

# Der heutige Stand der Farbenphotographie

Von Dr. O. WAHL<sup>1)</sup>

Farbenfabriken Bayer, Agfa-Leverkusen

Ausgehend von der psycho-physikalischen Grundlage der farbenphotographischen Verfahren wird kurz auf die Filterauszugsverfahren am Beispiel des photographischen Mehrfarbendrucks und des Technicolor-Verfahrens eingegangen. Ausführlicher werden dann die Mehrschichtenverfahren und ihre Voraussetzungen behandelt. Hier werden bes. interessierende Kapitel, wie die farbgebende Entwicklung, die Diffusionsechtheit der Komponenten, die Wiedergabe der Farbwerte, herausgegriffen und die wichtigsten Beziehungen zwischen photographischen und farbstoffchemischen Problemen erläutert.

Während das Schwarzweiß-Bild nur die Helligkeitskontraste (Grauwerte) registriert, soll das farbenphotographische Bild zusätzlich die Farbwerte wiedergeben. Die theoretischen Grundlagen der heutigen farbenphotographischen Verfahren sowie die wichtigsten praktischen Voraussetzungen wurden bereits im vorigen Jahrhundert geschaffen.

So zeigten schon vor rund 100 Jahren die Versuche *Mazwells* den Aufbau der Farbbilder aus drei farbigen Teilbildern, ausgehend von den Vorstellungen von *Young* und *Helmholtz* über das Farbsehen. 1873 schuf *Vogel* durch die Entdeckung der Sensibilisierung die Möglichkeit, die Lichtempfindlichkeit der Halogensilberemulsion für die Farbenphotographie nutzbar zu machen. Dies veranlaßte *Ducos Du Hauron* zu wertvollen Vorschlägen für die Gestaltung farbenphotographischer Materialien und Prozesse. Eine praktisch ausgeübte Farbenphotographie gab es allerdings erst, seitdem man um die Jahrhundertwende den photographischen Dreifarbenruck gewerbsmäßig auszuführen begann. Der in den folgenden Jahren beginnende rasche Aufstieg der Schwarzweiß-Photographie, im Zeichen der Kleinbildphotographie und Kinematographie, gab den farbenphotographischen Versuchen kräftige Impulse und neue Ziele. Von dem außerordentlichen Umfang und der Vielseitigkeit dieser Arbeiten zeugt eine sehr umfangreiche Patentliteratur.

Wie schwierig die Lösung des Problems war, geht schon daraus hervor, daß die meisten der bearbeiteten Verfahren entweder garnicht oder nur vorübergehend oder auf engen Teilgebieten praktisch verwandt wurden. Für diesen Mißerfolg war nicht immer die mangelhafte Bildqualität, sondern in manchen Fällen das wirtschaftliche Moment entscheidend.

Hier kann nur auf die Verfahren näher eingegangen werden, denen heute und in naher Zukunft eine größere und wachsende Bedeutung zukommt. Es sind ausschließlich Verfahren mit subtraktiver Farbwiedergabe; sie gehören, wenn wir sie nach ihrem Arbeitsprinzip unterteilen, nur zwei Verfahrensgruppen an:

- 1) Verfahren der Dreifarben-Photographie (Filterauszugsverfahren).
- 2) Mehrschichten-Verfahren.

Die psycho-physikalische Grundlage ist für beide Gruppen dieselbe:

Die Funktion unseres Sehorgans gestattet die Rückführung aller Farbtöne auf nur drei Grundfarbentöne bzw. Grundfarbenlichter, aus denen sich alle Farblichter ermischen lassen. Wir kommen bekanntlich zu optimalen Grundfarbenlichtern durch die Unterteilung des Spektrums des weißen Lichts in drei Bezirke und optische Zusammenfassung der Strahlung:

400–490 m $\mu$  = Blau  
490–585 m $\mu$  = Grün  
585–700 m $\mu$  = Rot

Die Addition je zweier dieser additiven Grundfarbenlichter führt zu den subtraktiven Grundfarben:

Blau + Grün = Blaugrün oder Minusrot  
Grün + Rot = Gelb oder Minusblau  
Blau + Rot = Purpur oder Minusgrün.

Diese Rückführung auf die Grundfarben gibt der photographischen Technik die Möglichkeit, sich bei der Aufnahme eines vielfarbigen Bildes auf die Trennung von Blau-, Grün- und Rotstrahlung und deren separate Registrierung durch Halogensilberemulsionen zu beschränken. Die so erhaltenen Silberbilder, die sog. Farbauszüge, können dann in die entsprechenden Minusfarbenbilder, d. h. in ein gelbes, purpurrotes und blaugrünes Teilbild übersetzt werden, aus denen sich das Gesamtbild aufbaut.

## Photographischer Mehrfarbenruck

Bei der sog. Dreifarben-Photographie trennt man die Farben auf dem Wege dreier separater Aufnahmen hinter Blau-, Grün- und Rotfilter auf entsprechend empfindliches Schwarzweiß-Material und Entwicklung der latenten Bilder zu den Farbauszugs-Negativen. Diese in den Konturen übereinstimmenden, in den Kontrasten unterschiedlichen Silber-Bilder werden photomechanisch in die Klischees übergeführt, die in den Minusfarben zur Auszugsfilterfarbe eingefärbt und übereinander gedruckt werden. Auf die Farbdrucktechnik selbst und ihre verschiedenen Ausführungsformen (Tief-, Flach- und Hochdruck) soll hier nicht näher eingegangen werden. Aus drucktechnischen Gründen sind oft mehr als drei Teilbilddrucke und außerdem Rasterkopien notwendig. Die Mängel der Auszugsfilter und der Bildfarbstoffe machen teils manuelle, teils photomechanische Korrekturen notwendig. Es ist begreiflich, daß diese Form der Farbenphotographie nur da angewandt werden kann, wo die Höhe der Auflageziffer der Wirtschaftlichkeit gewährleistet. Das ist der Fall in der Illustrations- und Reproduktionstechnik. Dieser bedeutende Zweig der Farbenphotographie wird auch heute von den Filterauszugsverfahren beherrscht. Sie werden hier durch die moderne Mehrschichten-Farbenphotographie nicht verdrängt, sondern gefördert.

Bislang war nämlich der farbige Illustrationsdruck wegen der Lichtverluste bei der Aufnahme hinter Farbfiltern und wegen der Notwendigkeit, Spezialkameras zu verwenden, motivisch beschränkt. Jetzt tritt an die Stelle dieser umständlichen Aufnahmetechnik die einfache Aufnahme auf Mehrschichtenmaterial, z. B. auf Agfacolor-Negativ- oder -Umkehrfilm. Das Mehrschichten-Farbnegativ oder das positive Farbdia dient dann als Vorlage für die Herstellung der Farbauszüge im Betrieb. Dreifarbenphotographie und Mehrschichten-Farbenphotographie ergänzen sich in glücklicher Weise und eröffnen somit dem farbigen Bildbericht in jeder Form ein neues Feld.

