

初期カラー写真手法を開拓した人びと (下)

中 崎 昌 雄

[前号(上)より続く]

11. Vogel 増感色素発見 (1873) と Cros, Du Hauron
12. その後の Cros と Du Hauron
13. カラー写真の実用化にむけて
14. 色スクリーン法—Lumière 兄弟「オートクローム」(1904)
15. イーストマン・コダック研究所創設 (1914) と C. E. K. Mees
16. イーストマン・コダック社カラー写真
「旧コダクローム」(1914) と「旧コダカラー」(1928)
17. 2人の音楽家「Man and God」コンビ
18. 写真現像と現像薬
19. 発色現像 (1) Homolka 「インジゴ型現像薬」(1907)
20. 発色現像 (2) Fischer カップリング発色 (1911)
21. 銀触媒漂白法
22. 1935年4月15日, 調節浸透外式「新コダクローム」発表
23. 1936年10月17日, 「Fischer カップラー」使用
内式「新アグファカラー」発表
24. 段階再露出外式「コダクローム」と
コロイド分散保護カップラー内式「コダカラー」
おわりに

付 録

1. 「露光ハロゲン化銀を用いる酸化による色素の生成について」(第1報)
R. Fischer & H. Siegrist, *Phot. Korr.*, 51, 18 (1914)
2. 「露光ハロゲン化銀を用いる酸化による色素の生成について」(第2報)
R. Fischer & H. Siegrist, *Phot. Korr.*, 51, 208 (1914)
3. 「カラー写真製作の実際」
1911年6月14日ドイツ特許, 257,160号
4. 「カラー写真像の製作について」
1912年2月7日ドイツ特許, 253,335号

11. Vogel 増感色素発見 (1873) と Cros, Du Hauron

Du Hauron の手法では色分解陰画からその補色陽画を作るのにカーボン印画法を利用した。これは金属蝕版を使う Cros 法よりずっと優れた手法である。この成果に気を良くした Du Hauron は次の年 1870 年にこの点を強調した本を出した。

「写真における色彩とカーボン法カラー写真」(Les couleurs en photographie et l'héliochromie au charbon, A. Martin, Paris, 1870)

Du Hauron は比較的筆まめな男で生涯に多くの本を刊行している。彼の兄は裁判官であったが、これも文筆家で詩集を出したりしている。この時代カラー写真に対しては本の題にあるように「ヘリオクロミー」(héliochromie) が使われていた。

さて 1869 年 5 月フランス写真学会で総務 Davanne は Du Hauron が提出したカラー写真作品を次のように批評している。

「この報告に添えられた Ducos du Hauron 氏のスペクトルの画像は確かに完全にはほど遠い。それでも、これはその主張するところを支持するに十分である。2 番目の印画 (épreuve, 中崎注: 紙色陽画) は、おそらくカメラによらず透明陽画を重ねて焼き付けて作った複写であるが、元の絵に大変近いと判断できる。」

このように、これらはカメラで撮ったカラー写真ではない。写真の場合にはオレンジ色フィルターで撮るとき最低でも 2 時間の露出を必要とした。それも本当に撮れたかどうか疑わしい。すでに Maxwell 「加色法」で説明しておいたように、当時の感光剤は緑、赤に対して全くと言ってよいほど感度がなかったのである。この弱点は 1 回露出の「線色スクリーン法」のときに最大に露呈する。理想的なのは Du Hauron が使った緑、紫、オレンジ色フィルターのカバーする全領域にわたって同じような感度を示す感光剤である。すなわち「パンクロ」感光剤を必要とする。

4 年あとの 1873 年に事態は急に開けてきた。ドイツ人化学者 H. W. Vogel (1834-98) が色素の増感効果を発見したのである。彼が最初に発見したのはコロジオン湿板に対するコラリン (Korallin, aurin, オウリン) の効果であったが、Becquerel がすぐに追試してこれに葉緑素 (クロロフィル) を加えた (1874)⁽⁸⁸⁾。これらの報告に接して始めて Du Hauron

は自分の手法に実現の道が開けたのを悟ったに違いない。すぐにこれら増感色素研究の成果を取り入れた次の本を刊行した⁽⁸⁹⁾。

「カラー写真—3色分解陰画の研究」(L'héliochromie, nouvelles recherches sur les négatifs héliochromatiques, Agens, Paris, 1874) この本の手法では臭化銀コロジオン湿板に増感色素として赤色に葉緑素、緑色にオウリンを使用している。青スミレ色にはオウリンを使うこともあったが、これは使わなくてもよい。Du Hauron は同じような手法を1875年9月 Agens 市アカデミーでも発表した⁽⁹⁰⁾。

このころになると Cros も自分のアイデアが「実現可能」になったと確信したのであろう、すでに説明しておいたように9年前に科学学士院に寄託しておいた封印包を開けてその内容を公開するように求めた。これが1876年6月26日に開封され、その手紙の要旨が発表された⁽⁷⁶⁾。これを読んだ Becquerel はすぐに追試して、その結果を7月3日例会で報告した⁽⁹¹⁾。Cros の手紙には具体的に操作法が示されてはいなかったが、Becquerel は3色分解にコロジオン湿板を使い、焼付けには重クロム酸塩ゼラチンのカーボンティッシュ紙を利用した。その結果は「とんでもない色合い」を与えたと報告している。おそらく Becquerel は1867年 Cros 提出の手法の追試と言うのでわざと増感色素を使用しなかったのであろう。

「ある対象物の像を再生しようとして、その対象物と写真機の間にある色ガラスをおいて、陰画をとってもこれは光線の色の痕跡も示さない。これらの陰画はコロジオン膜に含まれる還元銀の多少によって違う透明度を示す過ぎない。さらに実験者によって好きなように染められた色陽画は、この方法によっては対象物の自然色を再現できないで、とんでもない色合い (des nuances de fantaise) を与えた。私の意見ではこの写真法によって自然の色を再現しようとするのは誤りである。」

この批判に対して Cros が7月24日の例会で答えた⁽⁹²⁾。オレンジ色フィルターを使う色分解に葉緑素を含んだコロジオン湿板を使って成功したと言うのである。

「私の3枚の色ガラスを通して作った3つの陰画が、それに当たった光線の色を保存しないで、還元銀によって透明度の違う画像だけを与えて当然である。それぞれの陰画の中で透明度の差は元の絵画がその場所に

含んでいる対応する色の量によって支配されている。すでに述べたように決まった3色に染められた色陽画は実験者が勝手に選んだ物ではなく、とんでもない色を示すことなどあり得ない。人間の眼が分析し、そして人間によって再構成された色合いより自然な (naturel) ものが他に考えられようか。眼は色を識別する道具で物理学者の知っている唯一の物である。」

Crosはこのように豪語しているがカラー写真が完成するためには、その大前提である増感色素の進歩が不可欠である。この方面ではVogel「シアニン」(1875)、Waterhouse「エオシン」(1876)、Eder「エリトロシン」(1884)と続きHomolka「ピノシアノール」(1905)にいたって始めて完全に赤色領域がカバーできたのである⁽⁸⁸⁾。

それでも1877年になると不完全ながら一応カラー写真として通用する風景カラー写真ができるようになっていく。これはDu Hauron「Augoulême風景」(1877)に見ることができる⁽⁹³⁾。色分解陰画にはコロジオン湿板を使い、露出は赤(25-30分)、緑(2-3分)、青(1-2秒)であった。次の年1878年にはパリ博覧会でカラー写真作品12枚を展示し、同じ年に全108ページの次の本を刊行した⁽⁸²⁾。

「カラー写真操作要論」(Traité pratique de photographie des couleurs, Gauthier-Villas, Paris, 1878)

1869年に急いで纏めた小冊子「写真における色彩」では、やたらと理論的な部分が多くて一般の読者には煩わしい感じを与えた。兄との共著の今度の本では兄がこの点を注意したのであろう、「カラー写真操作要論」は「減色法」に焦点を絞って操作説明が全6章にわたって要領よく纏められている。感光材も臭化銀コロジオン湿板となり、増感色素にはオウリン、葉緑素、エオシンが使用されている。赤色染料エオシンは1876年にWaterhouseが発表したばかりの増感色素である。そのほか細かい改良は無数にある。たとえばカーボン印画法で作った3色補色紙陽画を重ね合わすとき、下のが良く見えるように紙陽画に油を塗って透明にするなどである。

Du Hauronの活動に対抗するつもりかCrosの方は、1878年12月23日と次の年1879年2月24日科学学士院で、いままで具体的にしていなかった自分の手法をかなり具体的に発表した。始めの方の報告の題は次の

とおりである⁽⁹⁴⁾。

「色の分類と物の色を特殊な写真感光板 3 枚によって再現する方法について」

この報文は色光と顔料（色材）色の分類から始まる。

「私は色 (couleur) という言葉を 2 つのカテゴリーに分類する。色光 (lumière) と顔料色 (pigment) とのそれである。原色光 (lumières élémentaires) とはその混合によって、同じ種類の全ての色光を作り出す物であり、それは緑色光 (verte), 青スミレ色光 (violet), およびオレンジ色光 (orangé) の 3 つである。また原顔料色 (pigments élémentaires) とはその混合によって、同じ種類の全ての顔料色を作り出すものであり、それは赤 (rouge), 黄 (jaune), および青 (bleu) 顔料色の 3 つである。」

次に Cros が「クロモメーター」と名付けた装置の説明がある。Maxwell 「加色法」投映の代わりにこれを覗き眼鏡方式にした工夫である。これは Du Hauron のところで説明しておいたクロモスコープと同じである（第 4 図）。

「この短いノートで私はクロモメーター (chromomètre) と名付けた装置を、科学学士院に提示して説明しようと思う。内部を黒く塗った箱の中に、内壁と 45° をなす 3 枚の平行ガラス板を設ける。箱には 3 つの窓を明け、この 3 つのガラス板から反射される窓の鏡像が一直線に重なるようにする。この窓の所に 3 つの着色液層をおく。これはガラス板で作った水層で、その中には次のような溶液が満たしてある。少量のロダン化カリウムを含んだ塩化コバルトの赤色水溶液、中性クロム酸カリウムの黄色水溶液、硝酸銅の青色水溶液。」

このあとこの装置を利用して色光を混合する実験の記述がある。報告の後半は 2 つに分かれていて、最初にクロモメーターによる Maxwell 実験の追試が述べられている。Du Hauron もそうだが、Cros もここで Maxwell の先駆的業績に対する言及を全くしていない。「加色法」にはまず 3 色分解陰画を作らねばならない。3 色分解フィルターには緑色、青スミレ色、オレンジ色水槽を使用した。しかし使った感光剤はもちろん増感色素についても触れられていない。こうして得た陰画からガラス陽画にして、これ

をクロモメーターに入れて覗いた。

「陽画はどれも陰画を作るときに通過させたと同じ水槽の前においた。3つの反射像を一致させ、3つの明るさを適当に加減すると、元の絵画と同じ物が再現して見えた。」

最後に「減色法」が説明されている。もともと「Compt. rend.」誌は発表の要旨だけを紹介する抄録誌ではあるが、この箇所は説明不足で原理を知らない読者には理解できなかつたであろう。

