} Bull und Cartwright führen Differenzen zwischen Messungen gleicher Dichten mit verschiedenen Apparaten darauf zurück, daß ein Teil des durchgelassenen Lichtes zerstreut wird, und beobachten in einzelnen Fällen einen Verlust von mehr als 10%^{87).} Arens zeigte, daß zwei mit dem Polarisationsphotometer aufgenommene Kurven, die von zwei Schwärzungsskalen aufgenommen sind, deren Substanzen verschiedenartige Wellenkomplexe durchlassen, also z. B. Silberschicht und ausgebleichte Silberschicht, keinen gültigen Schluß auf die Kopiereigenschaften der beiden Schwärzungsskalen zulassen, da das Auge auf die Schwärzungen anders reagiert als die lichtempfindliche Schicht^{88).} Lehmann schlug vor, bei den Kurven von Positivemulsionen die Schwärzung nicht als Funktion des Logarithmus der Belichtung, sondern als Funktion der Lichtmenge selbst aufzutragen, um so den Bereich der schwachen Belichtungen besser darzustellen^{89).}

Die Sensitometrie photographischer Entwicklungspapiere und Auskopierpapiere beschreibt Formstecher^{90).}

Während bisher die mit Sensitometer und Densograph ermittelten Schwärzungswerte in Form einer Kurve dargestellt wurden, schlugen Arens und Eggert erstmalig eine räumliche Darstellung der Schwärzung vor^{91).} Die Schwärzung wird sowohl als

⁶⁷⁾ Photogr. Korrespondenz 1919, 244; vgl. auch Eder, Ein neues Graukeilsensitometer für Photographie, Verlag Knapp, Halle 1912.

⁶⁸⁾ Photogr. Industrie 1927, 915.

⁶⁹⁾ Über ihre Herstellung vgl. Goldberg, Aufbau d. phot. Bildes, 2. Aufl., S. 94.

⁷⁰⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1921/22, 214.

⁶⁸⁾ Kinotechn. 1923, 529.

⁷¹⁾ Proceed. physical Soc., London, Juni 1921; Proceed. Roy. Soc., London, 1923, 104; Journ. scient. Instruments, August 1924.

⁷²⁾ Journ. opt. Soc. America 1923, 231.

⁶⁶⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochemie 1924/25, 80.

⁶⁷⁾ Photographic Journ. 1925, 177.

⁶⁸⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1920/21, 28.

⁶⁹⁾ Photogr. Industrie 1926, 807.

⁷⁰⁾ Photogr. Korrespondenz 1919, 203 und 1920, 191.

⁷¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 131, 297 [1928].

⁶⁷⁾ Photogr. Industrie 1927, 1247.
⁶⁸⁾ Ebenda 1927, 296; 1928, 374; Phot. Chron. 1928, 475.
⁶⁹⁾ Kinotechn. 1928, 233. ⁷⁰⁾ Ebenda 1928, 237.
⁷¹⁾ Franz. Pat. 610 851. ⁷²⁾ Photogr. Industrie 1920, 20.
⁷³⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1922/24, 209. ⁷⁴⁾ Photogr. Industrie 1924, 305, 332.
⁷⁵⁾ Ebenda 1919, 285. ⁷⁶⁾ Ebenda 1927, 494.
⁷⁷⁾ Photogr. Korrespondenz 1927, 231, 268, 291.
⁷⁸⁾ Phot. Wochensbl. 1885, 17; Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1910/11, 323.

Funktion der Lichtintensität wie auch gleichzeitig als Funktion der Belichtungszeit (in Abhängigkeit von $\log I$ und $\log t$) dargestellt. Die so erhaltene unebene Schwärzungsfäche vermittelt ein anschaulicheres Bild der sensitometrischen Beziehungen einer Emulsion als eine Kurve. Statt der Schwärzungsfäche selbst genügt auch die Angabe der Projektionen auf die Koordinaten. Auf die Grundebene mit den Koordinatenachsen $\log t$ und $\log i$ werden die Kurven gleicher Schwärzungen, auf die Aufrissebene mit den Achsen $\log t$ und s (abhängige Variable) die Kurven gleicher Intensitäten und auf die Seitenriffsebene mit den Achsen $\log i$ und s die Kurven gleicher Zeiten projiziert.

