

inaktiven, niedermolekularen Bausteinen möglich ist. Die Leichtigkeit, mit der die charakteristische äußere Gestalt und Größe des Virus aus den Spaltstücken wieder zurückgebildet werden kann, zeigt, daß die Form und Größe des Virus energetisch vor unzähligen anderen möglichen Formen der Aggregation ausgezeichnet sein müssen und sich anscheinend zwangsläufig aus den Eigenschaften der Spaltstücke ergeben. Man ist daher wohl zu dem Schluß berechtigt, daß diese niedermolekularen Komponenten auch eine Zwischenstufe bei der biologischen Synthese des Virus in der Pflanze bilden. Auch die bei der Mutation erfolgende gleichzeitige Umwandlung aller Untereinheiten ist wohl nur unter der

Annahme verständlich, daß die Bildung einer Virusmolekel ihren Ausgangspunkt von einer einzigen Untereinheit nimmt, aus der dann durch eine Reihe identischer Verdopplungen die vollständige Molekel entsteht,

Es zeigt sich also, daß durch eine genaue Konstitutionsermittlung der Virusarten sichere experimentelle Grundlagen für die theoretische Deutung der Selbstvermehrung der Virusarten und damit der Lebewesen überhaupt gewonnen werden. Darüber hinaus wird es bei einer genauen Kenntnis der Konstitution der Virusarten möglich sein, auch neue Ansatzpunkte für die Bekämpfung der Virus-Krankheiten bei Mensch, Tier und Pflanze zu finden.

Eingeg. 24. Januar 1944. [A. 4.]

Die diffusionsechten Farbbildner des Agfacolorfilms

Von Dr. W. SCHNEIDER, Dr. A. FRÖHLICH und Dr. H. SCHULZE

Aus den Wissenschaftl.-Farbenphotogr. Laboratorien der I. G. Farbenindustrie A.-G. AGFA, Wolfen

Von den beiden theoretisch denkbaren Möglichkeiten der Dreifarbenphotographie haben sich bis heute nur die subtraktiven Verfahren einen umfassenden und ständig steigenden Anwendungsbereich sichern können. Das sind Verfahren, bei denen das Licht Veränderungen an einer lichtempfindlichen Substanz — im allg. einem Silber-Salz — bewirkt; mit deren Hilfe in Sekundärprozessen entsprechende Farbstoffbilder erzeugt werden. Bei den älteren subtraktiven Dreifarbenverfahren bestanden die Sekundärprozesse meist in Ausbleich-, Virage- oder Tonungsprozessen. Der Anteil der organischen Chemie beschränkte sich dabei im wesentlichen auf die Lieferung geeigneter Farbstoffe aus vorhandenen Sortimenten. Für eine universelle Anwendung waren diese Verfahren viel zu kompliziert.

Nun waren zwar schon seit einigen Jahrzehnten vor allem von R. Fischer recht klare, wenn auch rein theoretische Vorstellungen über eine einfache Lösung der Dreifarbenphotographie entwickelt worden. Dabei sollten in drei unmittelbar übereinandergelagerten, für rotes bzw. grünes bzw. blaues Licht empfindlichen Schichten mit Hilfe von in diesen Schichten vorhandenen Verbindungen, den „Farbbildnern“, Farbstoffe erzeugt werden. Während nun die photographische und technische Seite dieser Vorstellungen entweder schon teilweise Gestalt gewonnen hatte oder durch Anpassen bekannter Farbbildungsreaktionen an die besonderen Bedingungen des photographischen Entwicklungsprozesses keine grundsätzlichen Schwierigkeiten zu bieten schien, blieb der entscheidende Teil der Aufgabe, nämlich die Verhinderung der Diffusion der Farbbildner von einer Schicht in die andere, ungelöst. Noch bis in die jüngste Zeit hinein finden wir in allen Veröffentlichungen¹⁾ die Ansicht vertreten, daß diese Diffusionsechtheit durch eine möglichst große Unlöslichkeit erzwungen werden soll, ohne daß dabei berücksichtigt wurde, daß dadurch nicht nur die Transparenz der hergestellten Schichten, sondern auch die Reaktionsfähigkeit des Farbstoffbildners herabgesetzt wird. Außerdem müssen Körper, die einer photographischen Schicht zugesetzt werden sollen, indifferent gegenüber der Emulsion und den Sensibilisierungsfarbstoffen sein. Weiter verlangen die Ansprüche an Löslichkeit, Eigenfarbe und Reaktionsfähigkeit eine eingehende Berücksichtigung. Solche Körper gab es nicht und ebensowenig irgendwelche Arbeiten, die erlaubt hätten, Schlüsse auf die mutmaßliche Konstitution derartiger Verbindungen zu ziehen.

