

Organische Substanzen in Photographie und Reproduktionstechnik

Von Dr. RICHARD MEIER, Freiburg/Breisgau. Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

Es wird über die Verwendung einiger lichtempfindlicher organischer Verbindungen in der Photographie berichtet. Besonders werden Methoden geschildert, die für die Praxis wesentlich sind, oder die weitere Entwicklungsmöglichkeiten bieten. Eingehender wird auf die Diazotypie und den Metaldiazoniumprozeß eingegangen. Das Metaldiazonium-Verfahren ist sehr empfindlich, besitzt ein hohes Auflösungsvermögen und gestattet extreme Verkleinerungen. Es ist daher für die Dokumentation von besonderem Interesse. Aus der Fülle der Literatur können nur einige wesentliche Arbeiten zitiert werden.

Einleitung

Obwohl über Reaktionen organischer Verbindungen unter der Einwirkung des Lichtes sehr viele Beobachtungen vorliegen¹⁾, haben doch nur Chromgelatine und Diazoverbindungen größere Bedeutung erlangt. 1826 hat Niépce²⁾ das erste Lichtbild auf einer Asphaltplatte aufgenommen. Sein Verfahren wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da bald darauf Daguerre (1837) Silberjodid als lichtempfindliche Substanz einführte. Im Laufe der Entwicklung konnten die Eigenschaften der Silberhalogenid-Schichten so vervollkommen werden, daß sie heute in der Photographie allein verwendet werden.

Nach Egger³⁾ ist die Quantenausbeute beim Belichten von Halogensilber ungefähr gleich 1, bei Diazoverbindungen ungefähr 0,5. Beim Entwickeln der Silberhalogenide steigt jedoch die Ausbeute auf ungefähr 10%. Da alle älteren Versuche mit organischen Verbindungen auf reiner Lichteinwirkung beruhen, d. h. pro Lichtquant höchstens eine Molekel umgesetzt wird, kann die Empfindlichkeit auch nur Werte erreichen, die mit den Auskopierverfahren vergleichbar sind, wo so lange belichtet wurde, bis genügend AgCl durch das Licht zersetzt worden war. Die Empfindlichkeit von Diazopapieren liegt auch in der gleichen Größenordnung. Eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung ist dann zu erwarten, wenn es gelingt, die Wirkung des Lichtes durch Kettenreaktionen oder Sekundärprozesse zu vervielfachen. Ansätze dazu sind vor allem im Metall-Diazoniumprozeß vorhanden. Die große Variationsbreite organischer Verbindungen gibt dann natürlich sehr viel größere Möglichkeiten als das Silber-Verfahren.

Organische Metallsalze

Wie die anorganischen Silbersalze sind auch die organischen alle mehr oder weniger lichtempfindlich⁴⁾. In der Regel ist der beim Belichten entstehende Bildton nur blau bis violett, und die Salze zersetzen sich ziemlich rasch auch im Dunkeln. Bisher erwiesen sich nur die Sulfin-säuren als brauchbar; benzolsulfin-saures Silber⁵⁾ gibt beim Belichten rasch einen klaren schwarzen Ton und ist auch im Dunkeln gut haltbar.

Belichtet man eine Bromsilber-Emulsion, so werden in den vom Licht getroffenen Kristallen eine oder mehrere Molekeln AgBr in elementares Silber und Brom zerlegt⁶⁾. Bei der Entwicklung werden diese Kristalle von den Keimen aus vollständig zu Silber reduziert. Durch Baden in Thiosulfat-Lösung löst man das nicht reduzierte AgBr heraus (Fixieren). Dies Verfahren bereitet bei organischen

Silbersalzen erhebliche Schwierigkeiten. Silberoxalat ist z. B. so leicht reduzierbar, daß auch unbelichtete Kristalle entwickelt werden (Schleierbildung), während Silberacetylid in Thiosulfat nur so schwer löslich ist, daß bei der langen Badedauer auch das fein ausgeschiedene Silber mit gelöst wird⁷⁾. Wegen der großen Unterschiede der Eigenschaften organischer Silber-Verbindungen lassen sich keine allgemeinen Vorschriften für Entwickler und Fixierbäder angeben; diese müßten für jede Verbindung speziell gesucht werden. Alle Versuche mit den für AgBr üblichen Lösungen waren daher bisher unbefriedigend.