In scharfer Konkurrenz stehen aber beide Verfahrensgruppen beim Kinefilm. Die meisten amerikanisch-englischen Farbfilme werden nach dem Technicolor-Verfahren hergestellt, einem für den Kinefilm abgewandelten,

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung der GDCh in Köln 1951.

typischen Dreifarben-Druckverfahren. Die einzelnen Stufen dieses Verfahrens sind:

- 1) Aufnahme mit der Spezial-Strahlenteilungs-Kamera hinter Auszugsfiltern auf 3 synchronisierte Schwarzweiß-Filme.
- 2) Schwarzweiß-Entwicklung der Farbauszugsfilme.
- 3) Kopie auf Schwarzweiß-Positiv-Film durch den Schichtträger und anschließende gerbende Entwicklung.
- 4) Auswaschen der ungegerbten Gelatine unter Freilegung des Gerbe-Reliefs.
- 5) Einfärbung der Gerbe-Reliefs in den Minusfarben.
- 6) Farbliche Abstimmung der Teilbilder.
- 7) Absagedruck der Teilbilder in der Reihenfolge Gelb, Purpur, Blaugrün auf den Blankfilm und Festlegung der Farbstoffe durch die in die Gelatine eingelagerten Beizsubstanzen.

Die Lichtverluste bei der Aufnahme sucht man durch Verwendung hochempfindlichen Filmmaterials und den Übergang zu Interferenzfilter-Kameras auf ein Minimum zu reduzieren. Durch weitgehendste Mechanisierung der einzelnen Verfahrensstufen werden die Schwierigkeiten dieses Verfahrens gemeistert und die Konkurrenzfähigkeit mit den Mehrschichtenverfahren gewährleistet. Die Farben des Technicolor-Films sind sehr gesättigt und zeigen etwas höheren Schwarzgehalt als die der Mehrschichtenverfahren.

### Mehrschichtenverfahren

Bei dem Filterauszugsverfahren liegt die ganze Komplikation der farbigen Bildwiedergabe auf Seite der Anwendung und Verarbeitung. Um der Farbenphotographie auf allen Gebieten der Photographie zum Durchbruch zu verhelfen, mußten diese Komplikationen bereits im Aufbau des Materials vorweggenommen werden, so daß die Aufnahme- und Verarbeitungstechnik den einfachen Methoden der Schwarzweiß-Technik angepaßt werden konnte. Dies wurde erstmalig durch die moderne Mehrschichten-Farbenphotographie erreicht. Die zugrunde liegende Idee, die ihrer Verwirklichung weit voraus eilte, ist sehr einfach:

Die drei Teilbildschichten sind auf einem gemeinsamen Träger durch Übereinandergießen zu einem integralen, photographischen Element von etwa 20–25  $\mu$  Dicke vereinigt. An die Stelle der Farbtrennung durch Auszugsfilter tritt die spezifische Farbempfindlichkeit der Teilbild-Emulsionen für das Blau-, Grün- und Rotbereich des Spektrums. Durch eine einzige Belichtung ohne wesentliche Lichtverluste entstehen die latenten Bilder. Das Problem der Vermeidung der Parallaxe oder der Passungsfehler fällt damit weg. Die Schwarzweiß-Entwicklung führt zu den übereinander angeordneten 3-Farbauszugs-Negativen. Werden hier die Silberbilder durch Farbbilder in den Minusfarben zur Farbe der Empfindlichkeit ersetzt, so entstehen Farbnegative, Bilder mit vertauschten Helligkeitswerten und komplementären Farbwerten. Die Kopie auf ein gleichartig aufgebautes Positivmaterial führt entsprechend der Lichtdurchlässigkeit der Negativ-Farbstoffe zum positiven Farbbild (Negativ-Positiv-Prozeß) (Bild 1). Tritt das Teilfarbenbild nicht an Stelle des Silber-Bildes sondern an Stelle des Resthalogensilbers, so entsteht direkt ein positives Farbbild (Umkehr-Prozeß).

Von dieser Idee bis zu ihrer Realisierung war jedoch ein weiter Weg. Der praktische Erfolg der heutigen Mehrschichtenverfahren beruht auf drei Voraussetzungen, die in jahrzehntelanger Entwicklungsarbeit geschaffen wurden. Es sind dies:

- 1) Die Fortschritte der Halogensilber-Emulsionstechnik<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> H. Socher: Fortschritte d. Emulsionstechnik. *Ergebn. d. angew. physik. Chemie (Stenger-Staude Bd. V).*

- 2) Der Ausbau der Chemie der Sensibilisierungsfarbstoffe<sup>4)</sup>.
- 3) Der Ausbau der Chemie der Farbkuppler und Farbentwickler.

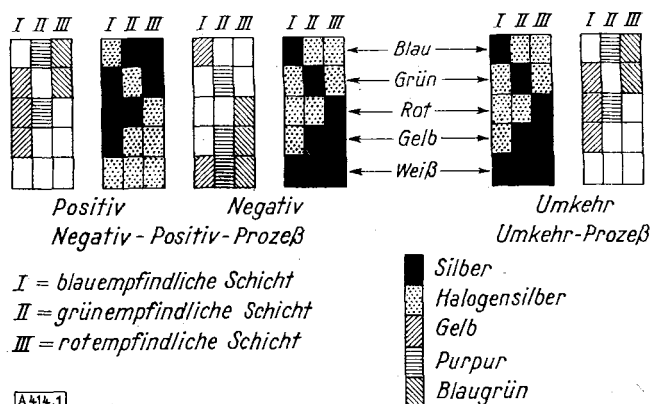


Bild 1

### Emulsions-Technik

Der Einbau der Halogensilberemulsionen in einen Schichtverband, die Belastung mit reaktionsfähigen chemischen Verbindungen sowie die besonderen Bedingungen der Farbentwicklung stellen höhere Anforderungen an Empfindlichkeit, Feinkörnigkeit, Auflösungsvermögen und Stabilität, als dies bei Schwarzweiß-Emulsionen im allgem. der Fall ist. Die drei Teilfarbenbilder müssen in ihrem Aufbau bis in die feinsten Einzelheiten aufeinander abgestimmt sein. Diese Forderung konnte erst erfüllt werden, als Emulsionen mit solch großer Variationsbreite bezüglich Empfindlichkeit und Wiedergabe der Tonstufenwerte zur Verfügung standen, wie sie die Schwarzweiß-Emulsionstechnik der letzten 30 Jahre geschaffen hatte.