「結論として赤色 (rouge), 黄色 (jaune), 青色 (bleu) の 3 つの透明陽画 (中崎注: 補色) を 1 枚の白い表面の上におけば、この表面に元の着色絵画の像が現れる結果となる。凹版 (taille-douce) または Poitevin 氏のゼラチン法 (procédé sur gélatine) によって行った私の実験はこの私の予想を裏付けてくれた。この印刷の見本を科学学士院に提出させて戴く (これらの実験設備は Chaulnes 公爵のご援助で可能となった。ここに感謝の意を表す)。」

こう書いてあるから透明 (補色) 陽画は凹版やゼラチン法などで作ったのであろうと推測するだけである。謝辞を捧げられている Chaulnes 公爵は裕福な美術愛好家で、Cros はこの貴族のアトリエを使わせてもらった。また凹版やゼラチン法による印刷には専門家 Dujardin の手を借りた⁽⁹⁵⁾。

2 カ月あとの 1879 年 2 月 24 日例会では次の題の報告を行った⁽⁹⁶⁾。

「いろいろな有機化合物色素を浸み込ませた臭化銀感光板に対する各種の色光の作用について」

要するに彼が使用した増感色素の試験報告である。

「私は長年の間、すべての色光とくにオレンジ (orangé) 色光, 緑 (vert) 色光, 青スミレ (violet) 色光に感じる写真感光板の研究を続けている。これらの色光を作るのには、白色光からある色光を除くための着色塩類水溶液を満たした透明水槽を用意したが、感光板を作る方法については、ここに初めて科学学士院に報告しようと思う。」

臭化銀コロジオン湿板を用い、次のような色素抽出液を試験した。

1. 葉緑素 (クロロフィル) のアルコール抽出液 (ツタ, 檀, シダ, キャベツなどの葉から)
2. カシス果実のウイスキー抽出液 (cassis, 黒スグリ)

3. 冷水で抽出したアオイ（モーブ, mauve）葉液。熱水では色素が分解する。
4. カーサミン（carthamine）のアルコール抽出液。
5. クルクマ（curcuma）のアルコール抽出液。
6. ヘモグロビン。牛血凝塊の水抽出液。

これらの抽出液をコロジオン湿板の上に注いで使用する。テストにはオレンジ色、緑色、青紫色水溶液を通した光で赤、黄、青色のピンを照明して撮影した。葉緑素、カシス、モーブ、クルクマなどが赤色を写すのに有効であった。

このあと Cros が科学学士院でカラー写真について報告するのは、2年あとの1881年6月27日例会で、これが最後である。J. Carpentier との共著となっている⁽⁹⁷⁾。

「着色卵白膜によるカラー写真」

補色陽画をマトリックス母盤から印刷で作る案である（第1図参照）。

「私どもはここに水彩画に添えて、その写真複写2枚を提出する。これはクロム酸塩の過剰で複写の背景が少し緑色に染まっているのにも関わらず、その細部と色彩の精密な再現を見てもらいためである。」

Cros がここで使うのはカーボン印画法などで普通に使われる重クロム酸塩ゼラチン膜でなくてガラス板の上に作った重クロム酸塩コロジオン卵白膜である。この上に3色分解陰画からつくった透明（白黒）陽画をおいて数分間焼き付ける。

「このようにして感光化したガラス板上の膜の上に透明陽画（*positif par transparence*）をおいて数分間、散光の下で焼き付ける。この板を洗浄し、ついで着色液の中に浸ける。重クロム酸塩は光線的作用ですでに凝固している卵白をさらに凝固させる。この結果、この卵白はその顔料を浸み込ませないから着色されない。これに反して透明陽画の不透明部で保護されている部分には顔料が浸透して（*imbibir*）そこに沈着する。このようにして全ての色がついた写真画像が容易に得られる。ガラス板上の画像は同じ大きさであるから、カラー印刷するには同じガラス板上で3回操作を繰り返せばよいことになる。

1. 緑色層をとおして作った画像には赤色顔料。

2. オレンジ色層をとおして作った画像には青色顔料。
3. 紫色層をとおして作った画像には黄色顔料。」

透明陽画の明部の下の重クロム酸塩コロジオン卵白膜は光で硬化するが、暗部の下の膜はそのまま残る。これを水に浸けると、硬化しなかった暗部の下の膜だけが膨潤する。こうなったガラス板を染料水溶液に浸けると、染料はこの膨潤した箇所だけに浸透してここを着色する。あとこれを白紙などに転染するのである。

このように「顔料が浸透して」(imbibir)して印刷面に付着するから「浸透法」(imbibition process)と呼ばれることになった⁽⁹⁸⁾。ドイツ語では「吸い取り法」(Absaugenverfahren)である。Crosはこれを「hydrotypie」(英, hydrotype, ハイドロタイプ)と名付け1880年フランス特許(139,396号)を取った。重クロム酸塩にゼラチン, アラビアゴム, 卵白を組み合わせる似たような方式はすでに1875年にE. Edwardがイギリス特許(1,362号)を取っていたし, Du Hauronも1869年の段階で次のようにこの方法の可能性を提示していた。

「私のヘリオクロム法では3色インキをローラーで3枚のマトリックス(matrices, 母盤)や蝕版(planches gravées)に塗り付けて印刷機で複製することもできる。」

Crosが自分の手法に「hydro」(ギリシャ語, 水)を付けたのは、印刷に油性インキを使うコロタイプと違って、自分の方法では水性の染料や顔料を使用するのを強調するためであろう。コロタイプでは重クロム酸ゼラチン膜の上に透明陰画を重ねて焼き付ける。これを水に浸けてから表面に油性の印刷インキをロールでのばすと、光で硬化した箇所に油性印刷インキが付着する。Crosのハイドロタイプとは反対である。コロタイプではハイドロタイプの透明陽画に代えて透明陰画から焼き付けるが、印刷するとハイドロタイプと同じく補色陽画を与える。コロタイプによる3色写真転写は1874年ミュンヘン市 Joseph Albertによって始められ1877年ころまで続けられた⁽⁹⁹⁾。

Cros「ハイドロタイプ」の方は1903年 Léon Didir がこれを重クロム酸塩ゼラチン方式に変え、これにアニリン染料を利用する方法にフランス特許(337,054号)を取った。この権利をドイツ Meister, Lucius, Brüning

染料会社（のちの Höchst 染料会社）が買い（1905年ドイツ特許 176,693号）、Ernst König（1869-1924）が「Pinatype」の名前でその開発にあたった。König は増感色素「Pinachrome」などの合成で有名な色素化学者である。しかし、これは企業的にあまり成功しなかったようである。

Cros に始まるこの「ハイドロタイプ」方式を発展させ 3 色写真転写の主流となったのは、いわゆる「カーボン・レリーフ」法（carbon relief）である⁽¹⁰⁰⁾。この方式のもっとも早い時期のもの 1 つに E. Sanger-Shepherd 法（1902, イギリス特許 24,234 号）がある。ここで使うのは「ピナタイプ」と同じ重クロム酸塩ゼラチン膜をガラス板の上に塗ったものである。ただ「ピナタイプ」と違って、この上に 3 色分解陰画を重ねて焼き付ける。あと温水に浸けると、光に当たらずに硬化しなかった部分が膨潤し、やがて洗い流されてあとに光量に反比例した凹凸を持つ「レリーフ（浮き彫り）」が残る。この「レリーフ母盤」に水性染料をつけてゼラチン膜印刷紙のうえに転染して補色陽画とするのである。Sanger-Shepherd 法ではレリーフを低くする目的にゼラチン液に臭化銀を加えた。この臭化銀の過剰は焼付けのあとでハイポで溶かして除く。「カーボン・レリーフ」法はいろんな改良を経て、現在の「洗い出しレリーフ法」（wash off relief）、「染料転染法」（dye transfer）などとなり広く使用されることとなった。

たとえば初期の「テクニカラー」（Technicolor）はこの「洗い出しレリーフ法」を使っている。

これら以外に 3 色補色陽画を作る方法は数多く提案されている。その中の代表的な 1 つ「Uvachrome」を取り上げて次ぎに説明しておこう。これは Arthur Traube（1878-1948）がイギリス特許（1916年 147,005 号）を取った物である。Traube は Charottenburg 工科大学 Vogel 教授の跡を継いだ A. Miethe（1862-1927）の共同研究者である。彼らは増感色素「エチル赤」の合成で知られている。「Uvachrome」法はいわゆる「媒染色像」法（Beizfarbenbilder）の一種であって、3 色分解白黒陽画の銀粒子のところに対応する補色の色素を沈着させる手法である。これには先ず 3 色分解白黒陽画に赤血塩、硫酸銅、クエン酸カリウムを含む水溶液を作用させて銀粒子のところフェロシアン化銅を沈着させる。次ぎにこのフェロシアン化銅のところに対応する補色色素で染める。たとえば黄色にはオー

ラミン、マゼンタ色にはフクシン、シアン色にはメチレン青などである。最後に残ったフェロシアン化銅、フェロシアン化銀をチオ硫酸ナトリウム（ハイポ）水溶液で洗って除く。こうして出来た3色補色透明陽画を重ねるのである。

Traube は1910年に大学を辞めて独立し「Uvachrom 会社」を設立した。この事業は第2次大戦のころまで続いた。「Uvachrome」は自分の名前 Traube（ドイツ語、ブドウ）をラテン語化（uva, ブドウ）して命名したものである。

12. その後の Cros と Du Hauron

Du Hauron は1884年（明治17年）にアルジェリアに引っ越してここに1896年まで12年間も滞在した。裁判官の兄 Alcide がここに転勤になったからである。アフリカでも写真研究は続けたようで植民地写真誌「Photo-Revue Africaine」に数編の研究を投稿している。

この1884年には始めて新印象派 George Seurat（1859-91）らの「独立展」が開催された。Seurat はフランス国立高等美術学校在学中に Chevreul「色彩論」を知り「色の対比」を絵画の新しい表現に利用することを思い付いた。この結果が有名な「点描法」(pointillisme) である⁽¹⁰¹⁾。この手法ではパレットの上で絵具を混ぜることはしない。全ての色彩を鮮明で純粋な単色にまで分解し、これらを「点」としてキャンバスの上に隣合わせ⁽¹⁰²⁾。Seurat が同時代の Du Hauron のカラー写真研究からどんな影響を受けたかは分からない。しかし、この「点描法」は Du Hauron「微粒子色スクリーン法」と同じアイデアである。Du Hauron はすでに紹介しておいた1869年の著書の最後の方で「3色に染められた粒子で機械的に覆われた半透明な板」を使うと書いている。

Cros は兄が画家で彫刻家であるからその影響で Seurat らの新しい運動に関心を払ったに違いない。しかし彼はこのころすでに写真研究とは縁を切って文芸運動に専念し、この方面で新しい詩型の可能性とその表現効果を模索していた。

1885年に Vogel が自分の増感色素研究をカラー写真に応用した成果を纏めて157ページの本とした⁽¹⁰³⁾。

「着色物をその正しい色調に表現する写真術」(Die Photographie Farbigiger Gegenstände in den Richtigen Tonverhältnissen, Oppenheim, Berlin, 1885)

この中で Vogel は Du Hauron の手法を批判した⁽¹⁰⁴⁾。彼はドイツの学者気質を丸だしにして論争したので有名である。Vogel は素人発明家の Cros や Du Hauron と違って正規の訓練を受けた物理化学者である。この Vogel から見ると経験と勘だけを頼りにして、吸収スペクトルからの情報を使わない Du Hauron の手法などは、不確実で信用がおけないのである。