Im folgenden soll ein Überblick über den bisher nur zum Teil aus Patentschriften bekanntgewordenen Weg gegeben werden, der zur Synthese der diffusionsfesten Farbbildner des Agfacolorfilms führte.

Aufbau des Agfacolorfilms.

Zunächst seien kurz Aufbau und Wirkungsweise des Agfacolor-Verfahrens²⁾ vorangestellt.

Das nachstehende Schema (Abb. 1) gibt einen Querschnitt durch den Agfacolorfilm.

Auf einer Seite eines Schichtträgers befinden sich drei für verschiedene Teile des Spektrums empfindliche Halogen-

silber-Schichten unmittelbar übereinandergelagert, deren jede einen diffusionsfesten Farbbildner enthält. Außerdem befindet sich zur besseren Farbtrennung zwischen oberster und zweiter Schicht ein Gelbfilter. Durch eine einzige Entwick-

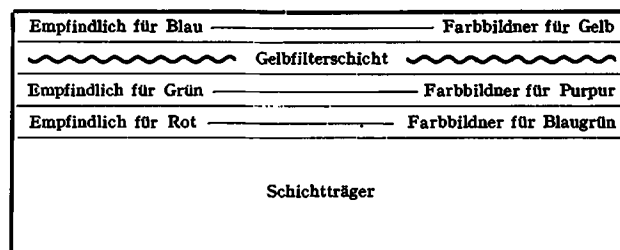
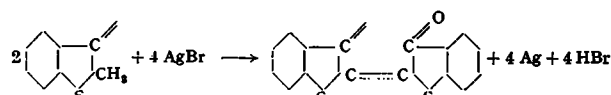


Abb. 1. Querschnitt durch den Agfacolorfilm.

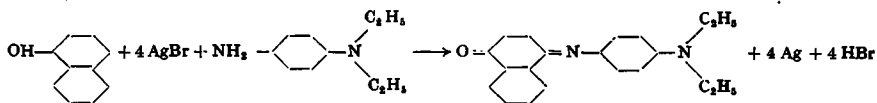
lung mit einem Farbbildner entstehen gleichzeitig in allen drei Schichten Farbstoff- und Silber-Bilder. Nach Bleichen der Silber-Bilder mit einem Oxydationsmittel werden die gebildeten Silber-Salze und das nicht angegriffene Rest-Halogen-silber in allen Schichten gleichzeitig herausgelöst, und man erhält ein reines subtraktives Dreifarbenbild, da auch die Gelbfilterschicht durch die Behandlungsbäder mit entfernt wird.

Stand der Technik bis zum Beginn der Arbeiten.

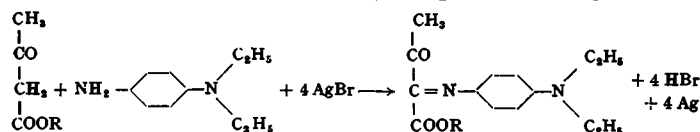
Das Agfacolor-Verfahren macht von der Farbstoffbildungsreaktion Gebrauch, die von Rudolf Fischer aufgefunden und in der deutschen Patentschrift 253 335 aus dem Jahre 1912 beschrieben wurde. Fischer hatte den Anwendungsbereich von Homolhas Entdeckung³⁾ der farbigen Entwicklung beträchtlich erweitert, indem er statt nur eines Farbbildners deren zwei auf das belichtete Halogensilber einwirken ließ. Homolka arbeitete z. B. nach Gl. 1:



während der von Fischer aufgefundenen Prozeß nach Gl. 2 verläuft:



Fischer schlug auch vor, nach Einbeziehung der von Sachs aufgefundenen Azomethin-Reaktion⁴⁾ entsprechend Gl. 3:



mit drei „Farbbildnern“ und einem Entwickler die drei subtraktiven Teilfarben Gelb, Purpur und Blaugrün herzustellen und den von ihm aufgefundenen Entwicklungsprozeß auf das zuerst von Ducos du Hauron angegebene Prinzip der subtraktiven Farbenphotographie zu übertragen. Nach seinen An-

¹⁾ K. u. L. Schinzel: Das Lichtbild, Ausgabe 2, XII, S. 19, September 1936 (vgl. auch Brit. Pat. 508 762, Prior. v. 7. Juli 1936).