Ferner seien noch einige andere Meßmethoden an photographischen Schichten erwähnt. Shepard untersuchte das Deckungsvermögen photographischer Silberniederschläge⁹²⁾ und beschrieb eine mikrokolorimetrische Methode zur Bestimmung der Silbermengen. Er kommt auf Grund seiner Versuche zu der Annahme, daß der Grad der Veränderlichkeit des Deckungsvermögens der Dichte des Bildes zu den charakteristischen Eigenschaften einer Emulsion gehört. Jones und Deisch beschreiben ein Verfahren zur Messung der Körnigkeit photographischer Silberniederschläge⁹³⁾. Als Maß dient die Entfernung, in der dem Beobachter die Schicht homogen erscheint. Zur Messung der Lichtstreuung photographischer Schichten arbeiten Eggert und Archbold zwei Verfahren aus⁹⁴⁾. Bei dem einen wird die Konturenverwischung eines hinter der Schicht befindlichen Strichrasters, bei dem anderen die Abnahme des Helligkeitsverhältnisses zweier Lichtquellen bei Einschaltung der zu messenden Schicht bestimmt. Es wird eine Größe als Maß für die Streuung definiert. Die für verschiedene Emulsionen ermittelten Maßzahlen decken sich mit der subjektiven Beurteilung der Streuung der betreffenden Schichten. Röß gibt eine mathematische Untersuchung der Abbildungsschärfe und des Auflösungsvermögens im Verhältnis zur Korngröße der Emulsion⁹⁵⁾. Sandvik kritisiert die Verfahren zur Messung des Auflösungsvermögens⁹⁶⁾. Jones beschreibt eine graphische Methode zur Untersuchung der Tonwertwiedergabe von Emulsionen⁹⁷⁾.

Kieser beschreibt eine Apparatur zum Messen des Glanzes photographischer Papiere⁹⁸⁾. Als Maß für den Glanz dient die Polarisation des auf die zu messende Fläche geworfenen Lichts.

Prüfung von Blitzlichtmaterialien. Die photographische Intensität von Kodak-Blitzlicht und von Magnesium in Pulver- und Bandform untersuchte Huse⁹⁹⁾. Beck und Eggert¹⁰⁰⁾ konstruierten eine Apparatur zur zeitlichen photometrischen Verfolgung des Verbrennungsvorganges von Blitzlichtmaterial und ermittelten die Gesamtenergie des emittierten Lichtes und die totale und praktische, d. h. photographisch ausgenutzte Brenndauer.

Lichtempfindliche Schichten ohne Silbersalze. Von jeher sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die Silbersalze in der Photographie durch billigere Stoffe zu ersetzen. Allerdings haben diese Bemühungen bisher nur in den Randgebieten der Photographie, z. B. für manche Zwecke der Reproduktionstechnik und

in der Lichtpauserei Erfolge gezeigt, während sich sonst die Silbersalze behauptet haben.

Athanasiu untersuchte erneut Emulsionen mit Quecksilbersalzen, die an sich bereits lange vorher durch Lippmann bekannt geworden waren¹⁰¹⁾. Die Emulsionen haben wesentlich geringere Empfindlichkeit als Bromsilberemulsionen, die Quecksilverbromidplatte soll sehr feinkörnig, die Quecksilberiodplatte für Grünauaufnahmen ohne Filter geeignet sein¹⁰²⁾. Shepard und Hudson schlagen vor, Emulsionen mit lichtempfindlichen Hg-Salzen unter Zusatz von Reifungssubstanzen mit der C=S-Gruppe herzustellen¹⁰³⁾. Martinez verwendete als lichtempfindliche Substanz mit oder ohne Bindemittel Quecksilbercyanid¹⁰⁴⁾, welches bei der Belichtung schwarzes metallisches Quecksilber ergibt. Als Sensibilisator für Hg(CN)₂ dienen Ferrisalze organischer Säuren, Silbernitrat, Alkalichloride oder dgl.