Viele Salze mehrwertiger Metalle⁸⁾ werden unter der Einwirkung des Lichtes zu einer niedrigeren Wertigkeit reduziert. So wurde z. B. Eisen(III)-amoncitrat zusammen mit Kalium-eisen(III)-cyanid zur Herstellung von Lichtpausen verwendet (Blaupausverfahren). Das im Licht gebildete Eisen(II)-salz verbindet sich mit dem Kalium-eisen(III)-cyanid zu Berliner Blau. Die Papiere sind jedoch auch im Dunkeln nicht haltbar und müssen kurz vor Gebrauch hergestellt werden. Heute verwendet man statt dessen Diazopapiere.

Eine photographische Anwendung von Kupfersalzen wurde von der General Aniline⁹⁾ vorgeschlagen. Beim Belichten von Kupfer(II)-formiat bildet sich Kupfer(I), das beim Erhitzen zu Kupfer reduziert wird. Das entstehende Bild ist je nach der Belichtungsdauer rot bis braun. Zur Steigerung der Empfindlichkeit wird Anthrachinon-sulfosäure zugesetzt, die jedoch wohl mehr eine Sensibilisierung im längerwelligen Bereich bewirkt. Durch eine physikalische Entwicklung könnte das latente Kupferbild verstärkt werden, womit sich die Belichtungszeit abkürzen ließe. Versuche darüber sind jedoch nicht bekannt.

Im Ultraviolett und Röntgenlicht kann eine Bleixanthogenat-Schicht verwendet werden¹⁰⁾. Die zunächst schwache Färbung wird durch Entwickeln in Silbernitrat-Lösung verstärkt. Da sich die Empfindlichkeit der Substanz nicht ins Sichtbare erstreckt, lassen sich diese Schichten bei Tageslicht verarbeiten.

Organische Verbindungen

Zahlreiche Beobachtungen liegen über die Lichteinwirkung auf organische Verbindungen vor. Man kann dabei im allgemeinen drei Reaktionstypen unterscheiden:

- 1) Reversible Prozesse, die im Dunkeln wieder in umgekehrter Richtung verlaufen;
- 2) innermolekulare Strukturumlagerungen;
- 3) intermolekulare Reaktionen.

In der Photographie lassen sich natürlich nur solche Substanzen verwenden, bei denen sich das Belichtungsprodukt vom Ausgangsmaterial in den physikalischen

¹⁾ Vgl. z. B. J. M. Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie. Bd. I 2. Teil, S. 329 u. f.; 3. Aufl. Halle 1906.

²⁾ Photo-Magazin, Mai 1952, S. 33.

³⁾ J. Eggert, Veröffentlichg. des wiss. Zentrallabors d. photo-graph. Abtlg. Agfa 5, 93 [1937].

⁴⁾ J. M. Eder¹⁾, S. 201 ff.

⁵⁾ Agfa; DRP. 622866 vom 2. 11. 1933.

⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung des photographischen Elementarprozesses: H. Pieck, Naturwiss. 38, 323 [1951].

⁷⁾ H. Arens u. J. Eggert, Veröffentlichg. Agfa 3, 67 [1933].

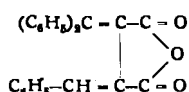
⁸⁾ J. M. Eder¹⁾, S. 126.

⁹⁾ General Aniline, A. P. 2504593 vom 18. 5. 1946.

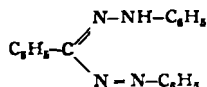
¹⁰⁾ N. V. Phillips, F. P. 713101 vom 11. 3. 1931.

Eigenschaften (z. B. Farbe, Löslichkeit) oder der chemischen Reaktionsfähigkeit genügend unterscheidet. Allgemeine Strukturregeln, analog etwa der *Wittschen* Theorie für die Farbstoffe, lassen sich hier nicht aufstellen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß vorwiegend Substanzen mit Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff mit doppelten Bindungen lichtempfindlich sind. Dies gilt jedoch nur für den zweiten Reaktionstyp. Bei den zwischenmolekularen Reaktionen findet man viele Oxydationsvorgänge, wobei die Struktur des Sauerstoff-Acceptors ohne entscheidenden Einfluß ist.