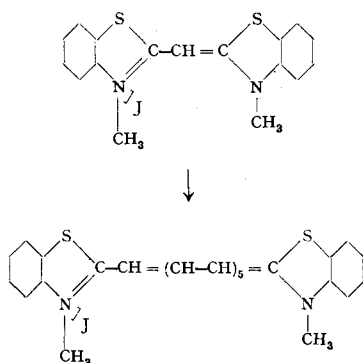
### Sensibilisierung

Die farbliche Abstimmung verlangt Sensibilisatoren ausgesprochen selektiver Wirkung, wobei die verschiedensten Anforderungen an die Intensität, an die Lage der Maxima, an den Umfang des Sensibilisierungsbereiches gestellt werden müssen, je nachdem, ob es sich um Aufnahme- oder Kopiermaterial, um Tages- oder Kunstlichtmaterial handelt. Die Sensibilisierung des Positivs ist wiederum abhängig von den optischen Eigenschaften der Negativfarbstoffe. Erschwerend kommen z. B. die Forderungen nach Diffusionsechtheit, Verträglichkeit mit den in die Farbemulsionen eingelagerten Substanzen hinzu. Das erforderliche Sortiment an geeigneten Sensibilisatoren brachte erst in den 20er Jahren der Ausbau der Chemie der Polymethin- oder Cyanin-Farbstoffe und der damit zusammenhängenden Heterocyclus-Chemie. Es handelt sich hierbei fast durchweg um Farbstoffe, die durch zwei oder mehr stickstoff-haltige Heterocyclus, verbunden durch eine Kette von Methin-Gruppen mit konjugierter Doppelbindung, formuliert werden können. Neben dem großen Gebiet der Textil- und Lackfarbstoffe wurde so ein hochspezialisiertes Farbstoffgebiet erschlossen. Einfache Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur einerseits, den Absorptions- und Sensibilisierungsbereichen andererseits seien am Beispiel des Benzthiocyanins und seiner Vinylen-Homologen aufgezeigt. Neben diesen ionisierten Farbstoffen spielen neuerdings nicht ionisierte Sensibilisatoren, besonders die Mero- und Rhodacyanine eine Rolle<sup>4)</sup>. Erwähnt sei hier

<sup>4)</sup> K. Mayer: Die optischen Sensibilisatoren. *Ergebn. d. angew. physik. Chemie (Stenger-Staude Bd. V).*

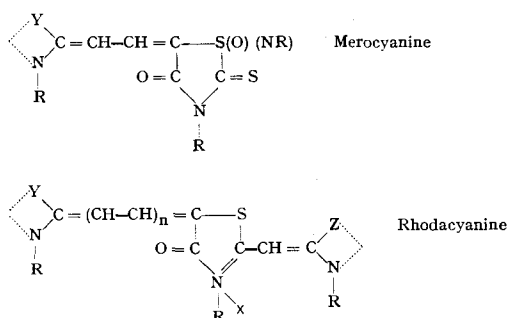
<sup>4)</sup> EP. 428222, 428360; USA. P. 2089729.

auch das ebenfalls spezialisierte Gebiet der photographischen Filter- und Antihalofarbstoffe.



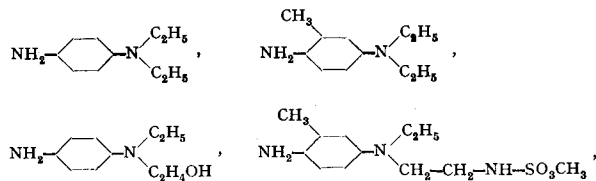
| Zahl der Methin-Gruppen | Absorpt. Maximum | Sensibilis. Maximum |
|-------------------------|------------------|---------------------|
| 1                       | 422 mμ           | 450 mμ              |
| 3                       | 557 mμ           | 595 mμ              |
| 5                       | 650 mμ           | 695 mμ              |
| 7                       | 740 mμ           | 810 mμ              |
| 9                       | 845 mμ           | 915 mμ              |
| 11                      | 960 mμ           | 1020 mμ             |

Tabelle 1



### Chromogene Entwicklung

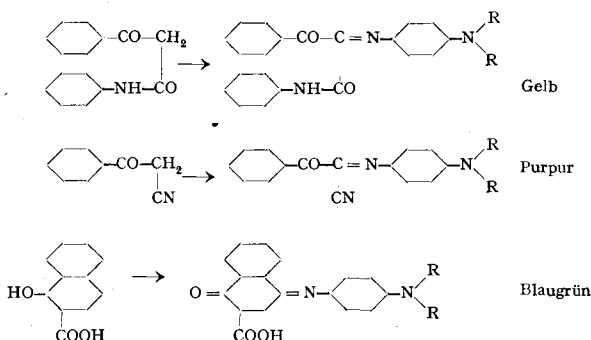
Die Überführung der primär entstehenden Silber-Bilder in Farbbilder ist auf sehr verschiedene Weise möglich. Praktisch ausgeübt wird bei allen bekannten Mehrschichtenverfahren die von *Rudolf Fischer* 1911 angegebene Form der chromogenen Entwicklung<sup>5)</sup>. Hier wird der photographische Prozeß der Reduktion des belichteten Halogensilbers gekoppelt mit einer Farbstoffkupplung. Als Entwickler dienen asymmetrisch dialkylierte p-Phenylendiamine, deren Oxydationsprodukte sich mit anwesenden



Farbkupplern zu den Bildfarbstoffen verbinden. Mit Derivaten der Acetessigsäure und Benzoylessigsäure entstehen, z. B. gelbe, mit Pyrazolonen, Cyan-acetobenzolen, Benzylcyaniden und Oxy-thionaphtonen purpurrote Azomethin-Farbstoffe; Phenole und 1-Naphthole liefern blaugüne Indooaniline. Werden die Kuppler dem alkalischen Entwicklerbad einverleibt, so entstehen nur einfarbige Bilder

<sup>b)</sup> R. Fischer, DRP. 253 335.

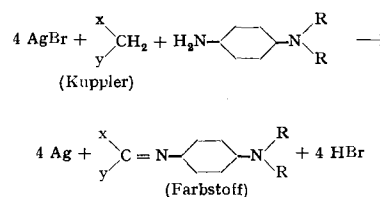
Um gleichzeitig die drei Teilfarbenbilder zu entwickeln, müssen die verschiedenen Farbkuppler in die Emulsionsschichten eingebracht werden, und zwar diffusionsfest.