1886年8月31日は Chevreul の満100歳誕生日である。パリの高名な写真家 Nadar (本名, G. F. Tournachon, 1820-1910) はこの機会に Chevreul と自分のインタビューを写真に撮り、これを新聞紙に発表しようとして計画した。インタビューは自分がして撮影は息子の Paul (1856-1939) に委せた。露出は133分の1秒で100枚ほど連続で撮りこの中から13枚を選んだ。この写真の下に2人の会話をキャプションにした記事が「Journal Illustré」紙9月5日号にハーフトーン印刷で出た。これが「インタビュー写真」の最初と言われている⁽¹⁰⁵⁾。Chevreul の科学学士院における最後の報告は死の1年前(102歳)1888年5月22日例会で行った「大気窒素の農業におよぼす影響」である⁽¹⁰⁶⁾。

この年の8月10日に Cros が死亡した。この方は46歳の若さである。Nadar の息子 Paul の撮った Cros の肖像写真が残っているが、その風貌は発明家と言うより「夢みる芸術家」と言うにふさわしい⁽¹⁰⁷⁾。

Chevreul が死亡したのは次の年、1889年(明治22年)4月9日である。この年は第9回パリ万国博覧会の年で、すでに「エッフェル塔」はその姿を現していた。だから Chevreul はフランス革命からエッフェル塔までを見ることができたことになる。

2年あとの1891年3月29日に「点描画家」Seurat が画業の最盛期に死んだ。彼はまだ31歳の若さであった。

1895年になってパリ市民はまた写真の新しい可能性に目をみはることになった。年の暮れが迫った12月28日に Lumière 兄弟(兄 Auguste, 1862-1954, 弟 Louis, 1864-1948) が活動写真「シネマトグラフ」(cinématographe) の公開実演を行ったのである⁽¹⁰⁸⁾。彼らの父 Antoine

(1840-1911) は 1880 年からリヨン市で乾板の生産を始め成功していた。Lumière 兄弟はあとで Du Hauron 「微粒子色スクリーン」法の実用化に手をつけ成功した (1904)。

Du Hauron の方はアルジェリアから帰ってすぐに兄 Alcide との共著で、彼のカラー写真の集大成とも言うべき 488 ページの大著を刊行した⁽⁷⁴⁾。

「3色カラー写真と3色写真印刷—カラー写真のシステム」(La triplique photographique des couleurs et l'imprimerie, système de photochromographie, Gauthier-Villars, Paris, 1897)

この本の中に示されている新しいアイデアの2つを取り上げて次に説明しよう。「2色法」と「トリパック方式」である。「2色法」は「減色法」の1種で、ここでは赤、黄、青の3色補色陽画の中の黄陽画を除く。

「3色を2色に減らしたカラー写真」

「最近の研究の結果、私はある種の条件下ではあるが、2色の単色陽画を使うだけの画像によって、3色画像と同じように完全な色感覚を眼に生じさせることのできる驚異的な手法を発見した。この新しいところは黄陽画を取り除いて、赤陽画と青陽画だけを例のように重ね合わすところにある。媒染アリザリンとプロシア青は最高で、これを使用すべきだとは言わないが、これらは満足すべき成績を与えたとだけ言っておこう。手法の操作には条件がある。それはこの重ね合わせ像を白色光とか明るい昼色光で見ずに、やっと見える程度の弱い昼色光で見ることである。ロウソクやランプの黄色光ならさらによい。黄色か灰色の背景で重ね合わせ像を見るのなら、弱くした昼色光でもよい。」

この方法は 1914 年になってからイーストマン・コダック社の John Capstaff が「コダクローム (旧)」(Kodachrome) として完成させたが実用にはならなかった⁽¹⁰⁹⁾。Du Hauron のもう1つのアイデアは3色分解を1枚の感光板で1回露出でしようというものである。現在のいわゆる「トリパック方式」(tripack) の原型で、3枚の感光膜を重ね、その間に黄色と赤色フィルターを挟む。Du Hauron はこれを表、裏表紙で挟まれた本のページにたとえて、これを「polyfolium chromodialytique」(多葉性、透過式、色重ね法) と呼んだ。

「レンズを通った光線は感光板の裏(中崎注: 支持板)を通り抜けて表に

到着する。この表には感光膜がある。これには2つの性質が備わっている必要がある。都合のよいことに両者は併存できる。

1. ふつうの感光膜と較べて感度が非常に低いこと。
2. 非常に微粒子の臭化銀ゼラチン膜で透明であること。

青色光と紫色光だけが作用してこの膜のところに印像し、これは現像すると黄陽画用の陰画となる。光はさらに進んで、この膜に接している黄色透明膜（中崎注：黄色フィルター）に当たる。この膜はきわめて薄く色は濃い。この黄色膜は青色光と紫色光だけを遮る。さらに光線は極めて薄い臭化銀ゼラチン感光板（セルロイド、コロジオン膜）を通り抜ける。これは市販の物であるが赤オレンジ色よりもずっと緑色に感じるようにしてある。この緑色感光性は少なくとも次に来る第3の感光膜の示す赤オレンジ感光性と同程度とする。当然のことながら、いま問題にしている第2番目の感光板は対物レンズの反対側で（中崎注：セルロイド板を通り抜け対物レンズより遠い側）、この黄色膜を通った緑色光で感光させられる。現像後この陰画は赤陽画用となる。光線はさらに進んで、今度は前の感光膜に接しておかれている、極めて薄いがかなり濃い赤色の膜（中崎注：赤色フィルター）を通過する。この赤色膜をとおると、光線は最後のフルイにかけられて、緑色光は完全になくなり最後に赤オレンジ色だけが3番目で最後の感光膜に当たる。この最後の感光膜は2番目のようにフィルムの上に塗られずにガラスの上に塗られ、しかも対物レンズの方を向いている（中崎注：ガラス板は対物レンズの反対側）。この感光板は赤オレンジ色域に対して増感する必要がある。この感光板は赤オレンジ光線に感光して、現像すると青陽画用の陰画を与える。このように材料は5つの要素が重なってできていて、この中のある物は柔らかくてある物は硬い。外側の2枚の要素は硬くて本の表紙のように、この中に3枚の要素をページのように挟んでいる。」

説明がゴタゴタしているが要約すると次のようになる。このトリパックは文字どおり3枚の感光板を重ねたものである。これをレンズからの光が通過する順番にA, B, Cと呼ぶことにしよう。AとBはコロジオン板またはセルロイド板に感光乳剤を塗ったもので、Cでは支持板がガラス板であるところが違う。Aのセルロイド板はレンズの方を向き、これに重ねるB

のセルロイド板もレンズの方を向いている。最後のCのガラス板はレンズの反対側を向いているから、全体はAのセルロイド板とCのガラス板とに挟まれた形となる。Du Hauronの言う「本」形である。最初に光線のおおるAの感光剤は青色光に感光するから、感度は低くてもいいが、なるべく透明でなければならない。AとBとの間に黄色フィルター膜をおいて青色光を除く。Aを出た光線はこの黄色フィルターとBのセルロイド支持板をとってBの感光剤を感光する。この感光剤は緑色光に感じる臭化銀ゼラチン乳剤である。Bの感光膜とCの感光膜は向かい合っていて、この間に赤色フィルター膜がある。これで緑色光を除かれた光線は赤色光だけとなり、最後に赤色光に対して増感してあるA感光膜を感光する。

これだけ複雑な構成のトリパックは作るだけでかなり困難である。それに1回の露出で同じ程度の濃さをもった3色分解陰画を作らねばならないとなると困難は倍加する。さらに、これだけの層を通過するときの光の散乱を考えなければならない。これは青色「補色」陽画を与えるはずのCでもっとも大きく、この陽画の画像がボケる原因になる。

Du Hauronはこのアイデアに1895年フランス特許(250,862号)をとった。露出後は水に浸けて3枚の感光板を別べつに分離して現像定着して3枚の3色分解陰画とする。この点は分離しない現在の方式と違っているが、とにかくフィルターを挟んで3枚の感光板を合体させるアイデアは新しい。Du Hauronはこの「多葉性、透過」方式が将来の主流となるだろうと予想している。ただ特許はとって、その実用化は1895年の段階ではまだ、ほど遠いと言わねばならない。

このあとのDu Hauronの著書に1900年出版の小冊子(132ページ)がある。

「減色法カラー写真術」(La photographie indirecte des couleurs, Paris, 1900)

1904年になるとLumière兄弟の加色法「オートクローム」(Autochrome)が発表され1907年から市販された。Du Hauronの「微粒子色スクリーン」法を基礎にしたものである。着色微粒子には赤、緑、青スミレ色に染めた馬鈴薯澱粉を使った。Du Hauronは1920年まで生きていたから、40年も前の自分のアイデアが商品として実用化されるのを見ること

ができた訳である。彼の死は1920年8月31日で兄の Alcide は11年前の1909年に死んでいた。Du Hauron も83歳になっていたから当時としては長生きである。「狂気の発明家」のお多分に漏れず、彼も「極貧の中」に死んだと多くの本に書いてあるが⁽⁶⁹⁾、それほど生活に困った晩年でもなかったようである。フランス政府が年金1200フランを支給していた。そのころ中級官吏の月給が250フランであったから、まずまずの暮らしはできたはずである⁽¹¹⁰⁾。

Lumière 兄弟「オートクローム」は感度が悪いなど欠点が多く1932年に販売を停止した。しかし「トリパック方式」の方はこれを基礎に、1935年になってからイーストマン・コダック社が16mm家庭ムービー用「コダクローム（新）」(Kodachrome)として商品化した。これには Du Hauron が夢想もしなかった B. Homolka (1860-1925), R. Fischer (1881-1957) の「発色現像」が応用されている。彼らの研究は1907年から1916年にかけて発表されている。いずれも多分に有機化学的であって、おそらく晩年の Du Hauron にはその重要性を指摘されても理解できなかったであろう。写真工業はすでに組織化された精密化学工業の時代になっている。新しい写真工業には Du Hauron や Cros のような個人だけではなく、大勢の専門化した技術者を目的に合わせて組織した研究所が不可欠になってきた。

13. カラー写真の実用化にむけて

すでに説明したところから分かるように Cros も Du Hauron も思い付きのよい発明家であった。ただ Cros の方は残念ながらアイデア倒れのところがある。それに較べて Du Hauron の方はもっと現実的で実用化を狙っていた。それでも、そのアイデアの中には当時の写真技術では実現困難なものが多い。たとえば1862年 Du Hauron がフランス科学学士院に提出した報告の中にある「photochromoscope」がすでにそれである。これは Du Hauron 「3色カラー写真」(1897)⁽¹¹¹⁾ にその図が出ていて見ることができる⁽¹¹²⁾。3枚の半鍍銀ガラスを備え、これで反射した3色画像を覗いて、「加色法」による融合をしようというアイデアである。この3色分解白黒陽画には Maxwell 法と同じように色フィルターをとおして色を与え

た。説明図に見る限り実現可能なようだが、実際に作って使用したかどうかは疑わしい。それが1874年「hélio chromatique カメラ」(フランス特許105,881号)⁽¹¹³⁾ となるとかなり実用性を帯びてくる。これは原理的には第4図の光線の方向を反対にした形のカメラである。1899年にこれを改良したものに特許をとり、これを「mélanochromoscope」(フランス特許15,753号)と呼んだ。これはカメラにも「加色法」覗き眼鏡にも使える。同じ年にはまた1回露出3色分解カメラ(one-shot color camera)「chromographscope」のアイデアを発表している⁽¹¹⁴⁾。これも例の半鍍銀ガラスを利用した案で、実用になったかどうか疑わしい。