Um den Preis der Positivkopien von kinematographischen Filmen herabzusetzen, versuchte die Westland-Film G. m. b. H., das Bromsilber der lichtempfindlichen Schicht durch ein Gemisch von Kalumbichromat, Kaliumferricyanid und Kaliumbromid zu ersetzen und die belichtete Schicht anzufärben¹⁰⁵⁾. Dieser Positivfilm hat sich nicht einbürgern können. Mente prüfte das Verfahren nach und fand, daß die Lichempfindlichkeit gegenüber den bekannten Bichromatschichten nicht verbessert ist¹⁰⁶⁾. Knöche besprach die Möglichkeiten des Bichromatfilms für Positivkopien und erwähnte einen neuen Farbstoff der Höchster Farbwerke zum Anfärbeln des belichteten Films, der ein gutes Schwarz ergeben soll¹⁰⁷⁾. Nach einer Notiz, die durch alle Tageszeitungen ging, soll auch in letzter Zeit das Problem des silberlosen Films wieder einmal gelöst worden sein¹⁰⁸⁾. Zweifellos handelt es sich hier wieder um einen mit Bichromaten sensibilisierten Film, der abgesehen von sonstigen Nachteilen wegen der langen Belichtungszeiten mit dem üblichen Positivfilm nicht konkurrieren kann.

Kögel stellte¹⁰⁹⁾ ein Lichtpausmaterial her, indem er Papier, Film oder dgl. mit Diazoanhydriden sensibilisiert und nach erfolgter Belichtung mit Phenolen oder Aminen entwickelt. Durch die Belichtung bilden sich nicht kupplungsfähige Verbindungen, und es entsteht so nach positiven Vorlagen ein positives Azofarbstoffbild. Die Diazoanhydride haben gegenüber früher zum gleichen Zweck vorgeschlagenen Diazoverbindungen den Vorteil besserer Haltbarkeit. Die Firma Kalle & Co. beschreibt weiterhin¹¹⁰⁾ die Herstellung von Positiven nach Negativen, indem man den Diazoanhydriden Alkali und gegebenenfalls Beizen zusetzt und nach dem Belichten mit Wasser oder Alkalien fixiert. Die gleiche Firma schlägt ferner¹¹¹⁾ statt der Entwicklung mit Phenolen oder Aminen eine allgemeine kurze Nachbelichtung und Stehenlassen im Dunkeln, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Einwirkung von gasförmigem Alkali¹¹²⁾ vor. Später bringt Kögel¹¹³⁾ die Diazo- und die Azofarbstoffkomponente gemeinsam auf die Unterlage und kann daher trocken mit gasförmigem Alkali entwickeln. Kalle & Co. entwickelt das gasförmige Alkali aus einem Gemisch von Ammoniaksalz und Kalk¹¹⁴⁾. Neuenhaus macht die Lichtpausen wasserecht, indem er der lichtempfindlichen Schicht oder dem Entwicklungsbad Schwermetallsalze zusetzt¹¹⁵⁾. Das Ozalidpapier und der Ozaphanfilm von Kalle & Co. werden nach diesem Verfahren hergestellt.

⁹²⁾ Photographic Journ. 1926, 470.

⁹³⁾ Journ. Franklin Inst. 1920, 657.

⁹⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 110, 497.

⁹⁵⁾ Astrophysical Journ. 1920, 201.

⁹⁶⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1926/27, 336. ⁹⁷⁾ Journ. Franklin Inst. 1920, 39.

⁹⁸⁾ Photogr. Korrespondenz 1919, 273.

⁹⁹⁾ Journ. Franklin Inst. 1923, 391.

¹⁰⁰⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 1926/27, 367.

¹⁰¹⁾ Eder's Jahrbuch f. Photogr. 1903, 30.

¹⁰²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 176, 1389.

¹⁰³⁾ Amer. Pat. 1 602 589. ¹⁰⁴⁾ Engl. Pat. 232 307.

¹⁰⁵⁾ D. R. P. 427 082. ¹⁰⁶⁾ Photogr. Industrie 1926, 1035.

¹⁰⁷⁾ Kinotechn. 1926, 412.

¹⁰⁸⁾ Dtsch. Allg. Ztg. v. 16. 9. 1928, Beilage Kraft u. Stoff.