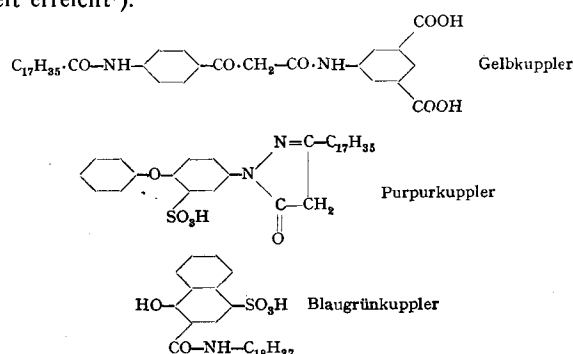
um eine Auswanderung aus den nur etwa 5  $\mu$  dicken Teilschichten und eine unerwünschte Farbgebung in den angrenzenden Schichten zu verhindern.

### Diffusionsechtheit<sup>6)</sup>

Das Problem der Diffusionsechtheit wurde besonders dadurch erschwert, daß die Kuppler in gelöster Phase vorliegen mußten. Denn nur so war eine befriedigende Koordination von Farbkupplung und Silber-Bildung im Sinne der summarischen Gleichung möglich. 1936 konnte



die Agfa (I.G.-Farbenindustrie) als erste Firma mit dem Agfacolor-Umkehrfilm ein Material mit diffusions-echten Kupplern herstellen. Durch Einführung von Wasser- bzw. Alkalilöslichkeit bewirkenden Sulfo- oder Carboxyl-Gruppen und durch den Einbau von langkettigen Kohlenwasserstoff-Resten wurde vollständige Diffusionsechtheit erreicht<sup>7)</sup>.



Kodak hatte zunächst den 1935 gebrachten Kodachromfilm (Umkehrfilm) mit kupplerhaltigen Entwicklerbädern verarbeitet, wobei die Teilschichten nacheinander im Verlauf eines sehr komplizierten Arbeitsganges hervorgerufen wurden. 1942 hatte Kodak eine originelle Lösung des Diffusionsproblems gefunden<sup>8</sup>). Man verwendete Kuppler, die in Wasser unlöslich oder schwerlöslich, dagegen leicht löslich in organischen, schwerflüchtigen Kristalloiden waren. In Form dieser Lösungen

<sup>6)</sup> W. Schneider, diese Ztschr. 57, 113 [1944].

7) Fiat Report Nr. 721, Nr. 976 (London 1947).

<sup>8)</sup> FP. 937744, 505834, 424555; USA. P. 2269158.

werden sie fein dispers in die Emulsionsschichten eingelagert (Bild 2). Der oxydierte Entwickler wandert in diese

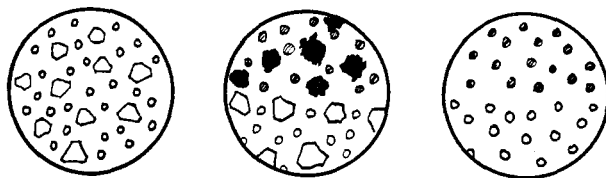
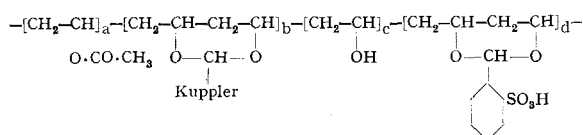


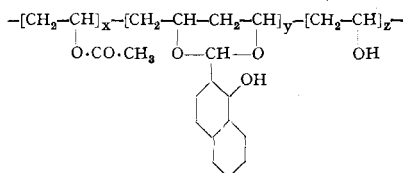
Bild 2

disperse Phase ein und kuppelt dort zum Farbstoff. Die Kuppler sind die gleichen Grundtypen wie beim Agfa-Verfahren; die Substitution ist dagegen auf hohe Löslichkeit in den Kristalloiden eingestellt, z. B. durch den Einbau von Äther- und Ester-Gruppen, von Sulfamid-Gruppen und verzweigten Alkyl-Gruppen. Die Kristalloide sind Körper vom Typ des Trikresylphosphates, der alkylierten Benzolsulfamide, des Sebacinsäure-dibutylesters oder der Phthalsäureester. Diese Art der Einlagerung der Kuppler führt zu einer kornartigen Farbstoffverteilung und schränkt die Vergrößerungsfähigkeit entsprechend ein.

Eine andere Art der diffusionsfesten Einlagerung liegt in dem 1950 von Du Pont gebrachten Color-Release-Film, einem Kinekopierfilm, vor<sup>9)</sup>. Farbkuppler-Molekeln werden chemisch an fadenförmige Polymerisate gebunden, die zugleich als Schichtkolloid dienen. Es handelt sich um teilweise verseifte Polyvinylacetate, an die die Kupplermolekel in Acetal-Form geknüpft ist.



Dieses Prinzip des Aufbaues diffusionsfester Kuppler ist bereits in älteren Agfa-Patenten vorbeschrieben<sup>10)</sup>, nach denen durch ähnliche Acetalisierung von Polyvinylalkoholen durch Aldehyde, die kupplungsfähige Stellen tragen, diffusionsechte Kuppler erhalten wurden.



Als praktisches Beispiel für den Aufbau eines Mehrschichtenmaterials mit eingelagerten Farbkupplern sei ein Schnitt durch das Agfacolor-Papier gezeigt (Bild 3). Die oberste Emulsionsschicht ist nicht sensibilisiert und deshalb nur blauempfindlich. Sie enthält einen Gelbkuppler.

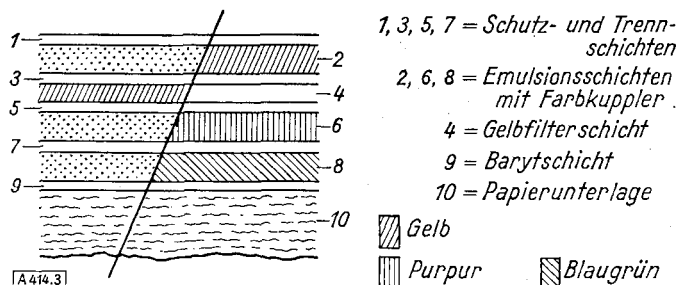


Bild 3

Aufbau des Agfacolor-Papiers (vor und nach der Verarbeitung)

<sup>9)</sup> USA. P. 2380032, 2380033, 2463794, 2415381.

<sup>10)</sup> DRP.-Anm. I 64600 IVc/39b; FP. 891001; DRP. 743355.

Die beiden unteren Emulsionsschichten sind für Grün bzw. Rot sensibilisiert und enthalten Purpur- bzw. Blaugrünkuppler. Um die Eigenempfindlichkeit dieser Emulsionen für Blau auszuschalten, wird zwischen Ober- und Unterschichten eine Gelbfilternschicht eingeordnet, die bei der Verarbeitung ausbleicht. Mit Barytschicht, Trenn- und Schutzschichten umfaßt das System neun Schichten von insgesamt 0,023 mm Stärke, bei der hohen Anforderung an die Gleichmäßigkeit eine beachtliche Leistung der Gießtechnik.