²⁾ W. Schneider, Chemiker-Ztg. 65, 369 [1941].

³⁾ Photogr. Korresp. 1907, 55.

⁴⁾ P. Ehrlich u. F. Sachs, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 2341 [1899].

gaben sollten die drei Farbbildner drei übereinandergelagerten, für je ein Drittel des sichtbaren Lichtes empfindlichen Schichten einverleibt und durch eine einzige Entwicklung in allen drei Schichten gleichzeitig die drei subtraktiven Teilfarben Gelb, Purpur und Blaugrün hervorgerufen werden⁶⁾.

Trotz seiner scheinbaren Einfachheit war das Verfahren nicht ausführbar, denn die Farbbildner blieben keineswegs in den für sie bestimmten Emulsionen, sondern diffundierten während der Herstellung und Verarbeitung in die Nachbarschichten, so daß Farbverfälschungen auftraten. Alle später angegebenen Mittel, wie Zwischenschichten, Härtung, unlösliche Farbbildner usw., versagten. Die Fachwelt hielt noch Jahrzehnte später das Verfahren mit Farbbildnern in den Schichten für völlig undurchführbar. Man nahm vielmehr die Diffusion als unabänderlich hin und versuchte, das Problem des Farbfilms mit Hilfe einer kontrollierten Diffusion der Behandlungsbäder in verschiedene Schichttiefen zu lösen (Kodachrom)⁶⁾. Wenn auch das Verfahren nach einigen Jahren wieder verlassen und durch eine aufeinanderfolgende dreimalige Belichtung und Entwicklung ersetzt wurde⁷⁾, so schien doch das Prinzip der gleichzeitigen Dreifarbenentwicklung endgültig aufgegeben zu sein. Nach Überzeugung der AGFA war aber gerade der Gedanke, in allen drei Schichten durch einmalige Entwicklung alle Farben hervorzurufen, von größtem Wert, denn nur auf dieser Basis konnte man unter weitgehender Anlehnung an Erfahrungen und Geräte der Schwarzweißpraxis ein Verfahren entwickeln, dessen schneller, allgemeiner Einführung keine hohen Anschaffungs- und Betriebskosten hindernd entgegenstanden. Das konnte nur geschehen, wenn es gelang, die Diffusion der Farbbildner zu verhindern. Voraussetzung für eine erfolgreiche Bearbeitung dieses Problems war die Schaffung geeigneter Meßmethoden.

Meßmethoden.

Die üblichen Verfahren zur Bestimmung der Diffusionsfestigkeit erfordern zumeist gute Temperaturkonstanz und verhältnismäßig lange Zeiten, oder aber es sind Messungen mit Präzisionsinstrumenten, die gegen äußere Einflüsse recht empfindlich sind. Das sind Bedingungen, die eine schnelle, labormäßige Prüfung erschweren. Andererseits besteht auch kein direktes Bedürfnis zur Bestimmung von Absolutwerten der Diffusionsgeschwindigkeit, denn für die Zwecke der Farbnphotographie ist ein Farbbildner diffusionsfest, wenn er während der Filmherstellung, Lagerung und Verarbeitung in seiner Schicht bleibt. Darum konnten die Prüfverfahren weitgehend dem üblichen Herstellungsprozeß angepaßt werden. Im einfachsten Falle wird ein Film mit einer den zu prüfenden Farbbildner enthaltenden Emulsion begossen. Über diese kommt eine zweite Schicht, die keinen Farbbildner enthält. Nach dem Entwickeln ist in einem Dünnschnitt bei mikroskopischer Betrachtung leicht feststellbar, ob eine Diffusion in die obere Schicht stattgefunden hat.

Abb. 2 zeigt ein Dünnschnittmikrophotogramm eines diffundierenden, Abb. 3 eines nichtdiffundierenden Farbbildners.



Abb. 2.
Dünnschnittmikrophotogramm
eines diffundierenden
Farbbildners.



Abb. 3.
Dünnschnittmikrophotogramm
eines nicht-diffundierenden
Farbbildners.