Reversible Vorgänge sind photographisch selten brauchbar. Die Belichtungsprodukte sind nur 'Lichtakkumulatoren', die sich im Dunkeln rasch wieder zurückverwandeln, wodurch das entstandene Bild verschwindet. An den Fulgiden hat *Stobbe*¹¹⁾ diese Vorgänge eingehend studiert. Er fand, daß das orange-rote Triphenylfulgid:



beim Bestrahlen mit violetterem oder blauem Licht in eine braunschwarze Form übergeht, die im Dunkeln oder unter der Einwirkung von längerwelligen Strahlen wieder die orange-rote Form zurückbildet. Mit weißem Licht entsteht eine hellbraune Zwischenstufe, da hier die gegensätzliche Wirkung von Blau und Rot ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Verfahren ließ sich *Zeiß Ikon* zur Herstellung reversibler Lichtbilder 1936 patentieren¹²⁾. Die Formazane verhalten sich ähnlich. Rotes Triphenylformazan



geht beim Belichten in Gelb über, das sich im Dunkeln sofort wieder in Rot verwandelt. *Hauser, Jerchel* und *R. Kuhn*¹³⁾ führten diese Erscheinung auf eine Umlagerung der verschiedenen cis-trans-Formen zurück. Im Falle des C-Äthyl-N,N'-diphenyl-formazans konnte eine gelbrote Form kristallisiert erhalten werden.

Größere Bedeutung haben irreversible Reaktionen. Hier sind die Endprodukte der Belichtung stabil und die entstehenden Bilder relativ haltbar. Von den bekannten Umwandlungen sind jedoch nur wenige auf ihre praktische Bedeutung untersucht, und auch den Patenten scheinen meist zufällige Beobachtungen zu Grunde zu liegen. Systematisch bearbeitet sind nur die Diazoverbindungen, die jedoch gesondert besprochen werden sollen. Versuche durch nachträgliche Reaktionen das entstandene Bild zu verstärken, fehlen völlig, obwohl hier eine Möglichkeit liegt, die Lichtempfindlichkeit zu steigern. Wenig beachtet ist der Einfluß des Lösungsmittels, jedoch wird ab und zu besonders darauf hingewiesen. So steigert Eisessig die Empfindlichkeit von Leuko-Verbindungen¹⁴⁾ und die Leuchtechtheit vieler Farbstoffe variiert mit der Faser, auf der sie aufgetragen sind.

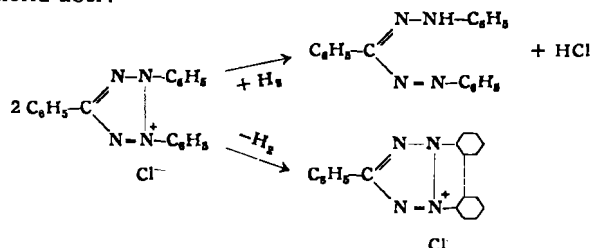
Das klassische Beispiel einer innermolekularen Umlagerung ist die Reaktion Maleinsäure $\xrightarrow{h\nu}$ Fumarsäure; auch die Spaltung von Halogen-Verbindungen durch Licht ist monomolekular. *Kodak* gibt ein Beispiel für die photographische Anwendung dieser Reaktion an:

Eine Suspension von Stärke in Nitrocellulose wird mit einer Lösung von Jodoform in Trikresylphosphat sensibilisiert. Nach

dem Belichten wird mit Wasser entwickelt, wobei ein blaues Jodstärke-Bild erscheint. Anschließend wird mit Benzol fixiert. Die Belichtungszeit beträgt etwa 5–20 min in der Sonne.

Bei anderen formal monomolekularen Reaktionstypen ist der Ablauf nicht bekannt und sehr wahrscheinlich bimolekular. *Ciamician* und *Silber*¹⁵⁾ fanden die Umlagerung von o-Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrosobenzoësäure. Später zeigten dann *Sachs* und *Hilpert*¹⁶⁾, daß alle aromatischen Verbindungen mit o-ständigen CH- und Nitro-Gruppen lichtempfindlich sind, ganz besonders der o-Nitrobenzylalkohol. Die Reaktionsfähigkeit der entstehenden Nitroso-Gruppe gäbe die Möglichkeit, durch Bildung von Azofarbstoffen haltbare und farbkraftige Bilder zu erzeugen. Bisher sind darüber keine Untersuchungen bekannt geworden.