ライバルのCrosも原理的には第4図「クロモスコープ」のようなカメラに1889年フランス特許(193,988号)を取った。Crosは1888年に死亡したから名義人は医師の兄Antoineとなっている⁽¹¹⁵⁾。

このほか多くのカラー写真カメラや映写機、覗き眼鏡のアイデアが提出され特許が申請されているが、これらを総合してカラー写真の企業化と興行化に成功した人物としてはフィラデルフィア市Frederic Eugene Ives(1856-1937)をまず挙げるべきであろう。彼の最初の特許は1回露出3色分解カメラについてである(1892年アメリカ特許475,084号)⁽¹¹⁶⁾。これは、かなり複雑な光学系の構成で実用になったかどうか疑わしい。1893年からは1回露出式と違って、もっと単純な構造の順次露出3色分解カメラを使った。これは1枚の乾板の上に3色フィルターをとおした3画像が3回露出で順番に撮れるようになっていた。あと現像定着で3色分解陰画とし、これを焼き付けて3色分解白黒陽画としてから、これを3枚に切り離す。これから先で使うのはDu HauronやCrosの「クロモスコープ」と同じアイデアの3色フィルターと半鍍銀反射板を備えた「加色法」覗き眼鏡(第4図)である。Ivesはこれをポータブルに小型化して「kromskop」と呼んだ。この覗き眼鏡や透明白黒陽画はロンドン「Photochromoscope Syndicate」社が作った。1893年になって、これを立体鏡と組み合わせ(1894年アメリカ特許531,040号)大変な評判になって大成功を収めた⁽¹¹⁷⁾。この成功に気を良くしたIvesは1895年さらにMaxwellと同じアイデアの「加色法」映写機「projection kromskop」を製作している。これは3台の映写機を1台に纏めたもので、全面に3つのレンズが横に並んで

いる。この後ろに3色フィルター、さらにその後ろには枠に入れた3枚の白黒透明陽画が挿入できるようになっていた。

Ives は 1899 年から 1900 年にかけてプリズムを利用した複雑な光学系の 1 回露出 3 色分解カメラを設計し「屈折式 kromskop」(diffraction kromskop) と呼んで特許をとった（1899 年アメリカ特許 632,573 号；1900 年アメリカ特許 660,442 号）⁽¹¹⁸⁾。

この系列の 1 回露出 3 色分解カメラで、半鍍銀ガラスを使うがもう少しシンプルなデザインで使いやすいものに C. Nachet カメラ（1895 年ドイツ特許 178,999 号）⁽¹¹⁹⁾ や E. T. Butler カメラ（1897 年イギリス特許 29,353 号）⁽¹²⁰⁾ がある。

これらの 1 回露出 3 色分解カメラはその光学系がいかに巧妙にできていても、露出が 1 回であるから結局は全て、この同じ露出に対して 3 枚の感光板が 3 色光に対してほぼ同じ感度を示すことを前提にしている。これを満足するのは現在でもそう簡単ではない。それなら原点にもどって、構造が簡単で製作しやすく、そのため使いやすく頑丈な順次露出 3 色分解カメラを使う方が実用的である。

この方面のシンプルで実用的なものに Miethe-Bermppohl カメラ（1902）がある⁽¹²¹⁾。この Miethe は増感色素研究で有名な Miethe 教授である。彼らのカメラはふつうのカメラと撮り枠のところだけが違う。裏蓋のところに縦長の板があって、これにレールが付いている。このレールに沿って 3 枚の乾板を入れた撮り枠が順番に滑り落ちる。これらの乾板は上から順番に赤、緑、青スミレ色フィルターを装着している。露出はこれら乾板の 3 色光に対する感度に合わせて加減ができる。3 色分解陰画から白黒陽画にして、これを縦に並べて枠にいれ映写機に挿入する。この映写機はベルリン市 Goerz カメラ会社が製作したので「Miethe-Goerz 映写機」（1903）と呼ばれた。この映写機の 3 色フィルターには冷却に便利なこともあって着色水溶液が使われた。

以上では主として「加色法」カラー写真の実用化について説明したが、分離した 3 枚の 3 色分解陰画を基にする「減色法」カラー写真の方は写真印刷の進歩と歩調を合わせて実用化の道が開拓された。また映画産業への応用にはすでに説明しておいた Cros「浸透法」のような「3 色カルボ法」

ゼラチン印刷を利用するカラー映画技術「テクニカラー」(Technicolor) (1932) などがある。これらの方面には原理的に特別なところが余りない。内容も技術的なところが多く、これらを記述した詳しい成書も多いことでもあるから⁽¹²²⁾、ここではこれ以上の説明を省略する。

14. 色スクリーン法—Lumière 兄弟「オートクローム」(1904)⁽¹²³⁾

Du Hauron が 1867 年に刊行した小冊子「写真における色彩」の内容についてはすでに説明した。この小冊子の最後にあるのが「色スクリーン」加色法である。このアイデアはすでに 1868 年 11 月に申請したフランス特許 (83,061 号) の明細書にある。この考えはさらに 1897 年「3 色カラー写真」の中で拡張された。これは Du Hauron の独創性を証明するものではあるが、彼はこれを実用化できなかつたし、その努力もしていない。写真技術がこれを可能にするまで進歩していなかつたのである。

この Du Hauron の発想から 4 半世紀もあとの 1892 年になって、シカゴ市 J. W. McDonough がこの中の「微粒子色スクリーン法」を利用してアメリカ特許 (471,186 号) をとった⁽¹²⁴⁾。彼の方法ではまずガラス板の上にニス塗り、この上に赤、緑、青に着色した樹脂やシェラックの微粉を粘着させる。色ガラス微粉のときは焼き付けてもよい。この上に感光乳剤を塗ってから、ガラス板の裏から露光してアルカリ現像、定着をする。

このあとが Du Hauron と違う。いま仮にある箇所に赤色光が当たったとしよう。すると赤色樹脂粒子の下の臭化銀粒子だけが感光する。この感光した臭化銀は自分のまわりのゼラチンだけを硬化させて赤色樹脂粒子を保持する。その結果として現像、定着でこの近辺の他の色の着色粒子は洗いさられる。このアイデアがどれほど実現可能であったかは分からないが、いずれにしても McDonough のこの特許は実用化されなかつた。それでも 4 半世紀も前の Du Hauron のアイデアを復活させた彼の功績は認めなければならないであろう。現に 1907 年に実用化された Lumière 兄弟「オートクローム」はこの手法の延長なのである。

この McDonough の特許の次の年、1893 年にダブリン大学物理学者 Charles Jaspar Joly (1864-1906)⁽¹²⁵⁾ が Du Hauron のもう 1 つの「色スクリーン法」すなわち「線色スクリーン法」の実用化を考えて、これにイ

ギリス特許（7,743号）をとった。彼の手法では線色スクリーンは単にスクリーンとして使うだけで感光板とは分離している。まずガラス板の上にゼラチンを塗り、これが乾いたところに絵筆で赤、緑、青色の線を交互に引く。線の幅は約0.13mmである。この線色スクリーン板の上に当時すでに市販されていた「オルソクロム乾板」を重ねて線色スクリーンをとおして露光する。あと現像、定着で線の入った白黒陰画にし、さらに焼き付けて線の入った白黒陽画をつくる。最後にこの陽画を正確に元の線色スクリーンに重ねる。これはそう簡単ではない。あと白色光に透かして見るか白色スクリーンの上に映写すればよい。Joly はあとの特許（1894年イギリス特許14,161号、1895年イギリス特許19,388号）でこの線引きにいろいろなアイデアを出している⁽¹²⁶⁾。たとえば着色絹糸を貼り付けるとか、これを織ったものを貼り付けるなどである。McDonough も1896年イギリス特許（12,645号）でこの線幅を0.08mmとする案を提出している。しかし線を手で引いては1日に5-6枚を作るのが精一杯でこれでは実用にならない。たとえ量産できたとしても赤色光に十分な感度を示す感光板が開発されていない段階では実用化は無理である。

これには1900年代初期まで待たねばならない。最初の「色スクリーン法」乾板の「オートクローム」(Autochrome) が市販されるのが1907年になったのはこのためである。このとき赤色光に感じる「パンクロ」乾板が市場にやっと出回った。

Lumière 兄弟はこの「オートクローム」に1904年（明治37年）フランス特許をとった。彼らの方法では赤、緑、青に着色した澱粉粒子を使う。これを3:4:3の割合に混合し均等に分布させたものを粘着剤を塗ったガラス板のうえに散布する。澱粉粒子は平均15ミクロン程度であるから並ぶと隙間ができる。これを埋めるために微粒子の炭素微粉を混ぜておく。粒子が上下に重なってはいけないので上からローラーをかけて圧着する。澱粉粒子の密度は1mm²に500個ほどである。この上にニスなどを塗って保護してから、さらにこれに感光乳剤を施すと出来上りである。撮影のときはガラス面から露光をする。あと現像、再露光して反転現像で陽画とする。これを白色光に透かして見たり白色スクリーンの上に映写すればよい。始めは高価であったが、やがて量産されるようになり入手しやす

くなった。またサイズも標準サイズのものを揃えた。この「オートクローム」の特徴の1つは素人でも仕上げることができた点である。これには英語マニュアル「Instructions for Their Use」まで作られた⁽¹²⁷⁾。また複写できるのも便利な特徴の1つに挙げてもよいだろう。欠点は露出時間が当時の白黒写真の40倍もかかったことと、炭素粒子と着色澱粉粒子、銀粒子による光吸収のために画面が暗くなる点であった。

それでも始めて素人にも現像できるカラー写真が市販されたのであるから写真界にとっては福音であった。1908年、当時の著名な写真家 E. Steichen (1879-1978) は友人のこれも有名な写真家 A. Stieglitz (1864-1946) に手紙を書いている⁽¹²⁸⁾⁽¹²⁹⁾。

「Lippmann 教授は私に数枚の静物を撮ったスライドを映写してくれました。その色はふつうの白黒ガラス・スライドがモノクロームの像を表現するのと同じように完全でした。とくに白の再現には驚くべき物があります。この Lumière 兄弟が企業化しようとして撮った1枚のスライドは、明るい芝生の上で格子縞のドレスを纏った少女の写真で、驚嘆という以外に言いようがありません。その美しい色の輝きは Renoir のそれに匹敵するのです。」

この年 Lippmann は「天然色写真を撮るための干渉現象の利用」でノーベル物理学賞をもらったが、彼の干渉法はこのあとも実用化されることはなかった。「オートクローム」の生産は1932年になってから中止されている。おそらく同じ「微粒子色スクリーン法」でこれより性能のよい「Agfacolor」がドイツから売り出されたためであろう。

1906年に C. L. Finley が1908年には L. D. Dufay が新しい形式の色スクリーン方式に特許をとった。これらは規則正しく並んだ3色微小格子を単位にしているから「微粒子色スクリーン法」と「線色スクリーン法」の組み合わせと見ることができる。外観は緑、青線に赤線が直角に交差している編目模様である。編目を作るのには重クロム酸ゼラチンを使うカーボン法に似た方法を使った。たとえば陰画の原画パターンから焼き付けて編目像を作りこれに染色するなどした。「Finlaycolor」(1906年イギリス特許19,652号)の方は角0.15mmと少し目が荒く、色スクリーンの上に感光板を重ねて撮影する分離形式である。色スクリーンにも「撮影」用と「観