Die einzelnen im Handel befindlichen Materialien unterscheiden sich im Schichtaufbau, indem z. B. ohne Gelbfilter oder mit vertauschter Farbbildanordnung gearbeitet wird. (Die übliche komplementäre Zuordnung von Negativ und Positivfarben ist übrigens nur einer der theoretisch möglichen Fälle). Die Verarbeitung derartiger Materialien liegt teils beim Hersteller teils beim Verbraucher. Sie geschieht prinzipiell nach den Methoden und mit den Einrichtungen der Schwarzweiß-Technik. Die chromogene Entwicklung umfaßt je nach Herkunft des Materials meist 3–5 durch Waschprozesse unterbrochene Bäder. Chemisch sind drei Stufen zu unterscheiden:

- 1) Die Farbentwicklung, wobei neben dem Silber-Bild das Farbbild entsteht.
- 2) Das Ausbleichen des Silbers, das üblicherweise mit Kalium-eisen(III)-cyanid oder Eisen(III)-Komplexen durchgeführt wird.
- 3) Das Herauslösen der gesamten Silber-Verbindungen durch Thiosulfat (Fixieren).

Verarbeitungstechnisch können die 2. und 3. Stufe in einem Arbeitsgang (Bleichfixierbad) vereinigt werden<sup>11)</sup>.

Beim Umkehrverfahren wird das latente Bild zunächst nur schwarzweiß entwickelt (Methol), dann das Resthalogensilber belichtet und chromogen entwickelt.

## Wiedergabe der Bildwerte

Ein exakter Vergleich der im Bilde wiedergegebenen Helligkeits- und Farbwerte mit den Bildwerten des Originals ist bei der Reproduktion einer farbigen Bildvorlage leicht möglich. Grauwerte und Farbwerte von Bild und Abbild können nicht nur visuell, sondern auch meßtechnisch bestimmt werden, z. B. durch Ermittlung der Schwärzung bzw. der Remissions- oder Transmissionskurven und deren Auswertung zur Bestimmung der Orte im Farbdreieck. Bei natürlichen Objekten wird der Vergleich schwierig, besonders bei Projektionsbildern. Hier ist der Bildeindruck entscheidend, für den bekanntlich psychologische und physiologische Faktoren, wie z. B. das Erinnerungsvermögen oder die Adaptation des Auges mitwirkend sind. Bei der Wiedergabe der Bildwerte liegen die Grenzen des Verfahrens da, wo die theoretischen Forderungen nur annähernd erfüllt werden können. Das ist der Fall bei der Abstimmung der Farbempfindlichkeit, die notwendigerweise eine starre sein muß, auf das sehr flexible, farbempfindliche System unseres Auges. Die meisten Hersteller bringen deshalb Aufnahmematerial für Tageslicht und für Kunstlicht, das auf eine Farbtemperatur von ca. 5900 bzw. 3400° K abgestimmt ist. Beim Kopieren werden die Schwankungen der Farbtemperatur des Aufnahme- sowie des Kopierlichts zur Vermeidung von Farbstichen durch Einschaltung entsprechender Kopierfilter ausgeglichen<sup>12)</sup>.

Die engsten Grenzen bei der Wiedergabe der Farbwerte werden durch die mangelhaften optischen Eigenschaften der Bildfarbstoffe gezogen. Die Theorie verlangt

<sup>11)</sup> DRP.-Anm. I 78563 IVa/57b. Agfa.

<sup>12)</sup> H. Berger: Agfacolor (Verl. W. Girardet, Wuppertal 1950).

echte Minusfarbstoffe, d. h. ein nur blau absorbierendes Gelb, ein nur Grün absorbierendes Purpur, ein nur Rot absorbierendes Blaugrün. Von dieser Forderung weichen die typischen Bildfarbstoffe stark ab (Bild 4). Besonders das Purpur und das Blaugrün weisen erhebliche Fehlabsorptionen in den angrenzenden Spektralbereichen auf. Am Aufbau des Neutralgrau sind deshalb solche Farbstoffe nicht gleichmäßig, sondern in sehr verschiedenem Maße

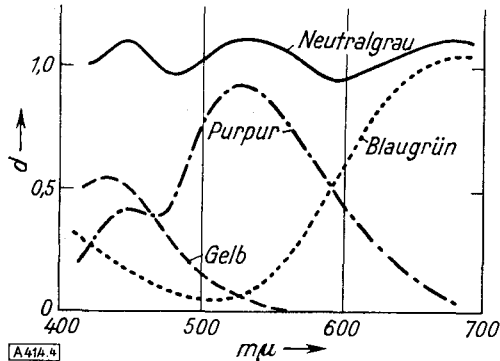


Bild 4  
Typische Bildfarbstoffe und ihr Beitrag zum Neutralgrau

beteiligt. Die Grundforderung für den Bildaufbau, die richtige Wiedergabe der Helligkeitswerte, kann nur dann erfüllt werden, wenn die Teilbilder auf Neutralgrau-Wiedergabe in allen Abstufungen abgestimmt sind (Graubedingung). Daraus ergeben sich jedoch zwangsläufig Fehler in der Wiedergabe der Farbwerte. Beim Umkehrverfahren, wo die Entstehung der Teilbilder direkt durch die Sensibilisierung gesteuert wird, fallen diese Mängel nicht sehr ins Gewicht. Sie können jedoch sehr störend wirken, wenn, wie beim Negativ-Positiv-Prozeß, das positive Bild durch die Farbstoffe des Negativs gesteuert wird.

Die Tendenz dieser Fehlsteuerung läßt sich aus den sensitometrischen Daten des Farbnegativs errechnen.

Die einfachste Form der Charakterisierung eines photographischen Bildes bzw. einer photographischen Schicht ist die sensitometrische Kurve oder Gradationskurve (Bild 5). Sie gibt die Beziehungen zwischen den Belichtungswerten ( $\log I \cdot t$ ) und den Bildichten ( $d = \log$  der Opazität). Beim Silber-Eild gelten einheitliche Dichtewerte für das gesamte Spektrum (Neutralgrau-Werte), beim Mehrschichtenfarbbild müssen die Dichtewerte jeweils für das blaue, grüne und rote Spektralbereich ermittelt werden. Die Graubedingung ist erfüllt, wenn für alle Expositionswerte,  $d_{\text{blau}} = d_{\text{grün}} = d_{\text{rot}}$  ist. Für verschiedene Eildemulsionen mit gleicher Empfindlichkeit verhalten sich für jeden Expositionswert die Farb-Dichten wie die  $\gamma$ -Werte ( $\gamma = \tan \alpha$ ,  $\alpha$  = Neigungswinkel der Gradationskurve).