¹⁰⁹⁾ D. R. P. 376 385. ¹¹⁰⁾ D. R. P. 379 998.

¹¹¹⁾ D. R. P. 381 551. ¹¹²⁾ D. R. P. 383 510.

¹¹³⁾ D. R. P. 386 433. ¹¹⁴⁾ D. R. P. 419 987.

¹¹⁵⁾ D. R. P. 386 434.

Schwickert und Burg setzen zur Beschleunigung der Entwicklung mit Ammoniakdämpfen der Sensibilisierungslösung hygroskopische Substanzen zu¹¹⁶⁾.

Die Lichtempfindlichkeit der Diazoverbindungen führte Kögel¹¹⁷⁾ auf ihre Fähigkeit zur stereoisomeren Umlagerung im Licht zurück. Eggert und Schröter konnten dagegen quantitativ die Entwicklung von Stickstoff bei der Belichtung verfolgen^{117a)}.

Neue Körper schlägt Kögel ferner für photographische Zwecke in den lichtempfindlichen Ketonen vor¹¹⁸⁾. Genannt werden die Ketone der Anthracenreihe in Form ihrer sulfosauren Salze. Die Körper werden in Bindemitteln auf Schichtträger gebracht und ergeben bei der Belichtung Bilder, welche in Gegenwart von Silbersalzen, welche entweder von vornherein in der Schicht anwesend oder ihr erst nach der Belichtung einverleibt sein können, in üblicher Weise entwickelt werden. Nach einem Zusatzpatent¹¹⁹⁾ werden an Stelle der Ketone andere lichtempfindliche organische Stoffe, welche farblos sind oder sich leicht aus dem Bindemittel entfernen lassen, verwendet. Erwähnt wird Flavindulin.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik verwendet als lichtempfindliche Stoffe die durch Fällen saurer Teerfarbstoffe mit aromatischen p-Diaminoverbindungen erhaltenen Körper¹²⁰⁾. Nach dem Belichten wird mit Bariumhydrat fixiert; es entstehen blaurote Bilder, die durch Chlorlauge einen Rötelton erhalten. Die gleiche Firma schlug ein braun auf weiß kopierendes Lichtpauspapier mit Fe(CO)₅¹²¹⁾ vor. Das Bild wird mit Benzol, Wasser, Alkohol oder Benzin fixiert.

Beebe, Murray und The Wadsworth Watch Case Co. stellten lichtempfindliche Schichten aus Harzen, Kunstrarzen, Asphalt, Tungöl, Leinöl, Kautschuk, Guttapercha u. dgl. her, welche an sich eine sehr geringe Lichtempfindlichkeit besitzen, die aber durch Zusatz von Stoffen, welche im Licht Jod oder ein anderes Halogen in Freiheit setzen, sehr gesteigert werden soll. Als solche Zusätze seien genannt Jodoform, Bleitetraäthyljodid usw.¹²²⁾.

Welche Konstitution den für das Ausbleichverfahren brauchbar erscheinenden Farbstoffen zukommen muß, ist trotz eingehender Versuche bislang nicht ganz geklärt. G. Kögel nimmt an¹²³⁾, daß sie in ihrem Zentralkomplex eine >CH-Bindung, bzw. >C- mit einer außenstehenden mehrwertigen Salzgruppe oder äquivalenten Körper, wie Sauerstoff, besitzen müssen. Die CH-Gruppe kann durch Stickstoff oder Sauerstoff vertreten werden. Ein zweifacher Ersatz der >CH-Gruppe durch Stickstoff vermindert die Sensibilisierungsfähigkeit praktisch auf Null. Aus Untersuchungen über den Sensibilisator schließt er¹²⁴⁾, daß die photochemische Wirkung der Sensibilisatoren auf die Ausbleichfarbstoffe auf einer Reduktion beruht, daß die Ausbleichfarbstoffe eine lichtempfindliche Reduktionsgruppe besitzen müssen, und daß der Wasserstoff an der lichtempfindlichen >NH-Gruppe besonders wirksam ist. Diese Theorie erscheint anfechtbar. Mudrovič kommt zu anderen Annahmen; er erblickt in der Gruppe =Ar=N— das Kennzeichen der Ausbleichfarbstoffe, in der Gruppe $\text{O}=\text{O}-\text{CH}_2-$ das Charakteristikum der Sensibilisatoren¹²⁵⁾.