き見」用の2種類があった。商品名「Thames」(1908)「Paget」(1913)などで売り出された。「Dufaycolor」(1908年イギリス特許11,698号)の方は角0.09mmと少し目が細かく「オートクローム」のように上に感光乳剤を塗って使う方式が主であった。

最後にくるのが1916年ドイツ「Agfacolor」(Farbenplatte)である。これは1908年デンマーク人J. H. Christensenによって示唆されたアイデアに基づいている。「オートクローム」と同じく「微粒子色スクリーン」方式であるが、着色微粒子には使いやすい着色樹脂を原料とした。ガラス板の上にアラビアゴムを塗りこの上に大きさ10-12ミクロン程度の3色樹脂粒子を散布する。上から加熱しながら圧着すると樹脂は軟化してたがいに密着する。このため「オートクローム」のように隙間を炭素粒子で充填する手間が要らないし、その分だけ画面が明るくなる。粒子密度は1mm²に約700個で「オートクローム」よりずっと密である。この上にすでに開発されていた「パンクロ」乳剤を塗る。1932年からはフィルムも発売され、これは1938年まで生産された。

Du Hauronが死亡するのは1920年であるから彼は少なくともこの辺までは、自分の「色スクリーン法」アイデアが実用化された姿を見ることができたわけである。これらの「色スクリーン法」でもっとも長く使用されたのは「Dufaycolor」であろう。これは感度がASA10程度と低かったがイギリスでは1958年まで生産された。Lumière「オートクローム」も改良されて「Lumicolor」「Alticolor」などと呼ばれ、この方は1955年ころまで作られている。この方式は最後まで着色澱粉を使用した⁽¹⁷⁹⁾。

15. イーストマン・コダック研究所創設(1914)とC. E. K. Mees

現在のカラー写真の主流はDu Hauronが期待したような彼の「トリパック方式」ではなくて、支持板を1枚した「多層モノパック方式」に発色現像を組み合わせたものである。この方面で最初の実用化に成功したのはイーストマン・コダック社「コダクローム(Kodachrome)(新)」(1935)である。この開発に離れ難く結び付いているのが当時のコダック研究所長C. E. Kenneth Mees(1882-1960)である⁽¹³⁰⁾。次にこのMeesと彼がコダック研究所創設に参加した経緯について触れておこう。

Mees は 1882 年 5 月 26 日メソジスト派牧師の子としてロンドン南郊 25km の Caterham に生まれた。小学校のとき (10 歳) から化学に興味を持っていて先生が塩素を作る実験を見せたとき頼んで自分にもやらせてもらった。16 歳で工科系の「St. Dunstan's College」に入学した。ここで知り合ったのがあとでコダック研究所で一緒に苦勞する Samuel E. Sheppard である。このころ Mees はすでに家に小さな化学実験室を持っていた。18 歳 (1900) で Sheppard とともにロンドン「University College」に進んだ。この大学は非国教派の子弟でも入学できたのである。ここでの先生は有名な化学者 William Ramsay (1852-1916) 教授である。Ramsay は 2 年前の 1898 年始めての希ガス「アルゴン」を空气中に発見して一躍有名になっていた。Mees も Sheppard もすでに基礎の化学実験は済ませていたから、Ramsay 教授はすぐに研究実験をするのを許してくれた。写真に興味を持ったのはこのころである。始めは自分のノートの挿絵を手で書く代わりに写真を貼って間に合わせようと考えたらしい。

Mees 「回想録」には希ガス「ネオン」についての面白い挿話がある。このころ Ramsay 教授は実験の巧みな M. W. Travers (1872-1961) の協力を得て液体空気を分別蒸留して「ネオン」を分離していた。これが水銀上捕集器の中に 1 リットルほど溜った。これに高周波コイルからの電流を送った。美しく赤色に輝くのを見た有機化学教授 Norman Collie が「いつか街を照らす灯になるかも知れない」と感想を漏らした。当時、分離された「ネオン」ガスは世界中でこの器の中にある 1 リットルだけであったから Mees を始めとして誰もこれを本気にしなかった。

Mees はもと有機化学に進むつもりであったが、Ramsay 教授の影響で物理化学を専攻することにした。最初の実験は E. C. C. Baly を助けて希ガスの発光スペクトルを写真に撮る仕事であった。10 フィート「Rowland 格子分光器」で基準とする鉄の赤色領域のスペクトルを撮るのに増感色素として「アリザリン」を使った。そのうちに Sheppard と一緒に写真乾板「Hurter-Driffield」感光曲線の研究を始めることにした。Ramsay 教授は写真について何も知らなかったが彼らの自由に研究をやらせてくれた。この研究結果を 1903 年「イギリス写真学会誌」に発表した。このあと 3 年間 Mees と Sheppard は共同して博士 (Doctor of Science) 論文研究をし

た。大学には2人のような光学実験をする装置も場所もないので Ramsay 教授は2人に自宅で研究するのを許してくれた。ふだんは家の実験室で仕事をして、講義と Ramsay 教授への報告のときだけ大学に行く。Mees の家はロンドン近郊にあったから都合がよかった。彼らの感光曲線に関する研究結果の第1報は1904年7月「イギリス写真学会誌」に掲載され、このあと1904-1907年にかけて11報を出した。1907年にこの結果を1冊の本に纏めた。

「写真プロセスの理論的研究」(Investigations on the Theory of the Photographic Process, Longmans-Green, 1907)

これはまた彼らの博士論文ともなった。2人ともドイツ留学を希望したがこれが1人分しかなく、コインを投げて決めたところ Sheppard が勝ってドイツ Marburg 大学 K.Schaum 教授のところへ留学できることになった。増感色素の吸収スペクトル研究のためである。残された Mees は Ramsay 教授に将来の進路を相談した。大学に残りアカデミックな道を希望する Mees に Ramsay 教授は化学研究を工業に応用する方面に進むことを奨めた。あとから見ると Mees の資質をよく見抜いた勧告だといえる。Mees は友人の S. H. Wratten に頼んで1906年4月から彼の「Wratten-Wainwright」乾板製作所（ロンドン郊外 Croydon）で働かせてもらうことにした。この Wratten は創業者 F. C. L. Wratten (1840-1926) の息子で前から Mees は実験用の感光材の提供を受けていた。父 Wratten は1877年 Wainwright とともに写真乾板の製造販売を始めていた。共同経営者 Wainwright は1882年に死亡したが Wratten は製作所の名前をそのままにしておいた。1879年「London Instantaneous Plates」を発売した。これはコロジオン湿版より40倍も感度が良かった。そして1882年発売「Wratten Drop-Shutter Plates」はさらにこれより20倍も感度が良くなった。製品は暑さに対して強いと評判されてインド、ブラジルなどにも輸出された。1890年からは J. H. Smith 博士（スイス）「自動塗布機」を導入した。それまでは乳剤を紅茶ポットからガラス板の上に流していたのである。

Mees は入社するとすぐに増感色素入り「Wratten Panchromatic Plates」を製造販売することにした。増感色素は E. König が合成した

「Orthochrome T」「Pinachrome」(緑)「Pinacyanol」(赤)を Meister, Lucius, Brüning 染料会社 (Farbwerke Höchst) から輸入した⁽²⁹⁾。老舗の Wratten-Wainwright 社 (1907年より会社組織とする) は Mees が入社して業績が大きく改善された。1906年から1911年にかけて売上が4倍になったという。1909年 Mees は夫人同伴で始めて新大陸アメリカの土を踏んだ。「アメリカ証券会社」(American Bank Note Co.) が証券の写真偽造防止について相談してきたのである。このとき Rochester 市にも足を延ばしてイーストマン工場を見学し Eastman と半時間ほど歓談した。Mees 「回想録」にはこのとき話題になったのはアメリカン・フットボールだけだったと書いてある。

3年後に Eastman の態度は急変する。この辺のところは Collins 「コダック物語」に面白おかしく書いてある⁽¹³¹⁾。このころまでの George Eastman (1854-1932) と彼の写真工業経営については私が中京大学「教養論叢」に発表した「George Eastman とロールフィルム写真術」(1993) に詳しい⁽¹³²⁾。Eastman は 1888 年に小型カメラ「コダック (Kodak)」を売り出し、これが爆発的に人気を呼んだ。1889年からはこのカメラ用のセルロイド「ロールフィルム」を売り出し、1892年に会社の名前を「Eastman 社」から「Eastman Kodak 社」に変えた。1895年からロールフィルムを紙で巻いて昼間装填できるようにした。さらに勢いを駆って印画紙戦争に乗り出し L. H. Baekland (1863-1944) からガスライト印画紙「Velox」の権利を買取ってこの名前で売り出して成功を収めた。

このころから Eastman は従来の経験と勘に頼っていた写真工業はこのままでは将来性がないと考え、科学研究に基礎をおく精密化学工業へと変貌しなければならないと感じ始めた。そして Eastman 自身もかつての器用な「発明家-技術者」から、企業全体を統括する「組織企業家」へと脱皮していく。その現れの1つが若い大学卒業生の採用である。1890年にはマサチューセッツ工科大学 (M. I. T.) を卒業したばかりの機械工学者 D. de Lancey が入社してきた。そして1894年には同じ大学卒業生である工業化学者 F. W. Lovejoy が続く。彼らが「Eastmann Park」工場に「生産革命」をもたらす立て役者となる。

かって感光剤作りは「芸術であって科学ではない」と言われた。

これを堅実な科学研究の成果の上に立って生産する道を発見しなければならない。それが「研究所」(laboratory)とそこから生まれる研究成果である。

Eastman は 1911 年にドイツ Elberfeld 市 Bayer 染料工場を訪問した。そのとき昼食を共にした主任研究員 Karl Duisberg (1861-1935) からイーストマン・コダック社の研究所について質問された。研究所らしいものはまだなく、工場付属の試験室程度のものしかなかった。しかもそこで仕事している人間は 10 名に過ぎない。それが Bayer 研究所では所員が 700 人だと聞かされた。この訪問が契機になって有能な写真化学者を探すことにした。そして Mees に白羽の矢が立ったのである。

次の年 1912 年 1 月 ロンドンに来た Eastman は「Wratten-Wainwright」Croydon 工場を訪問した。次の朝ロンドンの Eastman から Mees に電話があった。相談があるから直ぐにロンドンに出て来いという。ちょうど Mees はブダペスト市で講演の予定があったのでハンガリーから帰ってからにして欲しいと答えた。それではアメリカに帰ってしまう。その前に相談しておきたい。「研究所を創設するのだ。その責任者になってくれないか。」かねて写真研究を続けたいと願っていた Mees がハンガリー行きをキャンセルしたのは言うまでもない。だが Wratten 社は Mees を離したがる。Eastman は得意の併合作戦に出て「Wratten-Wainwright」社を 10 万ドルで買い取った。雇人はロンドン西郊 Harrow イギリス「Kodak Limited」で引き取ることにした。