Das Verfahren hat den Vorzug, mit den üblichen Fabrikationshilfsmitteln leicht reproduzierbare Schichtdicken zu liefern, obwohl selbst bei ziemlich großen Differenzen der Schichtdicke die Auswertbarkeit kaum beeinträchtigt wird.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf weitere Methoden von z. T. größerer Genauigkeit hingewiesen, bei denen man eben-

falls zwei auf einen beliebigen Schichtträger übereinandergelagerte Emulsionsschichten verwendet, von denen nur eine den Farbbildner enthält. Die Diffusion in die zweite Schicht läßt sich z. B. sichtbar machen, wenn man der oberen farbbildnerfreien Schicht eine andere Farbempfindlichkeit gibt als der unteren und durch Belichtung mit entsprechenden Filtern nur die obere Schicht entwickelbar macht. Aus der Anfärbung der oberen Schicht nach der Farbentwicklung ist unmittelbar zu entnehmen, ob der Farbbildner diffundiert oder nicht. Voraussetzung dabei ist, daß die Sensibilisatoren nicht diffundieren, was sich aber im allg. erreichen läßt. Grundsätzlich haben natürlich alle hier besprochenen Verfahren den Nachteil, daß sie nur Relativwerte geben und nur innerhalb eines gewissen, aber des für die Praxis wesentlichen Bereiches brauchbar sind.

Möglichkeiten zur Beeinflussung der Diffusion.

Die Diffusion, wie sie in der mehr oder weniger starken Anfärbung der ursprünglich farbbildnerfreien Emulsionsschicht in Erscheinung tritt, ist von einer Anzahl verschieden stark ins Gewicht fallender Faktoren abhängig. Diese sind z. T. theoretisch erchenbar, z. T. aus größeren Meßreihen als „Regeln“ abgeleitet worden. Aus diesem Material soll nun — unter Vereinfachung durch weitgehende Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung — zunächst ein Überblick über die Art der Einflüsse der einzelnen Faktoren gegeben und von diesen „Richtlinien“ aus der zum Aufbau der diffusionsfesten Farbbildner führende Weg dargelegt werden. Grundsätzlich ist die in eine andere Schicht diffundierende Farbbildnermenge dn erchenbar, u. zw. ist (Gl. 4)

$$dn = Dq \frac{dc}{dx} dt,$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten und q den Querschnitt eines Zylinders bedeuten, in dem in Richtung x die Diffusion längs eines Konzentrationsgefälles dc stattfindet. Gl. 4 gilt unter Voraussetzung konstanter Temperatur. Diese Einschränkung ist ohne weiteres zulässig, da bei photographischen Prozessen die Arbeitstemperaturen im allg. festliegen.

Mit Bezug auf die oben angegebenen Meßmethoden kann man beim Vergleich verschiedener Farbbildner stets mit dem gleichen Querschnitt q und mit der gleichen Zeitspanne dt arbeiten. Ferner kann man in erster Näherung den Abstand dx als konstant ansehen. Wenn man schließlich der einen Emulsion stets die gleiche Farbbildnermenge zusetzt, dann ist auch dc in erster Näherung konstant. Damit sagt aber Gl. 4 aus, daß die Diffusion im wesentlichen von dem für jeden Farbbildner spezifischen Diffusionskoeffizienten abhängig ist.

Diffusion und Zerteilungsgrad.

Über die Größe des Diffusionskoeffizienten lassen sich von vornherein Aussagen machen. Die Beziehungen sind besonders leicht übersehbar, wenn man sich auf völlig unlösliche Farbbildner beschränkt, deren Teilchen angenähert kugelförmig sind und die keine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel eingehen. In diesem Falle ist D nach Gl. 5 erchenbar

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

wobei r den Teilchenradius und η die Zähigkeit der Flüssigkeit darstellen. Unter der Voraussetzung, daß η ebenfalls konstant ist, was man bei den oben angegebenen Testmethoden, bei denen man stets in annähernd gleichen Gelatine-Gelen arbeitet, in roher Annäherung annehmen kann, ist der Diffusionskoeffizient nur noch vom Teilchenradius abhängig. Es ist leicht einzusehen, daß bis herab zu einer bestimmten physikalischen Teilchengröße mit unseren Testmethoden völlige Diffusionsfestigkeit festgestellt werden kann. Wird diese Teilchengröße unterschritten, dann tritt auch Diffusion ein. Da man in jedem Falle eine möglichst homogene Verteilung der Farbbildner in der Schicht anstrebt, wird man bemüht sein, eine Aufteilung der Substanz in möglichst kleine Teilchen, sei es durch Lösung, Emulgierung, Vermahlung in Kolloidmühlen od. dgl., vorzunehmen. Die Teilchengröße hängt also nur von der Zerteilung ab. Völlig unlösliche Farbbildner sind aber praktisch nicht zu beschaffen. Desgleichen sind der mechanischen Zerteilung Grenzen gesetzt. Eine erhebliche Teilchengröße aber würde sich höchst nachteilig auf die Transparenz der Bildfarbstoffe auswirken und beim Vergrößern bzw. bei der Projektion körnige Bilder geben. Weiter kann ein unlöslicher Farbbildner nur in dem Maße mit den Oxydationsprodukten eines Entwicklers reagieren, wie er Gelegenheit hat, mit ihm zusammenzukommen. Das ist offenbar nur an der Oberfläche der Fall. Da die Oberfläche mit wachsender Teilchengröße stark abnimmt, wird damit auch die Farbtintensität gering.