Steigmann stellte eine neue Hypothese auf, nach welcher Beziehungen zwischen der Sensibilisierung der Ausbleichfarbstoffe und der optischen Sensibilisierung und Desensibilisierung der Silbersalzemulsionen bestehen sollen¹²⁶⁾.

Trocknen photographischer Schichten. Papesch und Zippemayr schlagen vor, die photographische

Emulsionsschicht bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Gelatine zu trocknen und dabei durch hinreichendes Evakuieren die Temperatur in der Schicht so niedrig zu halten, daß ein Abschmelzen nicht stattfindet¹²⁷⁾. Durch Nacherhitzung der trockenen Schichten soll eine höhere mechanische Widerstandsfähigkeit der Emulsionsschicht erreicht werden. Ähnliche Vorschläge sind allerdings auch schon früher gemacht worden.

Neue Trockenmaschinen für photographische Papiere kamen unter dem Namen „Satrox“, „Hochglanzhexe“ und „Agfa-Spiegelglanzpresse“ auf den Markt¹²⁸⁾. Sie trocknen die photographischen Abzüge unter gleichzeitiger Erzeugung von Hochglanz. Die neuen Hochglanztrockenapparate veranlassen die Erzeuger photographischer Papiere, den Emulsionsschichten eine höhere Oberflächenhärtung zu verleihen, da die bisherigen Papiere zum Ankleben an der den Glanz erzeugenden Spiegelglasplatte der Apparate neigten. Schering überzieht die Emulsion zu diesem Zweck mit einer in der Hitze nicht klebenden, leicht diffusiblen Schicht¹²⁹⁾.

Photographische Schichtträger. Der riesige Aufschwung der Kinematographie brachte für die Herstellung des Schichtträgers verschiedene neue Aufgaben. Während in der Photographie lange Jahre nur die Glasplatte als Schichtträger verwendet wurde, welche später zu einem großen Teil durch den Nitrocellulosefilm verdrängt wurde, verlangte die Kinematographie nach einem neuen Material, welches hohe mechanische Festigkeit mit geringer Brennbarkeit vereinigte. Die starke Zugbeanspruchung des Kinofilms bei der ruckweisen Fortschaltung im Aufnahme- und Vorführungsapparat führte zunächst dazu, das mechanisch beste aber sehr brennbare Material, nämlich Nitrocellulose, zu wählen, welche sich bisher weitgehend behauptet hat. Ihre Brennbarkeit suchte man durch Zusätze, z. B. Eisenchlorid und Gelatine¹³⁰⁾ herabzusetzen. Um eine geringere Brennbarkeit zu erreichen, versuchte man bald, Träger aus Celluloseacetat herzustellen. Dieses Material ist jedoch an sich der starken mechanischen Beanspruchung im Vorführungsapparat weniger gewachsen. Man ging daher dazu über, entweder die Brennbarkeit des Nitrofilms durch Nachbehandlung herabzusetzen, oder Schichtträger mit den gewünschten Eigenschaften aus mehreren untereinander verschiedenen Schichten aufzubauen. Es sollen nur einige Vorschläge genannt werden. Grimpe und Voigt¹³¹⁾ versehen den Film nach der photographischen Fertigstellung mit einem Überzug aus Wasserglas, Glycerin und einem Bindemittel, Arent tränkt¹³²⁾ Nitrofilm mit Lösungen von Antimonsalzen, Horan setzt¹³³⁾ Ammonphosphat zu. Haste¹³⁴⁾ beschreibt einen Schichtträger aus Celluloseacetat, der auf beiden Seiten mit Nitrocelluloseschichten überzogen ist, welche Triphenylphosphat enthalten. Pittman¹³⁵⁾ baut einen Schichtträger aus einer Nitrocelluloseschicht mit hohem Stickstoffgehalt und einer Celluloseacetatschicht auf. Stinchfield¹³⁶⁾ verwendet einen Nitrofilm zusammen mit einer oder mehreren Schichten von polymerisiertem Vinylchlorid, wobei der Nitrofilm gegebenenfalls auf der Rückseite zu Cellulose regeneriert

¹¹⁶⁾ Dtsch. Anm. Sch. 81 511, VI, 576.