Eine Disproportionierung durch Lichteinwirkung entdeckten *F. Weygand* und *J. Frank*¹⁷⁾ bei den Tetrazoliumsalzen. Triphenyl-tetrazoliumchlorid geht dabei in Triphenyl-formazan und Phenyl-biphenyl-tetrazoliumchlorid über:



Papier wird mit einer wäßrigen Lösung von Tetrazoliumchlorid und Bicarbonat getränkt. Nach dem Trocknen wird belichtet und anschließend durch Wässern fixiert. Hierbei werden die Tetrazoliumsalze herausgelöst, und es bleibt ein Bild aus wasserunlöslichem Formazan zurück. Durch Baden in Kupfersalzlösungen werden die Bilder tiefer gefärbt und haltbarer. Eine Empfindlichkeitssteigerung läßt sich mit schwachen Reduktionsmitteln wie Fructose erreichen.

Die zwischenmolekularen Reaktionen sind in ihrem Verlauf völlig undurchsichtig. Häufig handelt es sich um Oxydationen, wobei das Licht nur die Rolle des Katalysators spielt. So zeigte sich z. B., daß das Unlöslichwerden von Asphalt und höheren Teerfraktionen in N₂- oder H₂-Atmosphäre beim Belichten nicht eintritt. Von den vielen Beobachtungen soll nur das Chromgelatine-Verfahren näher erläutert werden, da es heute in der Reproduktionstechnik fast ausschließlich angewandt wird.

Eine Platte oder Papier wird mit einer Gelatineschicht überzogen und durch Tränken mit einer Bichromat-Lösung sensibilisiert. Bei der Belichtung wird das Bichromat zu Chrom (III) und O₂ zerlegt, und das Chrom(III)-oxyd gerbt die Gelatineschicht. An diesen Stellen verliert sie ihre Quellbarkeit und Anfärbbarkeit. Das Bild kann entweder durch Einfärben sichtbar gemacht werden, oder wird für die Ätzung in warmem Wasser entwickelt, wobei die ungehärtete Gelatine herausgewaschen wird.

Da die Gelatine als Naturprodukt nur schwer in der gewünschten konstanten Qualität erzeugt werden kann, hat man an ihrer Stelle heute synthetische Kolloide wie Polyacrylamide^{17a)} und Polyvinylalkohole vorgeschlagen. Hier ist es durch Wahl der Monomeren und Änderung des Polymerisationsgrades möglich, die Eigenschaften je nach dem Verwendungszweck zu variieren.

Die Empfindlichkeit der Chromsalze reicht nur bis zum nahen UV. Sie kann jedoch durch Sensibilisierung mit Farbstoffen, ähnlich wie beim Bromsilber, bis ins Rot verlängert werden¹⁸⁾. Da auch die photolytischen Zersetzungsprodukte der Azide und Diazoverbindungen gerbende

¹⁵⁾ *Ciamician* u. *Silber*, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2040 [1901].

¹⁶⁾ *Sachs* u. *Hilpert*, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4374 [1903].

¹⁷⁾ *F. Weygand* u. *J. Frank*, Z. Naturforsch. 3b, 377 [1948].

^{17a)} *Kalle*; DBP. 832546, vom 15. 5. 1949; DRP. 596731 vom 23. 5. 1932.

¹⁸⁾ *G. O. 't Hoff*, Z. wiss. Phot. 25, 394 [1928].

¹¹⁾ *Z. Elektrochemie* 14, 474 [1908].

¹²⁾ *Zeiß-Ikon*; F. P. 813107 vom 4. 11. 1936.

¹³⁾ *J. Hauser, D. Jerchel* u. *R. Kuhn*, Chem. Ber. 82, 515 [1949].

¹⁴⁾ *L. Chalkley*; A. P. 2528496 vom 30. 4. 1946.

Eigenschaften besitzen, können sie die Chromsalze ersetzen, wobei sich die spektrale Empfindlichkeit entweder durch Wahl der Komponenten oder der Farbstoffe variieren läßt.