Mees は 4 月に Rochester を訪れ 8 月には家族が移住してきた。研究所の建物には Rochester「Kodak Park」No. 3 平屋建て乳剤工場を 3 階建てに改造して当てることにした。1913 年 1 月発足当時の所員は 20 名であった。これが 1915 年には 40 人に 1920 年には 88 人にまで膨張した。物理化学主任に友人の Sheppard を据え、写真関係の主任に John Capstaff をこれもイギリスから連れてきた。この Sheppard は 1923 年ゼラチンの中にイソチオシアン酸アリル (アリル芥子油, allyl isothiocyanate) を発見して化学増感の道を開いた (Phot. J., 65, 380 (1925))。

所員の多くがイギリス人だったから、研究所ではイギリス訛が横行したので「1912 British Invasion」だと陰口された。

Mees が Eastman に特別の注文があるのかと聞くと「写真の未来が君の任務だ」と言われた。これに対して Mees は金になるような成果には10年ほど待つて欲しいと答えた。Mees も初めての研究所の組織とその運営には頭を悩まし、いろいろな研究所を見学した。その結果が1920年に次の本になった。

「企業研究所とその組織」(The Organization of Industrial Research, 1920)

この本は評判が良くて1950年には増補改訂版が出た。もちろん、この間に挙げた Mees の実績がものを言っているのである。

16. イーストマン・コダック社カラー写真

「旧コダクローム」(1914)と「旧コダカラー」(1928)

Thomas Edison (847-1931) が覗き眼鏡方式活動写真「キネマトスコープ」(kinematoscope)の営業を始めたのは1894年4月16日(日)である⁽¹³³⁾。この日ニューヨーク「Broadway」街1155番地の元の靴屋を改造した店の前には前日の土曜日から人だかりがしていた。Edison は活動写真研究を1888年から始めて、これをイギリス生まれ28歳のW. K. L. Dickson にやらせた。彼らは早くも1888年10月に特許予備申請を提出した。これは円筒蓄音機の録音円筒と同軸に写真円筒を接合した形である。写真円筒にはラセンに沿って微小な銀板写真を貼り付ける。これを回転させてルーペで見るといふ、ほとんど実現不可能のアイデアであった。おそらくモデルも作らなかったのではなかろうか。

次の年1889年8月からEastmanセルロイド「ロールフィルム」が市場に出たので、Dickson は直ぐに注文し9月2日に代金を送った⁽¹³⁴⁾。銀板写真に代えてロールフィルム方式に乗り換えたのである。

「ご送付のKodakロールフィルム1巻ありがとうございました。2.50ドルの郵便小切手を同封します。本日すぐに試験をして報告いたします。素晴らしいようです。今までこんなに真直ぐで長いものは見たことがありません。」「追伸：もっと感度の良いフィルムは作れませんか。お返事をお待ちします。」

フィルムが到着するとEdisonはDicksonを急き立てた。

「これだ。さあメッチャ働け。」（That's it; now work like hell!!）

このあとも Edison 「West Orange」 研究所はイーストマン・コダック社からロールフィルムを購入した。映画産業はロールフィルムの生産があって始めて企業として成立したのである。

そして Eastman がカラー写真に手を染めたのも活動写真からである。もっとも Mees が入社する前にもイーストマン・コダック社の F. A. Fifield が線色スクリーンの製造に新しい特許を取っていた（1911 年アメリカ特許 990,247 号）。3 色セルロイドを多数重ねたものを薄く切って線色スクリーンにするアイデアである。

活動写真は画像をスクリーンに映写するから加色法が比較的容易に利用できる。イーストマン・コダック社が最初に手掛けたのが Leon Gaumont 加色法（1912 年イギリス特許 3,220 号）だったのはこのためである。映画用 35mm フィルムの連続 3 駒を 1 組にし、これに 3 色フィルターを装着した 3 つのレンズで撮影して連続 3 色分解白黒陰画を作る。

これを焼き付けて 3 色分解白黒陽画にし、今度は反対に 3 色フィルターを装着した 3 つのレンズをとおしてスクリーンの上にカラー活動写真として映写するのである⁽¹³⁵⁾。ただしイーストマン・コダック社はこの方式を商品化しなかった。

同じように商品化されなかったイーストマン・コダック社のカラー写真方式に「コダクローム」(旧)がある。これは Capstaff が開発したもので Du Hauron 「3 色カラー写真」(1897)にある 2 色加色法を基礎にしている（1915 年アメリカ特許 1,196,080 号）。まず赤色フィルターと緑色フィルターで 2 色分解白黒陰画を撮影する。これを現像してから漂白して銀粒子を除くとそのゼラチンが硬化する。つぎにこれらをその補色（青緑色と赤橙色）に染めると、染料は硬化しなかったゼラチン部分にだけ浸み込んで 2 色分解透明陽画を与える。この 2 枚の陽画をガラス板の裏と表に貼り合わせるのである。この 2 色分解法では青が欠けるため風景写真には適しなかったが、肖像写真には十分満足できる色再現を示した。

それで 1914 年 11 月に Rochester 市で 30 枚の肖像写真を展示し、1915 年にはロンドンとサンフランシスコ太平洋博覧会で同じものを展示してみせた⁽¹³⁶⁾。Capstaff はこの方式で次の年 1916 年 7 月「Concerning

\$1,000」という奇妙な題のカラー活動写真を作った。これは研究所の屋上や Eastman 邸の庭で撮影した。しかしこの方式も商品化されるにいたらなかった。

やがて 1914 年から第 1 次世界大戦が始まり、アメリカが 1917 年 4 月に参戦したのでカラー写真研究の方は中断を余儀なくされた。もともと Eastman は Mees らの「1912 British Invasion」からも知れるように、自分の祖先の地イギリス勲員であったから、戦時中は多額の戦時国債を引受けたり空中写真偵察隊の訓練に手を貸して連合国の勝利に貢献した。

イーストマン・コダック社がカラー写真や活動写真研究を再開するのは 1919 年になってからである。始めに手掛けたのは白黒活動写真の家庭向きアマチュア化である。このためフィルムを半分の 16mm とした。また家庭向きには焼増しすることがないから 1 本だけの反転現像を採用した。

これには「ボタン押すだけ。あとはお任せ」の「コダック方式サービス」を採用して、撮影したフィルムは送り返してもらって反転現像してから送り返した。

1923 年 1 月に宣伝の目的で研究所でこの方式の説明会を開催した。説明会のあいだに聴衆を撮影し、説明会の終わるころまでに反転現像しておいてこれを映写して見せた。

このときに得た反転現像の技術は次の新しい微小レンズ加色法「コダカラー (Kodacolor)」(旧) のときに役立った。

Collins 「コダック物語」によるとこのアイデアは Eastman が 1926 年春に紅海上で思い付いたとある⁽¹³⁷⁾。これをすぐに副社長の Lovejoy に知らせた。しかし Mees 「回想録」には 1925 年すでに売り込みがあったとある⁽¹³⁸⁾。この方が本当だろう。「微小レンズ加色法」(lenticular additive process) はかなり技術的であるから Eastman がこれを発案したとは考えにくい。

微小レンズ加色法は 1908 年フランス人 Rodolphe Berthon の発案である(フランス特許 401,342 号)。おそらく 1908 年に発表された Lippmann 「昆虫複眼カメラ」に想を得たのであろう⁽³⁸⁾。Berthon の方式はある点では Du Hauron 色スクリーン法に似ているが、3 色分解フィルターを感光板のところにおかず、レンズの前に纏めた点が違う。Du Hauron 「微

粒子色スクリーン」に対応するのが微小レンズである。半球状の微小レンズをフィルム面に 1mm^2 あたり500個ほどつける。セルロイドフィルムの場合には加熱した鋳型ロールを面上にころがして作れる。感光乳剤をこの裏側に塗り、カメラに入れるときは微小レンズ面がカメラレンズを向くようにする。カメラレンズの前にはその直径に合わせた3色分解フィルターを装着する。これは赤、緑、青の3領域に切つてある。露出すると、このフィルターの像が微小レンズによって、その裏の感光面に微小な3色分解画像として写る。あと反転現像して白黒陽画とする。これをカメラにもどして、陽画の裏から白色光を当ててカメラレンズから覗くとカラー写真として見える。Berthon はまた Du Hauron 「線色スクリーン」方式のものも提案している⁽¹³⁹⁾。これには微小レンズを微小カマボコ状半円筒に替えてこれを平行に無数に並べる。この方式であると3色分解されたフィルターの映像は3本の白黒平行線となる。これはソニー社「Trinitron テレビ」の画面に似ている。どの方式であってもカメラレンズから覗く代わりに白色スクリーンに映写することもできた。同じような方式の改良案が Albert Keller-Dorian によって特許申請され（1914年フランス特許466,781号）、あとで2人は合併して新しく「Société Keller-Dorian-Berthon」会社を作った。

イーストマン・コダック社では研究所長 Mees がこれを検討して16mm 家庭用ムービーの天然色化には良かろうと言うので、1925年この会社から特許使用権を購入して Capstaff にその開発を委せた。

「コダカラー」ではカマボコ型半円筒レンズの幅を 0.043mm とした。1932年アグファ社が16mmで同じ形式のものを市場に出したときは幅を 0.027mm と少し狭くした。この35mm版は1933年から売り出され、「Agfacolor 微小レンズ」フィルムは1936年まで生産された。

「コダカラー」の処理に必要な反転現像技術はすでに16mm 家庭用ムービーで経験済みである。1928年秋から売り出すことにして、この年7月28日 Eastman は自宅に人を招いてその実演を見せた。夕食パーティーではその日に撮ったゲストの映像をカラー活動写真で映写して見せた。

招待客には Thomas Edison もいた。彼は感想を求められてこう言っている⁽¹⁴⁰⁾。

「これは大変にシンプルな方法である。複雑な問題だと思ったものを簡単に解いている。私もかってカラー写真に挑戦したが完全に失敗した。」 Mees が予言しとおり 10 年ほどして、なんとかヒット商品らしいものが生まれたのである。「コダカラー」には加色法一般に付きまとう欠点もあった。それは 3 色分解陽画の銀粒子とレンズに着けた 3 色フィルターによる吸収で画面が暗くなる点である。また画面に筋が入った。しかし、これらは商業映画でなく家庭で数人が楽しむホームムービーではあまり問題にはならず、改良を加えた「コダカラー」はかなり長く 1938 年ころまで生産された。ただ高価だったので大部分の人は 16mm 白黒ムービーまたは 1932 年から売り出された 8mm 白黒ムービーを愛用した。

Eastman は華やかなパーティーの 4 年後の 1932 年 3 月 14 日に自宅の 2 階でピストル自殺した。パーティーに招かれた Edison はすでに 1 年前の 1931 年 10 月 18 日に死亡していた。

17. 2 人の音楽家「Man and God」コンビ

第 1 次世界大戦はコダック研究所に新しい転機をもたらした。それまでドイツから輸入していた増感色素が入ってこなくなり、自分たちで研究開発して生産しなければならなくなったのである。増感色素の合成には有機合成化学の知識と技術を必要とする。この方面は伝統的にドイツが強い。

この伝統の上に立って E. König や B. Homolka など腕利きの有機化学者を擁する Höchst 染料会社を始めとするドイツ染料会社が、増感色素のみならず染料工業全般にわたって抜きん出た技術力、開発力それに生産力を誇っていた。しかし戦争となれば連合国側でも自分たちで研究開発し生産しなければならない。