¹¹⁷⁾ Photogr. Korrespondenz 1919, 368.

^{117a)} Ztschr. Elektrochem. 1928, 602.

¹¹⁸⁾ D. R. P. 467 089.

¹¹⁹⁾ D. R. P. 468 155.

¹²⁰⁾ D. R. P. 337 173.

¹²¹⁾ D. R. P. 416 995.

¹²²⁾ D. R. P. 359 619, 443 825, 444 165; Amer. Pat. 1 574 357, 1 574 359, 1 575 143.

¹²³⁾ Photogr. Korrespondenz 1918, 224, 258; 1922, 39.

¹²⁴⁾ Ebenda 1926, 119.

¹²⁵⁾ Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. Bd. 26, S. 171.

¹²⁶⁾ Photogr. Korrespondenz 1926, 9.

¹²⁷⁾ Photogr. Industrie 1927, 193.

¹²⁸⁾ Ebenda 1927, 169 u. 242; Der Photograph 1929, 86.

¹²⁹⁾ D. R. P. 461 175.

¹³⁰⁾ Amer. Pat. 1 364 342.

¹³¹⁾ D. R. P. 357 484.

¹³²⁾ Amer. Pat. 1 594 201.

¹³³⁾ Amer. Pat. 1 451 313.

¹³⁴⁾ Amer. Pat. 1 532 818.

¹³⁵⁾ Amer. Pat. 1 570 078.

¹³⁶⁾ Amer. Pat. 1 627 935.

ist. Caroll¹³⁷⁾ überzieht ihn auf beiden Seiten, Donohue¹³⁸⁾ auf einer Seite mit Schichten von Äthylcellulose.

Schließlich sind auch Vorschläge gemacht worden, den Schichtträger aus anderen Stoffen als Nitro- oder Acetylcellulose herzustellen. Die Société de Stéarinerie et Savonnerie de Lyon will¹³¹⁾ Celluloseester und -mischester der höheren Fettsäuren, Pollak¹³²⁾ Polymerivate von Harnstoff und Formaldehyd, van Dyk¹³³⁾ Polymerivate des Vinylchlorids, Johnson¹³⁴⁾ Kondensationsprodukte von cyclischen Ketonen und aromatischen oder hydroaromatischen Alkoholen zur Filmherstellung verwenden. Die praktische Brauchbarkeit dieser Erzeugnisse soll sich noch zeigen.

Werthen schlug vor, für den Schichtträger Metall, z. B. Aluminium, zu benutzen¹³⁹⁾, welches er mit einer Alkalisilikatlösung¹⁴⁰⁾ oder mit einem Lack¹⁴¹⁾ vorpräparierte. Dieser neue Film, der nur episkopisch projiziert werden kann, hat sich nicht eingeführt.

Um Unregelmäßigkeiten in den Abmessungen des Films und insbesondere der Perforation auszuschließen, wurde der Film genormt¹⁴²⁾, allerdings ist die Normung noch nicht restlos verwirklicht¹⁴³⁾.

Lummertzheim beschreibt einen einfachen Maßstab zur genauen Messung des Perforationsschrittes¹⁴⁴⁾.