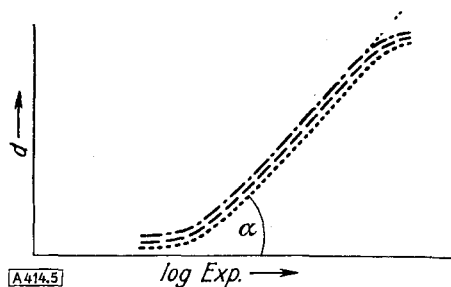


Bild 5  
Sensitogramm des auf Neutralgrau abgestimmten Mehrschichtsystems von  $\gamma_1$

Ermitteln wir für ein auf Neutralgrau abgestimmtes, einfarbig weiß belichtetes, typisches Farbnegativ die sensitometrischen Kurven für jede Bildschicht und für jeden Spektralbereich und stellen wir sie dem idealen Negativ

gegenüber, dann erhalten wir das schematische Bild des Bildes 6. Beide Negative sind neutralgrau, der Aufbau dieses Graus ist jedoch verschieden. Die Grauwerte werden in beiden Fällen richtig gesteuert, die Farbsteuerung ist jedoch beim typischen Negativ verfälscht.

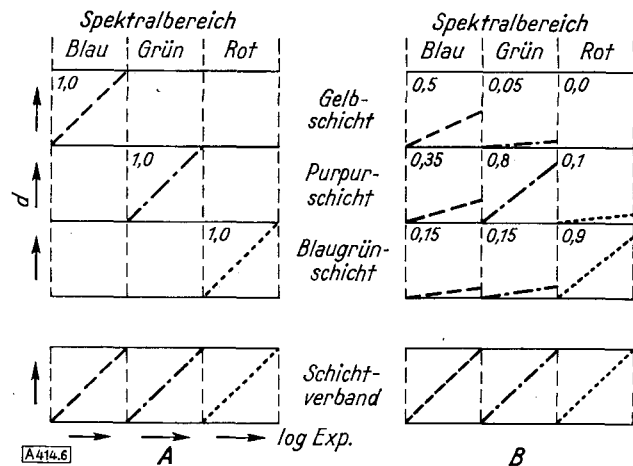


Bild 6  
Sensitometrische Analyse des Neutralgrau. A: im idealen Negativ; B: im typischen Negativ; Zahlen:  $\gamma$ -Werte

Die Tendenz dieser Fehlsteuerung der Farbwerte durch das Negativ in Relation zur Steuerung der Neutralgrauwerte ist für die sechs Grundfarben in Bild 7 schematisch dargestellt, und zwar in ihrer Auswirkung auf das positive Bild ohne Berücksichtigung der Fehler, die noch zusätzlich durch die Mängel der Farbstoffe des Positivs hinzukommen.

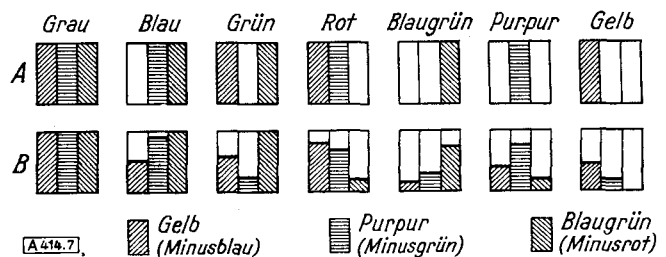


Bild 7  
Steuerung der Grauwerte und Farbwerte durch das ideale (A) und das typische Negativ (B)

Die Farbverfälschung geht demnach in drei Richtungen:

- 1) Sättigungsverluste (Verweißlichung) am stärksten bei Gelb und Purpur.
- 2) Farbtonverschiebungen z. B. Grün nach Blau, Purpur nach Gelb, Gelb nach Rot.
- 3) Verschwärzlichung durch höheren Graugehalt, besonders stark bei Blau, Blaugrün und Grün.

Der großen Bedeutung der Kopierprozesse entsprechend befassen sich zahlreiche Arbeiten mit der Verbesserung der Farbwiedergabe.

Bezüglich der Arbeitsrichtung kann man zwei Wege unterscheiden:

- 1) Die Suche nach Bildfarbstoffen mit günstigerem optischen Verhalten oder, was gleichbedeutend ist, die Suche nach besseren Farbkomponenten und Entwicklern.
- 2) Die Anwendung von Maskenverfahren.

## Farbkomponenten

Die Patentliteratur der letzten Jahre verzeichnet zahlreiche neue Komponenten, meist spezielle Derivate der altbekannten Grundtypen. Inwieweit sie im einzelnen praktisch Verwendung finden, läßt sich wegen der schwierigen analytischen Erfassung im Fertigprodukt nur schwer nachweisen. Die Komponentenforschung ist ein heikles Kapitel angesichts der vielen Anforderungen, die bei der Einlagerung von Verbindungen in hochempfindliche photographische Emulsionen und angesichts des sehr engen Verarbeitungsspielraums gestellt werden müssen, beispielsweise: Optisches Verhalten der Farbstoffe, Kupplungsintensität, Löslichkeit, Diffusionsechtheit, Verträglichkeit mit den Schichtkolloiden, mit den Sensibilisatoren und Stabilisatoren, Fabrikations- und Lagerfestigkeit der Kuppler wie der Farbstoffe auch unter extremen Bedingungen usw. Der Einbau eines neuen Kuppler macht meist eine neue Abstimmung des gesamten Mehrschichtensystems notwendig. Die schrittweise Verbesserung der Farbwiedergabe sowie der Beständigkeit der Farbbilder, die bei einzelnen praktisch ausgeübten Verfahren festzustellen ist, ist zum Teil das Ergebnis der Komponentenarbeiten.