イギリスではケンブリッジ大学有機化学教授 W. J. Pope や W. H. Mills が増感色素の研究を開始し目覚ましい成果を挙げた。イギリス写真工業イルフォード (Ilford) 社でもこの研究生産を始めることにして Pope 教授の女弟子 F. M. Hamer を雇い入れた。コダック研究所では H. T. Clarke にこの方面の統括をやらせ、1928 年からは Leslie Brooke を増感色素の研究生産の主任とした⁽¹⁴¹⁾。1930 年には Hamer がイルフォード社から Harrow イギリス「コダック社」に移ってきた。

今までどちらかと言えば物理化学的であったコダック研究所が有機合成化学的にシフトしてきたのである。

カラー写真開発にはまず増感色素の研究が不可欠である。1928年に一応の成功を見た微小レンズ法「コダカラー」はいわば光学的原理の上に立っていた。これに対してコダック研究所がこれから開発しようとする「発色現像」に基礎をおく「コダクローム」(1935)は全くと言ってもよいほど有機合成化学的である。増感色素研究で実力をつけたコダック研究所は1930年ころにはなんとか「コダクローム」開発に必要な有機合成化学的「ノウハウ」の蓄えができていたのである。

「コダクローム」研究開発はコダック研究所から始まったのではない。2人のニューヨッ子（New Yorker）音楽家 Leopold Mannes と Leopold Godowsky Jr. が1920年ころから始めていた「多層モノパック」と「発色現像」とを組み合わす方式にコダック研究所が協力し発展させたのである。1922年に Mees のところに知合いの物理学者 Robert Wood から手紙がきた⁽¹⁴²⁾。Wood は Johns Hopkins 大学の実験物理学教授である。

「私の友人 Leopold Mannes 君を紹介します。彼はカラー写真のある方式を研究しておりますが、これには新しいところがありまして、君と君の会社にとってあるいは興味があるのではないかと考えます。彼に君の研究所の設備を数日使わせてくれることをお願いします。それはよい設備を使えばよい結果が得られるのは確実だと思うからです。」「彼の方式では色スクリーンを使用しませんから、カラー陰画からカラー陽画が焼き付けられます。操作は簡単で、その成果は私の見るところでは有望のようです。」

実はこれより先に Eastman も同じように Mannes の仕事について Frank Damrosch から手紙をもらっていた。Damrosch の父親 Leopold は有名なバイオリニストで1871年にドイツから移民としてきた。Damrosch 一家は音楽的才能で知られた家系である。Frank の兄弟 Walter Damrosch はよく知られた指揮者で Eastman と親しかった。Eastman 自身は演奏しなかったが音楽に関心が深く1919年には寄付で「ロチェスター音楽学院」を創設していた。また日曜日のオルガンの演奏会にはロチェスター市の名士を招いている。

Frank Damrosch から Eastman への手紙には自分の姉妹 Clara Damrosch Mannes の息子 Leopold Mannes が友人の音楽家 Leopold Godowsky Jr. と 2 人でカラー写真の研究をしているが見てやってくれないかとあった。Eastman は彼らの作品を見て感心したが自分の研究所でそれを開発しようとは考えなかった。このころ Eastman はそろそろ事業から退いて寄付や慈善事業に力を入れるようになっていた。それに、もともと Eastman は機械好きな発明家気質だが化学には弱い。彼には Mannes と Godowsky (「Man and God」コンビ) の「化学的」な手法の新しさが理解できなかつたらしい。しかし化学者 Mees はすぐに「Man and God」コンビの仕事に発展の萌芽を見て取った。ニューヨーク市「Chemist's Club」で 2 人と合い作品を見て感心し、実験に必要な感光乳剤などを送ってやることにした。

Mannes の父親 David Mannes は知られたバイオリニストであったが、息子は母親の後を継いで専門のピアニストになった。一方 Godowsky の父親 Leopold Godowsky Sr. も有名なピアニスト、作曲家であり、息子はバイオリンを弾いて父親の演奏会ではその伴奏者を勤めた。

このように「Man and God」コンビは 2 人とも音楽家の家柄でかれら自身も職業音楽家だった。2 人はニューヨーク市 Riverdale Country School 時代からの友人である。彼らが始めてカラー活動写真を見たのは「われらの海軍」という 4 色加色法のものだった。2 人ともその色再現の悪さに呆れて自分たちで工夫改良しようと決心した。そして高等学校の物理実験室でレンズやフィルターを組み合わせ、加色法である程度の成果を挙げることができたと考えた。このあと Mannes はハーバード大学の進みここで音楽と物理学を学んだ。Godowsky はカリフォルニア大学で物理学と化学を専攻したが、暇を見つけてはバイオリニストとしてロサンゼルス交響楽団に参加した。休暇になると 2 人はニューヨーク市で一緒になりカラー写真の仕事が続けた。相変わらず 2 色加色法活動写真装置である。フィルムの 1 駒の左右に 2 色分解陽画を撮って、これを Gaumont 法のように 2 重レンズを備えた映写機で映写する。彼らは両親の顔でマンハッタンの劇場を使わせてもらって実演してみた。成績は先ずまずの色再現であったが、映写技師から操作が難しいと文句が出た。

やがて2人とも大学を卒業しニューヨーク市に帰ってき、職業音楽家として演奏活動を再開したが、カラー写真研究の方も共同して続けることにした。そして1920年ころからは加色法に見切りをつけて減色法に転換した。しかも彼らが目指したのは従来のように3色フィルターで3色分解陰画や陽画を作り、これらを重ね合わせ融合させる方式ではない。カメラに3色フィルターを装着することなく、「多層モノパック」と「発色現像」を組み合わせて、1回露出でカラー写真を撮ろうと言う計画である。

彼らは一緒に暮らしている両親のアパートの台所や浴室を暗室代わりに使って実験を重ねた。

このころ1回露出カラー写真の代表はLumière兄弟「オートクローム」(1907)や、少し遅れてイーストマン・コダック社「コダカラー」(1928)で、加色法全盛の時代である。「Man and God」コンビはこの時代にあって、言わば光学方式から化学方式への転換に先手を打ったのであるから、先見の明があったものと言えよう。

Godowskyはこれを次のように表現している⁽¹⁴³⁾。

「多レンズ系から多層フィルム系へ転向したのです。これは光学方式から化学方式への転向でもあります。」

18. 写真現像と現像薬

カメラレンズで集められた微弱な光の信号は、感光板ハロゲン化銀粒子の上に「潜像」というこれまた微弱な信号を残す。このまだ目に見えない潜像は、現像操作によって始めて目に見える画像となる。現像は還元剤である現像薬による「化学的増感」と定義づけてもよい。

このように「現像」という操作は写真技術の根幹とも呼ぶべき物であるが、残念ながらその重要性の割には発見の経緯や研究発展の詳細が写真史の中で取り上げられることが余りない⁽¹⁴⁴⁾。

現在のカラー写真手法の本流はこの研究から派生した「発色現像」を利用している。「発色現像」を説明する前に、ここで「写真現像発達史」を極く簡単に纏めておくのはこのためである。

写真「潜像」とその没食子酸による「現像」は1840年9月Talbotによって発見された。Talbotは1年半まえの1839年1月7日Aragoがフ

ランス科学学士院月曜日例会で行った銀板写真の発表を聞いて驚き、1月31日王立学会木曜日例会で自分の手法「光写生」(photogenic drawing)を発表した。彼は4年も前から研究していたのである。このときはその手法の具体的な内容について触れるところではなかったが、2月21日になってから王立学会総務Christie宛の手紙という形で少し詳しくその使う手法、試薬について公開した。まず紙に硝酸銀水溶液と食塩水を交互に塗り感光性の大きな感光紙を作る。このとき硝酸銀水溶液はなるだけ濃くする必要がある。定着にはヨウ化カリウム水溶液または濃い食塩水を使う。しかし、この「光写生」の感度は極端に低くて、明るく照らされた建物を撮るのに30分以上の露出を必要とした。これでは「露出」というより「焼き出し」である。これが1年半たった1840年9月になって、没食子酸による「潜像の現像」を発見した。彼の言葉によると次のようである。

「潜像とその現像の発見は1840年9月20日、21日にどちらかと言うと突然になされました。そしてこれは私の写真術の全体を変えてしまったのです。」

この発見の経過の詳細やTalbot, Herschel, J. B. Reade牧師(1801-1870)の間の発見優先権争いなどについては私が中京大学「教養論叢」に発表した2報に詳しい⁽¹⁴⁵⁾⁽¹⁴⁶⁾。Talbotはこの現像操作を使う自分の手法を「カロタイプ」(calotype)と呼んだが、ここで使用されている現像操作は現在のものとはかなり違う。カロタイプでは「光写生」と違って塩化銀紙ではなくてヨウ化銀紙を使うが、使用直前にこのうえに「没食子-硝酸銀」液(gallo-nitrate of silver)を塗る。これは酢酸に硝酸銀と没食子酸を溶かした溶液である。カロタイプでは感度が大きく改善されたから、明るく照らされた建物なら30秒程度の露出で十分であった。カメラから取り出した感光紙に画像はまだ見えない。「没食子-硝酸銀」液を塗って温める。こうして始めて画像が次第に「現像」(develop)されてくるのである。このようにカロタイプ現像液は酸性で、その中に硝酸銀を含んでいる。しかもTalbotはこの「現像液」である「没食子-硝酸銀」液を「刺激剤」(exciting liquid)として始めからヨウ化銀紙に塗っているのである。

1844年になってからイギリス写真家Robert Hunt(1807-1887)が硫酸鉄(Ⅱ)が現像に使えるのを発表した。硫酸鉄を希酢酸に溶かした現像

液はあとのコロジオン湿板法でもよく使われるようになった。カロタイプで使う「刺激剤」を止め、また硝酸銀を加えずに没食子酸水溶液だけを現像液として使う方式は、フランス「リール現像所」で有名な L. D. Blanquart-Evrard (1802-1872) が始めた (1847)⁽¹⁴⁷⁾。

以上の段階ではいずれの方式も感光剤を保持する支材に紙を使っている。これを透明なガラス板に代える多くの試みがなされたが、1851年になって始めて F. S. Archer (1813-1857) がガラス写真を使える形にした。いわゆるヨウ化銀コロジオン湿板法である⁽¹⁴⁸⁾。彼は1年前に現像にピロガロールを使う方法を発表していたから、コロジオン湿板法でもピロガロールを現像薬に使った。しかしカロタイプと同じように硝酸銀を混ぜて使うのである。これがコロジオン法を完成された形で発表した1854年「The Collodion Process on Glass」になると、現像薬は同じ没食子酸、ピロガロール、硫酸鉄(Ⅱ)などであるが、これには硝酸銀を加えずこれら単品の水溶液に酢酸または硫酸を加えて使う処方になった。

没食子酸もピロガロールも酸性物質であるからアルカリ性水溶液に良く溶ける。またアルカリ性のときの方が現像速度が大きい。このアルカリ性現像法を発見しこれを宣伝したのが Charles Russell (1820-1887) である⁽¹⁴⁹⁾。彼はこれを1862年11月に発表した。その切っ掛けとなったのは、その夏にアメリカ写真家 H. T. Anthony (1813-1884) から聞いたアンモニア蒸気の促進作用である。コロジオン湿板を露出前にアンモニア蒸気に当てると感度がよくなるという。同じころ Glover はアンモニア蒸気処理は露出の後でも同じ効果があることを発見した。Russell は現像液がアルカリ性になるのが促進作用は原因だと考えた。事実、彼はピロガロール水溶液にクエン酸とアンモニア水を加えて、アルカリ性による現像促進作用を確かめた。Russell はこれを自分の乾板方式「The Tannin Process」(タンニン法、第2版、1863)の中でこれを宣伝した。この中にはアンモニア水の他に炭酸ナトリウムもよいとあり、臭化ナトリウムによる「カブリ止め」効果も紹介されていた。Russell アルカリ性現像はコロジオン法のヨウ化銀よりもっと還元されにくい臭化銀を使うゼラチン乾板でその真価を発揮することになる⁽¹⁵⁰⁾。