Alle diese Prozesse verlaufen mit einer Quantenausbeute von höchstens 1. Obwohl die Quantenausbeute kein exaktes Maß für die Lichtempfindlichkeit darstellt, da ja auch Größe und Absorption der gebildeten Molekeln eine Rolle spielen, läßt sich doch leicht einsehen, daß bei all diesen Reaktionen die Empfindlichkeit etwa in der gleichen Größenordnung liegt. Eine wesentliche Steigerung ist nur von Kettenreaktionen zu erwarten, da dort der Primärprozeß vervielfacht wird. Eine Reihe solcher Reaktionen sind in der Photochemie bekannt; es sei nur an die Chlorknallgaskette erinnert. Photographisch sind jedoch nur Reaktionen verwendbar, die im festen Zustand bzw. in Emulsionsschichten verlaufen. Brauchbar wären Polymerisationsreaktionen, von denen in der älteren Literatur schon eine Reihe beschrieben sind (z. B. die Polymerisation von Acetylen¹⁹). Neuerdings wurden zwei Photopolymerisationen zur praktischen Anwendung vorgeschlagen, und zwar die Polymerisation von Vinyl- und Acryl-Verbindungen²⁰ und von Piperinsäure²¹ unter Zusatz von Peroxyden. Wenn auch die Empfindlichkeit dieser Verfahren noch sehr unbefriedigend ist, so wird dies doch einer der aussichtsreichsten Wege sein.

Diazotypie

Von allen organischen Verbindungen haben bis heute die aromatischen Diazoniumsalze in der Reproduktionstechnik die weiteste Anwendung gefunden. Obwohl ihre Lichtempfindlichkeit schon seit etwa 60 Jahren bekannt ist²², brachte doch erst 1923 Kalle ein brauchbares Diazotypiepapier unter dem Namen „Ozolid“ (W.-Z.) in den Handel.

Beim Belichten spalten die Diazonium-Verbindungen Stickstoff ab und verlieren dadurch ihre Fähigkeit, mit geeigneten Kupplungskomponenten Farbstoffe zu bilden. Je nachdem, ob die unbelichtete, erhalten gebliebene Diazoverbindung mit einer zugesetzten Kupplungskomponente den Azofarbstoff bildet, oder ob die Zersetzung nur teilweise vorgenommen wird und das Zersetzungsprodukt selbst Kupplungskomponente ist, entstehen positive oder negative Bilder. Zur Verhinderung einer vorzeitigen Kupplung, die ja auch im Dunkeln eintritt, wird eine Säure zugesetzt. Nach dem Belichten wird die Säure neutralisiert, z. B. durch Ammoniak-Dampf, und im alkalischen Medium tritt die Farbstoffbildung ein. Eine vorzeitige Zersetzung bei Zimmertemperatur wird durch Stabilisatoren wie ZnCl_2 verhindert. Um eine Verfärbung des weißen Grundes durch Zersetzungsprodukte der Diazoverbindung zu verhüten, wird ein „Antigilbmittel“ wie z. B. Thioharnstoff zugesetzt. Eine Diazotypieschicht hat z. B. folgende Zusammensetzung:

1 g Diazo-(p-aminophenyl)-N-morpholin, 1 g β -Naphthol, 1 cm³ Salzsäure, 1 g Borsäure, 2 g Weinsäure, 0,1 g Thioharnstoff, 50 cm³ Äthanol, 50 cm³ Wasser. Nach dem Aufstreichen auf Papier wird im Dunkeln getrocknet.

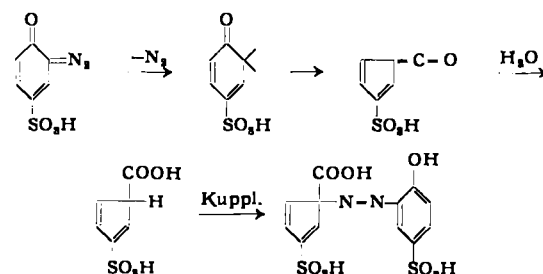
Die Empfindlichkeit der Diazotypiepapiere entspricht etwa der früher verwendeter Chlorsilber-Emulsionen. Die Quantenausbeute ist im Höchstfalle 0,5 und ist vom Substituenten im Kern nur wenig abhängig. Auch Intensität der Belichtung, Wellenlänge des verwandten Lichtes (in-