Ein weiteres Problem, welches die Kinematographie mit sich brachte, war die Verhinderung der elektrischen Aufladung des Schichtträgers. Unter gewissen atmosphärischen Bedingungen, Trockenheit, starker Kälte, entstehen auf dem Film infolge der Reibung beim schnellen Fortschalten im Aufnahmeapparat statische elektrische Ladungen, welche nicht abfließen, sondern sich unter Funkenbildung ausgleichen. Die hierbei auf dem Film entstehenden latenten Bilder, welche sich bei der Entwicklung in Form von verästelten Gebilden zeigen, haben Crabtree und Ives¹⁴⁵⁾ beschrieben. Hier wurde durch Zusatz von hygroskopischen Substanzen zum Schichtträger, durch Anbringung geeigneter Rückschichten und durch Aufbau des Trägers aus mehreren verschiedenen Schichten Abhilfe geschaffen. Einige Patente seien genannt. Cobbley¹⁴⁶⁾ trug auf die Rückseite des Schichtträgers eine Lösung von LiCl in Äthanol auf, Seel¹⁴⁷⁾ setzte dem Nitrofilm Na-Hypophosphat und Glycerin oder Glucose und Glycerin zu. Sulzer verleibte¹⁴⁸⁾ dem Nitrofilm wasserlösliche Celluloseäther ein, gab ihm¹⁴⁹⁾ eine Rückschicht aus Celluloseäther oder baute ihn¹⁵⁰⁾ aus zwei Nitrocelluloseschichten auf, von denen die eine hygroskopische Substanzen enthält. Pathé¹⁵¹⁾ versah den Film mit einer Rückschicht aus Nitroacetylcellulose, I. G. Farbenindustrie¹⁵²⁾ mit einer solchen aus Cellulosemischestern oder -ätherestern, z. B. Celluloseacetatphosphat und Celluloseäthylatstearat.

Auch für verschiedene andere Zwecke werden Rückschichten auf dem Schichtträger vorgeschlagen. Rückschichten zur Verhinderung des lästigen Rollens des Films und zur Verhinderung der Lichthofbildung sind bekannt. Perutz schlug zur Verhinderung des Rollens eine Harzrückschicht vor¹⁵³⁾, während F. Baye & Co. zum gleichen Zweck die Filmrückseite mit einer Flüssigkeit behandelte, welche gewisse Zusätze aus dem Film herauslöst¹⁵⁴⁾. Um an Röntgenaufnahmen bei Be-

¹³⁷⁾ Amer. Pat. 1 441 142.

¹³⁸⁾ Amer. Pat. 1 518 396.

¹³⁹⁾ D. R. P. 284 630.

¹⁴⁰⁾ D. R. P. 301 018.

¹⁴¹⁾ D. R. P. 358 092.

¹⁴²⁾ Photogr. Industrie 1922, 24 u. 946.

¹⁴³⁾ Kinotechn. 1928, 127.

¹⁴⁴⁾ Ebenda 1928, 352.

¹⁴⁵⁾ Brit. Journ. Photography 72, 698, 727 [1925].

¹⁴⁶⁾ Amer. Pat. 1 455 428.

¹⁴⁷⁾ Amer. Pat. 1 434 453 u. 1 434 454.

¹⁴⁸⁾ Amer. Pat. 1 418 405.

¹⁴⁹⁾ Amer. Pat. 1 432 367.

¹⁵⁰⁾ Amer. Pat. 1 441 185.

¹⁵¹⁾ Franz. Pat. 611 136.

¹⁵²⁾ Engl. Pat. 270 347.

¹⁵³⁾ D. R. P. 384 839.

¹⁵⁴⁾ D. R. P. 400 677.

trachtung im durchfallenden Licht die Einzelheiten besser erkennen zu können, ordnete Sulzer¹⁵⁵⁾ auf der Rückseite von Zahnenfilmen eine Kolloidschicht mit einem weißen Pigment an. I. G. Farbenindustrie A.-G. erzielte durch geeignete Zusätze eine gekörnte Rückschicht¹⁵⁶⁾, welche die direkte Anbringung von Retuschen gestattet. Diese Rückschicht kommt überall dort in Frage, wo Retuschen notwendig sind, also besonders für Porträtfilme und die in der Reproduktionstechnik verwendeten phototechnischen Filme¹⁵⁷⁾. Hickmann trägt¹⁵⁸⁾ an die Rückseite von Rollfilmen eine Lösung von Farbstoffen in organischen Lösungsmitteln, gegebenenfalls unter Zusatz eines Kolloides an, um so Tageslichtladungsspuren ohne Verwendung des üblichen schwarzen Schutzpapiers herzustellen. Um ein besseres Gleiten des Kinefilms im Aufnahmeapparat zu erreichen, trägt Grosvenor¹⁵⁹⁾ auf der Rückseite ein Gemisch von Graphit und einem Lösungsmittel auf. Hagedorn und Gladhorn¹⁶⁰⁾ verwenden zum gleichen Zweck einen Überzug von Na-Stearat oder einem kolloidal verteilten Pigment.