⁶⁾ R. Fischer u. H. Siegrist, *Photogr. Korresp.* 1914, 208.

⁷⁾ L. Busch, *Kinotechn.* 17, 407 [1935].

⁸⁾ R. Busch, *Photograph. Ind.* 1941, 511.

Die Aussichten für die Herstellung eines Mehrschichtenmaterials mit unlöslichen Farbbildnern in den Schichten schienen somit nicht besonders verlockend. Auf die von *Fischer* genannten Komponenten ist Gl. 5 nicht anwendbar. Diese Verbindungen zeigen in den Behandlungsbädern eine erhebliche Löslichkeit, wodurch r nicht eindeutig bestimmt ist, da für lösliche Farbbildner ganz andere Verhältnisse vorliegen.

Diffusion und Molgewicht.

Die Größe des Diffusionskoeffizienten gelöster Molekel hängt auch hier von der physikalischen Teilchengröße ab, die ihrerseits durch Molgewicht und Konstitution bestimmt ist, wobei der letzteren die größere Bedeutung zukommt. Die Beziehung zum Molgewicht ist qualitativ einfach zu übersehen. Das physikalische Teilchengewicht kann niemals kleiner sein als das Gewicht einer Molekel. Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt also das Teilchengewicht zu. Das Teilchengewicht einer Molekel ist errechenbar nach Gl. 6

$$\text{Gewicht einer Molekel} = \frac{M}{N_L} = \frac{3}{4} r^3 \pi \rho,$$

wobei ρ die Dichte der betreffenden Verbindung darstellt. Rechnet man nun r aus Gl. 6 aus und setzt es in Gl. 5 ein, dann erhält man Gl. 7

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{3M}{4\pi N_L \rho}}}$$

Da sich die Dichten organischer Verbindungen nur innerhalb verhältnismäßig geringer Grenzen ändern, begeht man nur einen mäßigen Fehler, wenn man ρ als konstant betrachtet. Man erhält dann Gl. 7a

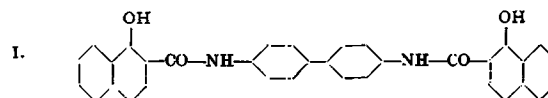
$$D = \text{konstant} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{M}}$$

Der Diffusionskoeffizient ist also umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus dem Molgewicht. Das steht insofern mit den Ergebnissen einer großen Anzahl älterer, hauptsächlich an Farbstoffen ausgeführter Messungen in Einklang, als tatsächlich der Einfluß der reinen Molekelvergrößerung kleiner ist als erwartet^{8,9)}. In der Tat diffundieren Farbstoffe wie Erythrosin B mit einem Molgewicht 880 noch erheblich. Es ging aber schon aus den z. T. oben genannten Messungen hervor, daß Gl. 7 oft nur sehr schlecht erfüllt ist. Besonders *Ruggli*⁹⁾ hat nachdrücklich darauf hingewiesen, daß die Konstitution das Diffusionsvermögen von Farbstoffen weitgehend und viel stärker als das Molgewicht beeinflusst.

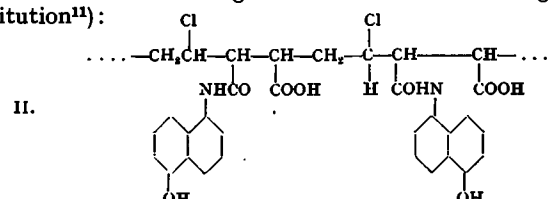
Diffusion und Konstitution.