nerhalb des Empfindlichkeitsbereiches) und Temperatur sind kaum von Einfluß. Der spektrale Empfindlichkeitsbereich liegt im nahen Ultraviolett. In neuerer Zeit sind jedoch Verfahren bekanntgeworden, die auch die Verwendung von sichtbarem Licht erlauben. So hat Kalle²³) heterocyclische Diazoverbindungen beschrieben, z. B. Benzimidazole, deren Empfindlichkeit bis ins gelb-rote Spektralgebiet reicht. Wie bei Halogensilber läßt sich auch hier durch Sensibilisierungsfarbstoffe wie Anthrachinon-2,7-disulfosäure²⁴) und Acridinfarbstoffe²⁵) der Empfindlichkeitsbereich ins längerwellige Gebiet ausdehnen.

Der Bildton hängt von der Wahl der Kupplungskomponente ab. Da bei der heute meist üblichen Trockenentwicklung die unverbrauchte Kupplungskomponente im Papier bleibt, scheiden farbige Verbindungen und solche, die farbige Oxydationsprodukte liefern, aus. Für dunkle bis schwarze Töne werden vorwiegend Polyphenole gebraucht. Störend kann hierbei die gleichzeitige Bildung von Mono- und Polyazofarbstoffen werden, da dann unerwünschte Mischfarben auftreten können. Für besonders hohe Auswaschfestigkeit sind auch polymere Azokomponenten beschrieben worden²⁶). Infolge der steilen Gradation der Diazoschichten werden geringe Dichteunterschiede des Originals auf den Lichtpausen nur schlecht wiedergegeben. Durch Zusatz zweier Kupplungskomponenten mit geeigneten Kupplungsgeschwindigkeiten können sie jedoch auf der Kopie in zwei Farben sichtbar gemacht werden²⁷).

Eine Lösung von 5 cm³ Glycerin, 10 g Citronensäure, 5 g Zinkchlorid, 5 g Thioharnstoff, 1 g m-Oxyphenylharnstoff (langsam), 0,05 g 2,3-Dioxynaphthalin (schnell), 5 g p-Diazodiphenylamin. Nach dem Belichten wird mit Ammoniak entwickelt; tiefe Schatten kommen in grünen Tönen, Halbtöne in purpur.

Die Zersetzungsprodukte bei der Photolyse von Diazoniumverbindungen entsprechen im allgemeinen denen, die beim Verkochen entstehen. Mit Wasser, das gewöhnlich immer ausreichend im Papier vorhanden ist, bilden sich die entsprechenden Phenole. Eine Ausnahme sind die heute sehr viel gebrauchten o-Oxydiazoverbindungen. Schon Schön wies darauf hin, daß der Photofarbstoff aus Diazosalicylsäure nicht identisch ist mit dem Kupplungsprodukt aus der Diazoniumverbindung mit 2,3-Dioxybenzoesäure. Die Struktur solcher Verbindungen wurde neuerdings von Süs²⁸) aufgeklärt. Beim Belichten von Diazonanhydriden wird Stickstoff abgespalten. Das entstehende Ion stabilisiert sich unter Umlagerung zu einem 5-Ringketon, das sofort Wasser anlagert zur entsprechenden Carbonsäure, die mit unzersetzter Diazoniumverbindung zum Farbstoff koppelt:



Süs konnte an diesem Beispiel auch zeigen, daß auf scharf getrockneten Papieren keine Farbstoffbildung eintritt.

¹⁹) Bohne u. Wilson, Phot. Mitteilg. 35, 129 [1898].

²⁰) Imperial Chemical; DBP. 807894 vom 21. 10. 1948.

²¹) Kodak; A. P. 2475980 vom 15. 4. 1946.

²²) Green, Gross u. Bevan; Chem. News 62, 280 [1890]; Ruff u. Stein, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1668 [1902]; Feer, DRP. 53455, West, Phot. Rundschau 21, 302 [1885]; u. a.

²³) Schwed. Pat. 128692 vom 3. 1. 1943.

²⁴) Alien Property Custodian A. P. 2322982 vom 4. 1. 1941.

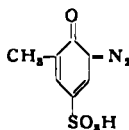
²⁵) Kalle, Schwed. Pat. 125727, vom 28. 5. 1943.