## Farbkorrektur-Maske

Das Prinzip der photographischen Maske als Korrekturmaßnahme wurde von der Farbdrucktechnik übernommen, wobei für die Anwendung auf Mehrschichtenverfahren gänzlich neue Wege gefunden werden mußten. Masken sind Bilder, die der Kopiervorlage, in unserem Falle dem Negativ, zugeordnet werden, um dessen Eigenschaften im gewünschten Sinne zu ändern. Zahlreiche Methoden mehr oder weniger komplizierter Art wurden in der Patentliteratur vorgeschlagen. Angewandt werden Graumasken (Silber-Masken) und Farbmasken<sup>13</sup>. Hier soll nur auf die in das Mehrschichtensystem ein-entwickelte Farbmaste näher eingegangen und der Begriff an Hand eines Beispiels erläutert werden:

Das sensitometrische Bild einer grünempfindlichen Negativschicht mit einem typischen Purpurkuppler der Pyrazolon-Reihe zeigt Bild 8. Infolge der Nebenabsorption

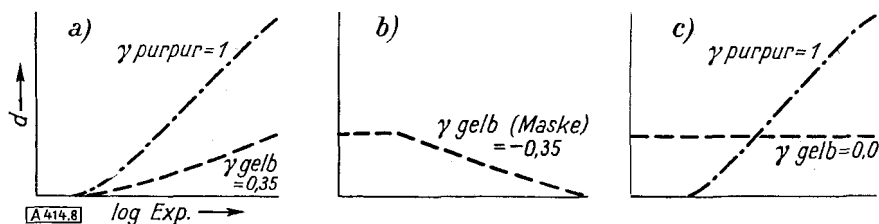


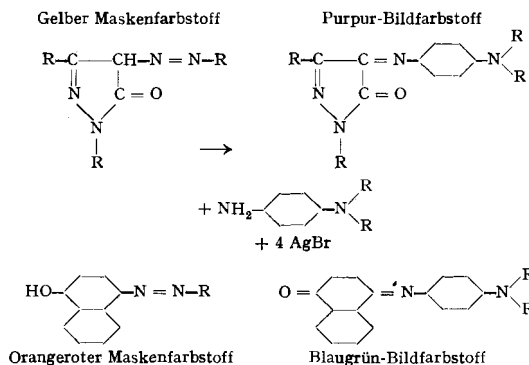
Bild 8

Sensitogramm: a: Purpurfarbstoff-Bild; b: gelbes Maskenbild; c: maskiertes Purpurbild

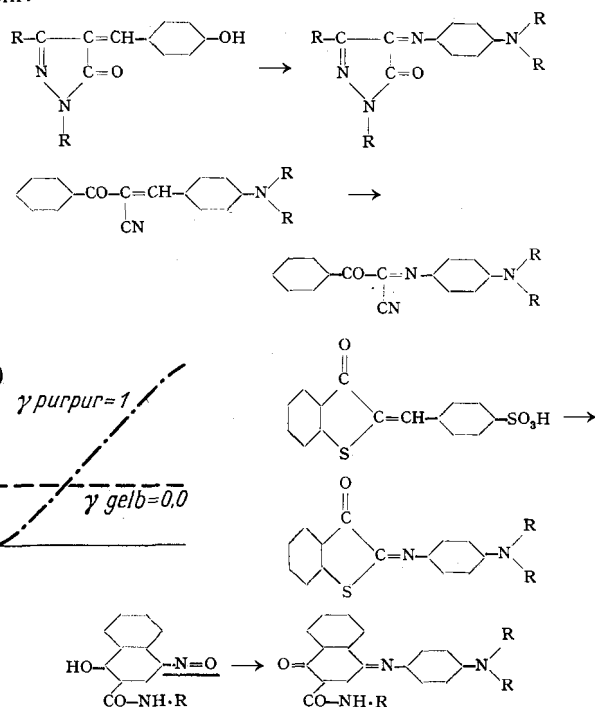
des Purpurfarbstoffs im Blaubereich des Spektrums setzt es sich zusammen aus einem spektralreinen Purpurbild ( $\gamma$ -grün) und einem gelben Nebenbild ( $\gamma$ -blau). Ordnet man diesem Bild ein Gelbbild von gleichem  $\gamma$ -Wert, aber mit gegenläufiger Gradation zu, so ergänzen sich die beiden Gelbbilder zum Gelbschleier vom  $\gamma = 0$ , der beim Kopierprozeß durch entsprechend höhere Blaulichtdosierung (Blaufilter) kompensiert wird. Für die Kopierlichtsteuerung bleibt dann nur das spektralreine Purpurbild wirksam.

Ein Weg zur automatischen Ausbildung einer solchen Farbmaste ist von Kodak praktisch im Ektacolor-Negativ eingeschlagen worden<sup>14</sup>. Kodak verwendet Kuppler in der Farbe der Maske, die bei der chro-

mogenen Entwicklung in den Bildfarbstoff übergehen. Die Dichte des gelben Kupplers nimmt mit steigenden Expositionswerten im gleichen Maße ab, wie die Nebendichte des Purpurbildes zunimmt, so daß die Gelbdichten für alle Belichtungswerte gleich bleiben. Diese Kuppler sind gelbe Azofarbstoffe, die durch Kupplung von Farbkupplern mit Diazonium-Verbindungen erhalten werden. Die Azo-Gruppe wird durch den intensiv kuppelnden oxydierten Farmentwickler eliminiert. Entsprechend entstehen bei der Verwendung orange-roter (blau und grün absorbierender)  $\alpha$ -Naphtholazo-Farbstoffe blaugrüne Bildfarbstoffe.



Beispiele für weitere derartige Umkupplungsreaktionen außerhalb des Kodak-Verfahrens zeigen die folgenden Formeln:



Das sensitometrische Bild eines Negativmaterials mit Gelbmaske im Purpurbild und Orangemaske im Blaugrün-Bild zeigt Bild 9. Die unbelichteten Bildstellen tragen einen Gelb- + Purpur-Schleier, ebenso ist das Farbbild im gleichen Maße orangerot überlagert. Durch Verwendung entsprechender Kompensationsfilter beim Kopierprozeß wird der Schleier überwunden bzw. werden die Gradationskurven der Teilbilder zur Deckung gebracht. Um die Verlängerung der Kopierzeiten durch die Farbmasken möglichst zu vermeiden, wird das Positiv-Material zweckmäßig in der Empfindlichkeit entsprechend abgestimmt, d. h. es werden blau- bzw. grünempfindliche Schichten mit höherer Empfindlichkeit eingebaut.

<sup>13</sup> DRP. 743535 [1943] I.G. Farben.

<sup>14</sup> EP. 536466 [1941]; FP. 879153 [1943]; W. T. Hanson, PSA. J. Febr. 1947).