Unter Berücksichtigung der oben geschilderten Gesichtspunkte schien es der AGFA am günstigsten, sofern man überhaupt das Prinzip der gleichzeitigen Dreischichtenentwicklung beibehalten wollte, die Komponenten durch Veränderungen des Molekelaufbaus diffusionsfest zu machen. Von zwei Seiten her wurde die Aufgabe in Angriff genommen: Durch Einführung der in den substantiven Farbstoffen vorkommenden Molekelreste, wie Benzidin, Stilben usw., in die Komponenten — im folgenden als „Farbkuppler“ bezeichnet — gelang es erstmalig, Farbbildner herzustellen, die nicht aus ihren Schichten

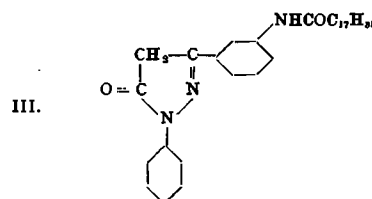
diffundierten, und damit den von *Fischer* vor rd. 30 Jahren gemachten Vorschlag zu verwirklichen, durch eine einzige Belichtung und Entwicklung naturfarbige Bilder herzustellen¹⁰⁾. Einer der ersten Farbbildner war das α -Oxy-naphthoesäurebenzidid:



Nicht alle der dargestellten Farbbildner waren gleich restlos befriedigend. Einige zeigten wohl eine deutliche Verringerung der Diffusion, aber noch keine völlige Aufhebung. Deshalb mußten damals noch öfter molekelvergrößernde Gruppen und fälschlich wirkende Mittel zu Hilfe genommen werden. Eine zweite Lösung fand man durch Umsetzung der Farbkuppler mit hochpolymeren Carbonsäuren. Diese Produkte sind Kolloide und erfüllten bereits alle Ansprüche an die Diffusionsfestigkeit. Sie haben z. B. folgende Konstitution¹¹⁾:



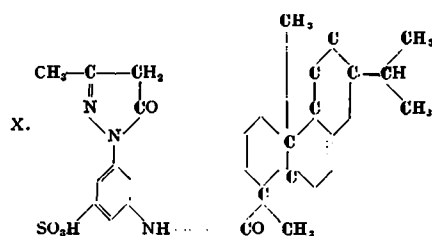
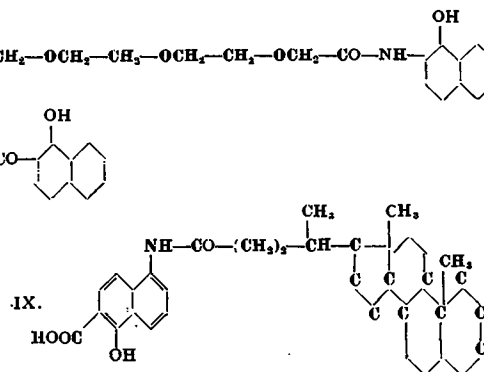
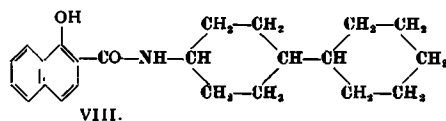
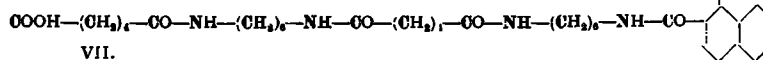
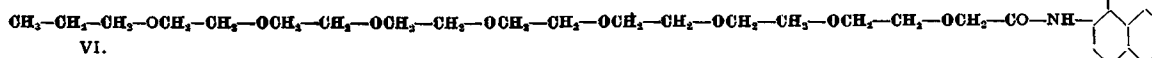
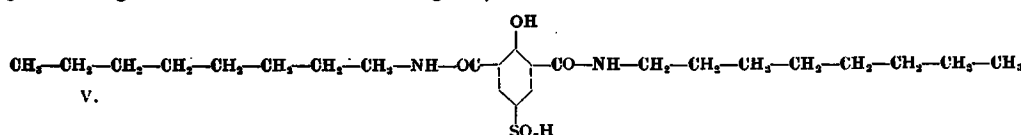
Schon bei der Ausarbeitung dieser beiden Verfahren zeigte sich, daß stets dann besonders günstige Ergebnisse erhalten wurden, wenn in einem Farbbildner eine gewisse Mindestzahl von Atomen in einer Richtung hintereinander verknüpft, d. h. kettenförmig aneinandergereiht war. In konsequenter Weiterbildung dieses Verfahrens fand man, daß es durchaus nicht erforderlich ist, von hochmolekularen Verbindungen auszugehen. Wenn man Kohlenstoff-Ketten von mindestens 6, praktisch 12—18 C-Atomen in die Farbkuppler-molekel einführt, läßt sich mit Leichtigkeit jede beliebige Abstufung der Diffusionsfestigkeit erreichen. Farbbildner dieser Art haben z. B. den Aufbau von Formel III.