²⁶) General Aniline, E. P. 660534 vom 31. 10. 1949. DuPout, E. P. 636144, vom 29. 8. 1947.

²⁷) General Aniline, E. P. 596048 vom 16. 7. 1945.

²⁸) Liebigs Ann. Chem. 666, 65, 85 [1944]; 667, 237 [1947].

Ein wesentlicher Fortschritt ist das bei *Philips* entwickelte „Metall Diazonium-Verfahren“²⁹⁾. Beim Belichten einer Schicht aus Diazokresolsulfosäure



und Quecksilbernitrat wird durch die entstehende Cyclopentadien-carbonsäure $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ zu metallischem Quecksilber reduziert. Es entsteht ein zunächst unsichtbares Quecksilber-Bild, welches durch eine anschließende „physikalische Entwicklung“ verstärkt werden kann. Dieser Entwickler, eine Lösung von Silbernitrat mit einem Reduktionsmittel, z. B. Metol, wandelt das Quecksilberbild zunächst in ein Silberbild um. An den entstehenden Silberkeimen kristallisiert sich aus der übersättigten Lösung Silber an, und es entsteht ein Bild von hoher Dichte und guten Kontrasten. Da im fertigen Bild keine Farbstoffe enthalten sind, ist seine Lichtechtheit praktisch unbegrenzt.

Infolge des Entwicklungsprozesses liegt die Empfindlichkeit hier etwa 20–25mal höher als die normaler Diazoschichten. (Bromsilber-Vergrößerungspapier ist etwa 10⁴mal empfindlicher.) Da die Schicht nicht aus einer Emulsion, sondern aus einer homogenen Lösung besteht, ist das Auflösungsvermögen sehr hoch. Ein normaler Kinofilm trennt etwa 50–70 Linien/mm, während hier noch 1000 Linien/mm abgebildet werden. Durch dieses hohe Auflösungsvermögen können bei Dokumentationsverfahren extreme Verkleinerungen erreicht werden; eine Seite im Format dieser Zeitschrift kann auf einer Fläche von 0,6×0,9 mm wiedergegeben werden, wobei die Höhe des einzelnen Buchstaben nur etwa 12 Mikron beträgt. Ein derart hohes Auflösungsvermögen zeigen nur noch die *Lippmann-Schicht* und die Kollodiumschicht von *Goldberg*³⁰⁾; deren Empfindlichkeit liegt aber auch nur in der gleichen Größenordnung. Da die Filme durch Tränken von Cellulosefolien hergestellt werden, sitzt das fertige Bild nicht in einer mechanisch sehr leicht verletzbaren Gelatine- oder Kollodiumschicht auf dem Film, sondern im Film selbst und ist dadurch weitgehend vor dem Verkratzen geschützt. Die Gradation, die bei den normalen Diazotypiefilmen („Ozaphan“ der Agfa) sehr steil war („harte“ Bilder), und durch geeignete Behandlung des Negativs korrigiert werden mußte, läßt sich hier durch Variation der Belichtungsintensität und des Feuchtigkeitsgehaltes der Schicht in weiten Grenzen ($\gamma = 1-8$) regeln. Bei Tonfilmkopien läßt sich der gewünschte Unterschied der Gradation von Bild und Tonspur durch einfache Änderung der Belichtungsintensität erreichen.

Nachteilig ist vorläufig noch die geringe Haltbarkeit des unbelichteten Materials. Kopien müssen noch auf Spezialmaschinen angefertigt werden, bei denen der Film direkt vor der Verarbeitung sensibilisiert wird. Die spektrale Empfindlichkeit reicht nur bis zum blau-grünen mit einem Maximum bei etwa 3900 Å. Für Kopien ist dies nicht von großer Bedeutung, da intensive UV-Lichtquellen zur Verfügung stehen; doch dürfte eine Sensibilisierung für längere Wellen wohl kaum prinzipielle Schwierigkeiten bereiten.

²⁹⁾ R. A. Link, L. Dippel u. K. Keuning; Philips tech. Rundschau 9, 289 [1947/48].

³⁰⁾ E. Goldberg, Z. tech. Physik 7, 500 [1926].