Beim Durchlaufen durch den Projektionsapparat wird der Film stark beansprucht, so daß nach einer längeren Benutzung die Perforation eingerissen und die Bildfläche verschrammt ist.

Mit verschiedenen Mitteln ist eine Verstärkung des Randes zu erreichen versucht worden. Dilks¹⁶¹⁾ ordnet über beiden Perforationsreihen dünne Metallbänder an, welche mit Zungen in den Perforationslöchern befestigt werden; Driger¹⁶²⁾ bringt beim Gießen des Schichtträgers Textilfasern in die Randflächen; Connill¹⁶³⁾ spritzt eine Metall- oder Harzschicht auf; Meeker¹⁶⁴⁾ klebt je einen Seidenfaden an die Kanten des Films; Lee de Forest¹⁶⁵⁾ gießt einen Film mit verstärktem Rand. Praktisch sind wohl alle diese Verfahren nicht eingeführt worden.

Um die unvermeidlichen Verschrammungen des Films weniger sichtbar werden zu lassen, stellt die Deutsche Celluloidfabrik Eilenburg¹⁷⁰⁾ einen mattierten Schichtträger durch Gießen auf mattierter Unterlage, Glanzfilm A.-G.¹⁷¹⁾ durch Behandeln mit mattierten Prägewalzen her. Nach Goerz Photochemische Werke¹⁷²⁾ wird der Film mit einer Mattierung durch Aufstäuben von Lackstückchen versehen. Rehlander¹⁷³⁾ schlägt neuerdings zum gleichen Zweck einen in der Masse getrübten Schichtträger vor, der zugleich möglichst hohe Lichtdurchlässigkeit besitzen soll.

Stock (Recono-G. m. b. H.) regeneriert das verschrammte Bildband durch ein- bzw. beiderseitiges Behandeln mit einem Gemisch von Weichmachungs- und Lösungsmitteln¹⁷⁴⁾, mit Lösungsmitteln unter Zusatz sehr geringer Mengen von Kolloiden¹⁷⁵⁾ oder indem er die Bildschicht mit Eisessig anquillt und dann ein Kolloid eindringen läßt¹⁷⁶⁾.

Für die Photographie aus der Luft verwendet Shppard Filme mit dunkelblau gefärbtem Schichtträger¹⁷⁷⁾. Das entwickelte Negativ wird ausgebleicht und erscheint in der Aufsicht als Positiv, kann aber trotzdem wie ein Negativ kopiert werden. [A. 54.]

(Fortsetzung folgt.)

¹⁵⁵⁾ Amer. Pat. 1 479 939.

¹⁵⁶⁾ D. R. P. 406 614.

¹⁵⁷⁾ D. R. P. 411 252.

¹⁵⁸⁾ Amer. Pat. 1 638 577.

¹⁵⁹⁾ Amer. Pat. 1 226 655.

¹⁶⁰⁾ D. R. P. 422 971.

¹⁶¹⁾ Franz. Pat. 566 124 und 589 237.

¹⁶²⁾ D. R. P. 446 998. ¹⁶³⁾ Franz. Pat. 621 604.

¹⁶⁴⁾ Engl. Pat. 276 518.

¹⁶⁵⁾ Amer. Pat. 1 515 343. ¹⁶⁶⁾ Franz. Pat. 573 454.

¹⁶⁷⁾ Franz. Pat. 584 453. ¹⁶⁸⁾ Amer. Pat. 1 636 525.

¹⁶⁹⁾ Amer. Pat. 1 659 909. ¹⁷⁰⁾ D. R. P. 411 337.

¹⁷¹⁾ D. R. P. 428 057.

¹⁷²⁾ D. R. P. 390 390, 395 665. ¹⁷³⁾ D. R. P. 469 415.

¹⁷⁴⁾ D. R. P. 421 863. ¹⁷⁵⁾ D. R. P. 424 190 u. 461 430.

¹⁷⁶⁾ D. R. P. 441 949. ¹⁷⁷⁾ Amer. Pat. 1 676 580.