Die Löslichkeit der Farbbildner war zunächst noch unbefriedigend. Vor allen Dingen machte es sich störend bemerkbar, daß sie erst in verhältnismäßig starkem Alkali löslich

¹⁰⁾ D. R. P. 748 135 vom 11. 4. 1935.

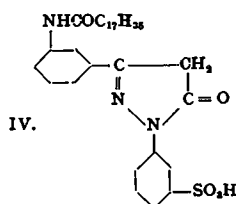
¹¹⁾ D. R. P. 738 044 vom 17. 7. 1935.



⁸⁾ R. O. Herzog u. Polotsky, Z. physik. Chem., Abt. A 87, 449 [1914] und besonders Ruggli u. Zimmermann, Helv. chim. Acta 14, 127 [1931]; Ruggli u. Braun, ebenda 16, 873 [1933].

⁹⁾ Ruggli u. Braun, ebenda 16, 881 [1933].

waren, wobei die Pufferwirkung der Gelatine ziemlich große Zusätze erforderlich machte. Hoher Alkali-Gehalt ist aber im allg. in photographischen Schichten unerwünscht, da dadurch die Haltbarkeit und andere Eigenschaften ungünstig beeinflusst werden können. Doch stellte sich heraus, daß auch bei Einführung löslich machender Gruppen, z. B. Sulfo-Gruppen, etwa entsprechend



die Diffusionsfestigkeit soweit erhalten bleibt, daß die Farbbildner bzw. ihre Salze, einfach in Wasser gelöst, den Emulsionen in einem beliebigen Zeitpunkt ihrer Verarbeitung zugesetzt werden können und trotzdem so fest in der Schicht haften, daß auch bei Schichtdicken von etwa 5 μ ohne Zwischenschichten weitere Emulsionen aufgegossen werden können, ohne daß eine gegenseitige Beeinflussung der Schichten durch die Farbbildner stattfindet¹³⁾. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurden außer den Kohlenstoff-Ketten (Formel V) in rascher Folge weitere Substituenten aufgefunden, wie Reste natürlicher Harze¹⁴⁾ (Formel X), Sterin-Reste¹⁴⁾ (Formel IX), hydroaromatische Ringe¹⁵⁾ (Formel VIII), Polymerisate (Formel VI¹⁶⁾ und VII¹⁷⁾) usw.¹⁸⁾.

Vorstellungen über das Zustandekommen der Diffusionssechtheit.

Allen diesen Farbbildnern ist gemeinsam, daß sie neben einer salzbildenden Gruppe eine längere Kette in der Molekel enthalten, wobei es ziemlich gleichgültig ist, ob sich an der Kette noch weitere Substituenten befinden. In Formel V—X sind die Ketten, die man natürlich auch anders zeichnen könnte, fett gedruckt. Im allg. ist eine Kette von 12 C-Atomen hinreichend. Außer der durch kettenförmigen Aufbau und salzbildende Gruppen gekennzeichneten Konstitution fällt der seifenähnliche Charakter der meisten Farbbildner besonders ins Auge. *Staudinger*¹⁹⁾ kennzeichnet die Seifen als zu den hydrophilen Micellkolloiden gehörig, die sich durch einen besonderen Lösevorgang aus solchen niedermolekularen Stoffen in Wasser bilden, die in einem größeren organischen Rest eine kleine ionogene Gruppe enthalten. Wie Seifen zeigen viele diffusionsfeste Farbbildner in wäßriger Lösung Viscositätserhöhung, die stark von Temperatur und Zusätzen beeinflusst wird, während in Alkohol keine Anomalien auftreten. Es ist im Zusammenhang damit bemerkenswert, daß mit wäßrigem Alkohol auch diffusionsechte Farbbildner teilweise aus ihren Schichten herauslösbar sind. Da man Seifen schließlich nicht nur aus Fettsäuren, sondern aus vielen anderen Stoffen, wie Naphthensäuren, Alkylsulfosäuren, Perhydrophenyl-naphthylmethancarbonsäuren usw.²⁰⁾ herstellen kann, ist es verständlich, daß Farbkuppler, die derartige Reste enthalten, ähnliche Eigenschaften wie solche mit Fettresten zeigen. Schließlich weiß man auch aus Ultrafiltrationsmessungen, daß das Ansteigen der kolloiden Anteilsmenge bei demselben Glied in der Reihe der homologen Fettsäuren beginnt, bei dem sich auch der Seifencharakter bemerkbar macht²¹⁾. Es kann somit kein Zweifel daran bestehen, daß bei der Mehrzahl der Farbbildner eine Molekelassoziation zur Verringerung der Diffusion beiträgt. Doch braucht die Wirkung nicht darauf beschränkt zu sein, denn es ist nachgewiesen, daß auch andere kettenförmige Molekeln, wie z. B. die von