Farbenphotographie

Da sehr viele photochemische Reaktionen unter Farbänderung verlaufen, lag es nahe, dies zur Herstellung farbiger Bilder zu benutzen. Die Bilder können entweder durch Ausbleichen einer Mischung dreier Komplementärfarben³¹⁾ oder durch Farbstoffbildung aus Leuko- oder Diazoverbindungen hergestellt werden. Wesentlich ist dabei die spezifische Absorption der Farbstoffe, sowie ein enges Empfindlichkeitsmaximum der Leukoverbindungen, das beim Absorptionsmaximum des entsprechenden Farbstoffes liegt.

Die ersten Farbphotos nach dem Ausbleichverfahren stellte *Vallo*³²⁾ 1895 her. Eine Mischung von Anilinpurpur (rot), Curcuma (gelb) und Viktoriablau wurde hinter einem farbigen Transparentbild belichtet. Hierbei reflektierte hinter dem roten Bildteil der rote Farbstoff das Licht, während der blaue und gelbe ausgebleicht wurden. Aus der schwarzen Schicht (die Addition der drei Komplementärfarben ergibt schwarz) entstand Rot; Entsprechendes gilt für die anderen Farben. *Neuhaus*³³⁾ konnte dann zeigen, daß das Ausbleichen eine photochemische Oxydation ist, und kürzte die Belichtungszeit durch Zugabe von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffsuperoxyd wesentlich ab. Obwohl viele Versuche unternommen wurden, durch Variation der Farbstoffe³⁴⁾ höhere Empfindlichkeiten zu erreichen, konnten sich diese sehr einfachen Verfahren nicht durchsetzen. Ein nach *Worel* hergestelltes „Utacolorpapier“ kam zwar 1911 in den Handel, verschwand jedoch bald wieder.

Farbbilder durch Photoreaktion von Leukoverbindungen stellte *König*³⁵⁾ her:

Auf Papier wurde eine Kollodiumlösung von Leukorhodamin aufgetragen, hinter dem Rotauszug einer Dreifarbenplatte belichtet und das entstandene rote Bild mit Chloressigsäure fixiert. Getrennt durch eine Gelatineschicht wurde dann mittels einer Lösung von Leukomalachitgrün die Grünkomponente und anschließend der Blauauszug ebenso hergestellt. Die additive Mischung der drei Farben ergab das farbige Bild.

Für eine praktische Verwendung ist das Verfahren jedoch viel zu umständlich und daher unbrauchbar. Aus demselben Grund hat sich auch der Vorschlag der I.G.-Farbenindustrie³⁶⁾, Leukoester der Küpenfarbstoffe, sensibilisiert mit Phenylhydroxylamin, zu verwenden, nicht durchgesetzt.

Wesentlich einfacher ist ein Verfahren von *Thieuzard*³⁷⁾. Hier liegen Gelb (Diazotoluidin und Phenylmethylpyrazolon) und Rot (Rhodamin B) gemischt auf der Vorderseite des Filmes, Blau (Leukobase von o-Amidotetraäthyl-diamidotriphenylmethan) auf der Rückseite. Die Herstellung des Farbbildes erfordert nur noch einen Arbeitsgang, jedoch läßt die zu geringe Empfindlichkeit keine größere Verwendung zu.

Die heutige Farbenphotographie³¹⁾ verwendet als lichtempfindliche Substanz Silberbromid; aus den oben erwähnten Gründen kann mit den hier geschilderten Methoden eine entsprechende Empfindlichkeit nicht erreicht werden.

Eingegangen am 1. Dezember 1952 [A 483]

³¹⁾ Über subtraktive und additive Farbenbildung vgl. z. B. O. Wahl, diese Ztschr. 64, 259 [1952].

³²⁾ E. Vallo; Moniteur de la Photographie 1895, S. 318.

³³⁾ R. Neuhaus, Jahrb. f. Photographie 16, 20 [1902].

³⁴⁾ Z. B. die Verwendung von Fulgiden, Stobbe: Jahrb. f. Photographie 24, 161 [1910].

³⁵⁾ König, Phot. Korrespondenz 1902, S. 521.

³⁶⁾ F. P. 748847 vom 11. 1. 1933.

³⁷⁾ A. Thieuzard, F. P. 949924 vom 16. 10. 1942.