Theoretisch läßt sich durch diese Maskentechnik eine vollständige Farbkorrektur erreichen, praktisch findet die Maskentechnik jedoch bald ihre Grenzen, da, wo die in Kauf genommenen Nachteile das Verfahren illusorisch machen. Die feine Abstimmung eines im Aufbau derart komplizierten photographischen Mehrschichtensystems ist

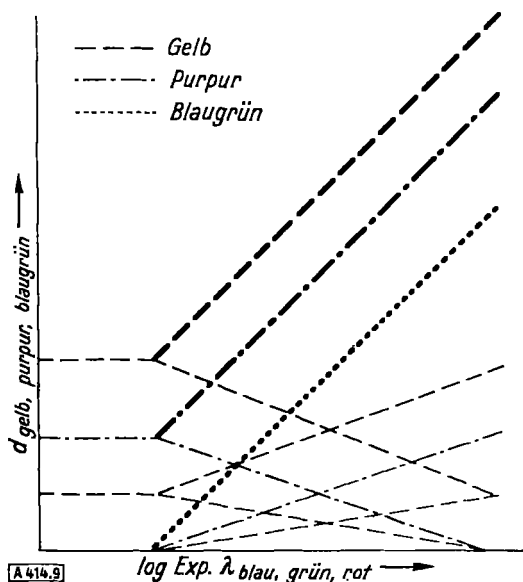


Bild 9  
Sensitometrisches Bild des Neutralgrau-Negativs mit Gelbmaske für Purpur und Orangemaske für Blaugrün (schematisch)

entsprechend schwieriger, die Fehlerquellen werden größer, die Toleranzen bei der Verarbeitung geringer. Das Bild kann an Farbigkeit gewinnen, aber an feinen Details der Tonabstufung einbüßen. Zudem kann die Empfindlichkeit und die Haltbarkeit der Filme in Mitteleidenschaft gezogen werden oder der Verarbeitungsgang kompliziert werden. Ob und wie weit die Maskentechnik praktisch angewandt wird, hängt somit von technischen, wirtschaftlichen und geschmacklichen Erwägungen ab<sup>15)</sup>.

<sup>15)</sup> T. H. Miller, Masking. J. Soc. Mot. Pict. Engng. 52, (2), 133 [1949].

## Markt-Situation

Außer den Firmen Agfa und Kodak, die auf dem Gebiet der Mehrschichten-Farbenphotographie Pionierarbeit geleistet haben, sind in den letzten Jahren weitere Hersteller auf dem Markt erschienen.

Die Agfa (I.G.-Farbenindustrie) bzw. ihre Nachfolgefirma in Wolfen (Ostzone) und in Leverkusen (Farbenfabriken Bayer) stellen heute wieder Negativ- und Positiv-Filmmaterial für Kinefilm und für die Amateur- und Fachphotographie her, außerdem Umkehrfilm und Agfacolor-Papier für farbige Kopien und Vergrößerungen auf Papier.

Unter Benutzung von Patenten und Verfahren der Agfa werden heute farbenphotographische Materialien von folgenden Firmen hergestellt:

|          |   |         |
|----------|---|---------|
| Ansco    | — | USA     |
| Gevaert  | — | Belgien |
| Ferrania | — | Italien |
| Tellico  | — | Schweiz |

Die Kodak-Fabrikate gehen auf eigene Entwicklungsarbeiten zurück. Ilford (England) bringt einen Umkehrfilm ohne eingelagerte Komponenten, die Verarbeitung erfolgt stufenweise mit löslichen Kupplern im Entwicklerbad. Dupont (USA) bringt neuerdings einen Kinekopierfilm mit polymeren Kupplern.

Die chemische Grundlage all dieser Produkte ist die chromogene Entwicklung von Rudolf Fischer. Farbenphotographische Mehrschichtenverfahren auf anderer chemischer Basis sind in der Literatur beschrieben, praktisch jedoch nicht in nennenswertem Maße in Erscheinung getreten.

Inwieweit und in welchem Tempo sich die Farbenphotographie auf den einzelnen Fachgebieten der Photographie durchsetzen wird, läßt sich nur vermuten. Wenn man die amerikanische Situation auf die kommende Entwicklung in Europa übertragen darf, dann wird in wenigen Jahren der Farbfilm den Schwarzweiß-Film weitgehend abgelöst haben und auch auf dem Gebiet der Amateur- und Fachphotographie sowie der Photographie für wissenschaftliche und technische Zwecke wird das farbige Bild einen sehr erheblichen Anteil haben. Ebenso wird der farbige Bildbericht einen wesentlich größeren Raum als heute einnehmen.

Jedenfalls hat die moderne Farbenphotographie in den wenigen Jahren ihres praktischen Bestehens unter äußerst ungünstigen Zeitumständen schon beachtliche Erfolge aufzuweisen.

Im Rahmen dieser Abhandlung konnten nur die wichtigsten Zusammenhänge zwischen photographischen und farbstoff-chemischen Problemen behandelt werden; auf die engen Beziehungen zu anderen Fachgebieten, zur Psychologie und Physiologie des Farbensehens, zur Farbreizmetrik, zur Optik, zur physikalischen Chemie und Kolloidchemie, zur anorganischen und organischen Chemie und neuerdings zur Chemie der Hochmolekularen, kann hier nur hingewiesen werden.

Eingeg. am 21. Januar 1952

[A 414]

## Neuere anorganische Pigmente

Von Dr. E. KORINTH, Frankfurt/M.-Höchst, Farbwerke Höchst

Das Ziel der Arbeit war ein preiswertes, zementechtes anorganisches Blaupigment. Durch systematische Bearbeitung gelang es, im „Manganblau“ eine technisch befriedigende Lösung zu finden. Nebenher wurden verschiedene andere Buntpigmente, bestehend aus binären (Analoge zu Rinmansgrün) oder ternären Oxyd-Verbindungen, gefunden. Die Arbeit wurde auf Rostschutzpigmente ausgedehnt, wobei in den Ferriten des Pb und des Ba, insbes. aber im Bleicyanamid sehr gute Rostschutzpigmente gefunden wurden.

Das Produktionsprogramm der ehem. I.G.-Farbenindustrie A.G. enthielt im größeren Umfange anorganische Pigmente. Dem Anorganischen Laboratorium der Farbwerke Höchst wurde s. Zt. der Auftrag erteilt, ein zementechtes anorganisches Blaupigment zu entwickeln. Diese Arbeiten liegen zeitlich vor dem Kriege, jedoch erlaubten die Verhältnisse erst jetzt eine Veröffentlichung.

Eine ähnliche Aufgabe war schon vor mehr als 100 Jahren gestellt worden. Als J. B. Guimet sich 1828 auf Grund eines Preisausschreibens der Société d'Encouragement 6000 Goldfranc verdiente, hatte er es noch verhältnismäßig

leicht. Er konnte sich bei der Herstellung des künstlichen Ultramarins an das natürliche Vorbild anlehnen.

Während es in der organischen Chemie eine Reihe von Anhaltspunkten zur Gewinnung farbiger Verbindungen gibt, war es in der anorganischen Chemie damit dürftig bestellt. Insbesondere ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von blauen Farbtönen gering.

Nach Ostwalds Theorie von den Farbhälften setzt nämlich das Auftreten blauer Farbtöne die gleichzeitige Absorption aller roten, orangenen, gelben und grünen Spektralanteile voraus. Grüne, gelbe und orangene Farben können viel leichter entstehen, weil hierzu nur die Absorption von Blautönen erforderlich ist. Ferner