Abderhalden untersuchten linearen Polypeptide²²⁾, eine ausgeprägte Molekelassoziation zeigen. Da nun Gleiches auf die Bindemittel der photographischen Schicht zutreffen dürfte, braucht die Molekelassoziation nicht nur auf Molekeln der gleichen Art beschränkt zu sein, sondern es kann auch eine wechselseitige Assoziation mit anderen selbstassoziiierenden Molekeln auftreten. Bei dieser Auffassung ist zwischen Adsorption und Assoziation keine scharfe Grenze mehr zu ziehen. Für die Auffassung der wechselseitigen Assoziation spricht vielleicht auch die Tatsache, daß z. T. erhebliche Viscositätserhöhungen beim Mischen der Komponenten- und Gelatine-Lösungen und meßbare Erhöhungen der Schmelzpunkte der getrockneten Schichten, d. h. Härtungen, auftreten können. Weiter ist unter diesem Gesichtspunkt die Tatsache der Herauslösbarkeit der diffusionsfesten Farbbildner mit Gallensäuren aus Emulsionsschichten, die praktisch zur Farbkorrektur benutzt wird²³⁾, zwanglos zu erklären, da die Gallensäuren ihrerseits ziemlich feste Molekelverbindungen mit Fettsäuren usw. ergeben. Man darf in jedem Falle als gewiß annehmen, daß alle diffusionsfesten Farbbildner, deren „gelöste“ Teilchen nicht bereits infolge eines sehr großen Molgewichts die kritische untere Grenze der physikalischen Teilchengröße überschreiten, durch *van der Waals*sche Kräfte untereinander oder unter Mitwirkung des schichtbildenden Kolloids zu Teilchen hinreichender Größe vereinigt werden. Der Einfluß der kettenförmigen Anordnung im obigen Sinne wird aus der folgenden Gegenüberstellung von Ketten- und Kugelmolekeln besonders deutlich.

Konstitution	Molgewicht	Diffusionsvermögen
	398	diffundiert nicht
	442	diffundiert nicht
	478	diffundiert nicht
	508	diffundiert

Damit ist das Problem der Herstellung diffusionsfester Farbbildner gelöst. Bei ihrer Anwendung im Farbenfilm ergeben sich allerdings noch weitere Aufgaben. Die heutigen hochempfindlichen Emulsionen sind gegen Zusätze außerordentlich empfindlich. Wenige mg Fremdstanz je kg können eine Emulsion völlig unbrauchbar machen, während man die Farbbildner naturgemäß annähernd entsprechend Gl. 1 in silber-äquivalenten Mengen, d. h. 3—20 g/kg, zu setzen muß. Ferner ist auf richtige Absorptionsverhältnisse der entstehenden Bildfarbstoffe, Haltbarkeit, Lichtechtheit usw. zu achten. Daß auch auf diesem Gebiet bereits Erfolge erreicht wurden, zeigen die Farbenfilme der letzten Zeit.

Eingeg. 23. Februar 1944. [A. 8.]

¹³⁾ D. R. P. 725 872 vom 8. 8. 1935.

¹⁴⁾ Franz. Pat. 827 625, Dtsch. Prior. vom 7. 10. 1936.

¹⁵⁾ Franz. Pat. 827 626, Dtsch. Prior. vom 7. 10. 1936.

¹⁶⁾ Franz. Pat. 830 878, Dtsch. Prior. vom 18. 12. 1936.

¹⁷⁾ D. R. P. 744 264 vom 14. 7. 1938.

¹⁸⁾ Franz. Pat. 870 598, Dtsch. Prior. vom 24. 3. 1939.

¹⁹⁾ W. Schneider u. R. Sperling, Fortschr. Photographie, 3, 180 [1943].

²⁰⁾ Organische Kolloidchemie, Braunschweig 1941, S. 37.

²¹⁾ Lederer: Kolloidchemie der Seifen, Dresden u. Leipzig 1932, S. 408 ff.

²²⁾ C. F. Müller von Blumenron, Z. dtsch. Öl- u. Fettind. 42, 171 [1922]. Vgl. auch Lederer: Kolloidchemie der Seifen, S. 193 u. 194.

²³⁾ Abderhalden u. Heumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1943 [1930].

²⁴⁾ W. Schneider, Z. angew. Photogr. Wiss. Techn. 4, Heft 6, S. 89 [1942].