「臭化銀ゼラチン」乾板法は1871年になってから不完全な形でロンド

ン医師 R. L. Maddox (1816–1902) によって発表された⁽¹⁵¹⁾。この処方を使う現像液はピロガロール水溶液であるが、これにはまだ少量の硝酸銀が加えられていた。現像薬としてのハイドロキノンは 1880 年になってから W. W. Abney (1843–1890) が導入した⁽¹⁵²⁾。ピロガロールはもちろんハイドロキノンでもアルカリ性水溶液にすると、空气中ですぐに酸化されて変色して保存が効かない。この難点は次の年に H. B. Berkeley (1851–1890) が亜硫酸ナトリウムを加えると防げるのを発見して解決された⁽¹⁵³⁾。このあと現像薬としてはピロカテキン (J. M. Eder & V. Toth, 1885), p-フェニレンジアミン (M. Andresen, 1888), p-アミノフェノール (M. Andresen, 1891) などが続く。次第に現像薬の種類が増えてきたので、その現像能力と化学構造の関係が研究されるようになった。たとえばアグファ社 Momme Andresen (1857–1951)⁽¹⁵⁴⁾ や Lumière 兄弟, A. Seywetz の研究がそれである⁽¹⁵⁵⁾。

19. 発色現像 (1) Homolka 「インジゴ型現像薬」 (1907)

現像された陰画の色調が使用した現像薬によって違うのは古くから知られていた。たとえば無機化合物である硫酸鉄 (II) による陰画は真っ黒であるのに、ポリフェノール体のピロガロール現像の陰画は黄色がかった褐色となる。この現象は R. E. Liesegang (1869–1947) が研究して、これをピロガロールの着色酸化物が銀粒子やゼラチンの上に沈着するのによるものとした⁽¹⁵⁶⁾。すぐに Alfred Watkin (1854–1935) がこれを追試して実際に銀粒子を減力液で除いて黄褐色の色素像が残るのを確かめた⁽¹⁵⁷⁾。色素像の濃さは析出した銀粒子に比例し、この色素は化学試薬処理に強い。これから 10 年あとの 1905 年になって Lüppo Hinricus Cramer (筆名: Lüppo-Cramer, 1871–1943) が再びこの問題を潜像の構造研究の観点から取り上げ、着色は潜像銀塩によって酸化された有機現像薬によるものとした⁽¹⁵⁸⁾。ついでであるがこの研究は 15 年あとの 1920 年になってから、彼の有名な減感色素「フェノサフラニン」(Phenosafuranin) の発見の糸口となる。Lüppo-Cramer は使用済みの現像液に減感作用があるのに気がついてこの発見に導かれたのである⁽¹⁵⁹⁾。

「発色現像」といえば必ず引合いに出される Benno Homolka の有名な

「写真潜像および陰画像の本質に関する研究」（Untersuchung über die Natur des latenten und des negativen photographischen Bildes）はこの Lüpp-Cramer 報告の検証から始まっている。

Homolka はプラーク大学，ミュンヘン大学で有機化学を学び 1882—86 年と 4 年間ミュンヘン大学で有名な有機化学者 Adolf von Baeyer（1835—1917）の実験助手を勤めた⁽¹⁶⁰⁾。Baeyer（37 歳）は 1872 年秋 12 年間いたベルリン「実業学校」（Gewerbe-Akademie）を辞めて，新設のストラスブール大学に迎えられた。昨年のプロシア・フランス戦争の結果この町はドイツ領となっていた。Baeyer は「実業学校」で Graebe, Liebermann を指導して西洋アカネの天然色素アリザリンの構造決定からその合成まで完成させた。Baeyer のあとは Liebermann が継いだ。1873 年に同じ「実業学校」にいた Hermann Vogel が発表した「増感色素」第 1 報の中に，使用した色素「Korallin」は「Herr Professor Liebermann」のご好意で入手したとあるのはこのためである⁽¹⁶¹⁾。

Baeyer がストラスブール大学にいたのは 3 年間だけで，このあと Liebig の後を襲ってミュンヘン大学に移った。Emil Fischer（1852—1919）が従兄弟の Otto を誘って Baeyer 研究室に入ったのはこのストラスブール大学時代のことである。ミュンヘン大学 Baeyer 研究室で Homolka はエオシン色素やインジゴ合成の仕事をした。俊秀ぞろいの Baeyer 門下で Homolka はそう目立った存在ではなかったが，その面白い人柄が Baeyer 先生から愛されたらしい。Homolka は W. R. Wager（1813—1883）の心酔者で先生の Baeyer を歌劇「神がみのたそがれ」（Götterdämmerung）上演に連れていき，あとで 5 時間も座らされたと Baeyer がボヤいたという話が残っている⁽¹⁶²⁾。このあと Homolka は染料の関係から「Meister, Lucius, Brüning」染料会社に入社し，ここで 1893 年に入ってきた Ernst König（1869—1924）と一緒にになった。この染料会社はメイン河畔「Höchst」にあったから，あとで「Farbwerke Höchst」と呼ばれることとなった。会社では König の主導で 1902 年から写真部門を創設し Homolka もこれに参加した。この方面の成果の第 1 号が Homolka による増感色素「ピナチアノール」（Pinacyanol）の合成である（1905）⁽¹⁶³⁾。このあと König の指導のもとこの会社は写真色素の合成研究と生産で世界

を主導することとなる。

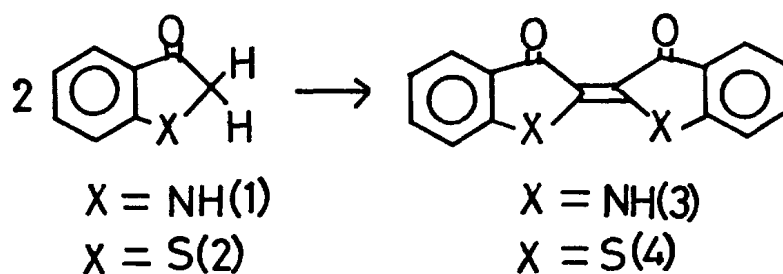
1907年に発表された Homolka の報告「写真潜像および陰画像の本質に関する研究」は「実験の部」の第1報⁽¹⁶⁴⁾と「理論の部」の第2報⁽¹⁶⁵⁾になっている。

Lüppo-Cramer 説によると潜像は銀粒子とある種のハロゲン化銀化合物から成り立っている。このハロゲン化銀化合物が酸化作用を持っていて現像薬を酸化すると言うのである。

Homolka はこの説を検証しようとした。

「潜像物質は広い意味での酸化剤ではないだろうか。すなわち『現像剤』(Entwickler)に限らず他の有機化合物でも、この潜像物質によって酸化を受けるのではないかと言う疑問は、私の知る限りいまだに解明されていない。これを解明するのは潜像のみならず陰画形成の理論に対しても寄与するところが多いのは疑いを入れない。私はこの問題を実験的に研究しようと試みた。」

この酸化作用を試験するのには Homolka がかって Baeyer 研究室で研究したインドール色素の前駆物質インドキシル (Indoxyl) (1) やチオインドキシル (Thioindoxyl) (2) が適している⁽¹⁶⁶⁾。これであると酸化生成



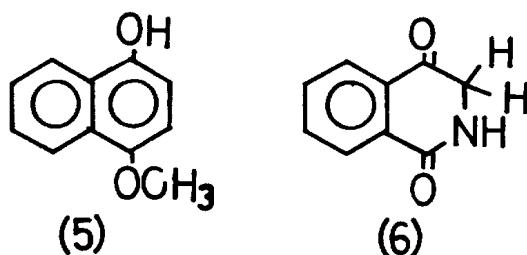
物は難溶性の顔料インジゴ (3), チオインジゴ (4) であるから、拡散しないでその生成した場所に沈着する。さらにインジゴ, チオインジゴともに濃い色の顔料でその検出が容易である。

実験には露光した臭化銀ゼラチン乾板を使った。これを少量の亜硫酸ナトリウムと臭化カリウムを含む2%インドキシル (1) 水溶液の中に5-8分間浸けてから酸性定着した。生じた陰画は緑色で金属光沢を呈した。脱銀するためにミョウバンで硬膜してからシアン化カリウム水溶液に浸けると美しい青色の色素像となった。反対に3%亜二チオン酸ナトリウム

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ハイドロサルファイト) 水溶液でインジゴ像を漂白すると銀像だけが残った。これと平行した結果はチオインドキシル (2) でも見ることができた。この化合物は余り水に溶けないから少しアルカリ性で反応させると、赤橙色で金属光沢をもった陰画像となった。

第2報「理論の部」で Homolka は未露光の臭化銀ゼラチン乾板に臭素水や塩化スズ (II) 水溶液を作用させた物についての実験から潜像の本質が「 AgBr_2 」と「 Ag_2Br 」の混合物のような物ではなかろうかと推定している。ここまでのところ Homolka はこれらの反応の応用については何も言っていない。

この1907年の報告から7年あとの1914年になって彼は新しく「有機現像薬の研究」(Beitrag zur Theorie der organischen Entwickler) と言う題の報告を2報出した⁽¹⁶⁷⁾。この中の第2報にはナフトヒドロキノン誘導体 (5) と写真潜像との反応が報告されている。反応、定着後の陰画像



はふつうの銀陰画像と変わりはない。これを5%シアン化カリウム水溶液で脱銀すると全く何の像も残らなくなった。しかし、これを空気に曝すと美しい青色の色素像に変わった。

1916年になってから出した第3報で Homolka はカルボスチリル誘導体 (6) と写真潜像の反応を報告した⁽¹⁶⁸⁾。これは赤褐色の色素像を与える。彼はこれらの色素の構造としてインジゴ型の2分子縮合体を推定して、この型の現像薬を「インジゴ型現像薬」(indogene Entwickler) と呼んだ。Friedman 「カラー写真史」ではこれらを「第1次発色現像」(primary color development) と呼んでいる⁽¹⁶⁹⁾。

Homolka はこの第3報で始めてこれらの青、緑、赤を与える現像薬の応用として、これを利用した「3色スクリーン」(Dreifarbennaster) の製作を挙げている (ドイツ特許 257,160 号)。

20. 発色現像 (2) Fischer カップリング発色 (1911)

「発色現像」はドイツ語「farbige Entwicklung」の訳である。この言葉は Rudolf Fischer (1881-1957)⁽¹⁷⁰⁾ が 1911 年 6 月 14 日ドイツ特許 (257,160 号)「カラー写真製作の実際」の中で始めて使った。これがアメリカ特許 (1913 年 3 月 4 日, 1,055,155 号) で「color development」と訳された。これは Homolka「第1次発色現像」に対して「第2次発色現像」(secondary color development) と呼ばれることがある。現在よく使われている「chromogenic development」はこの両者を纏めた名前であり、この方が日本語訳「発色現像」その物と言えよう。

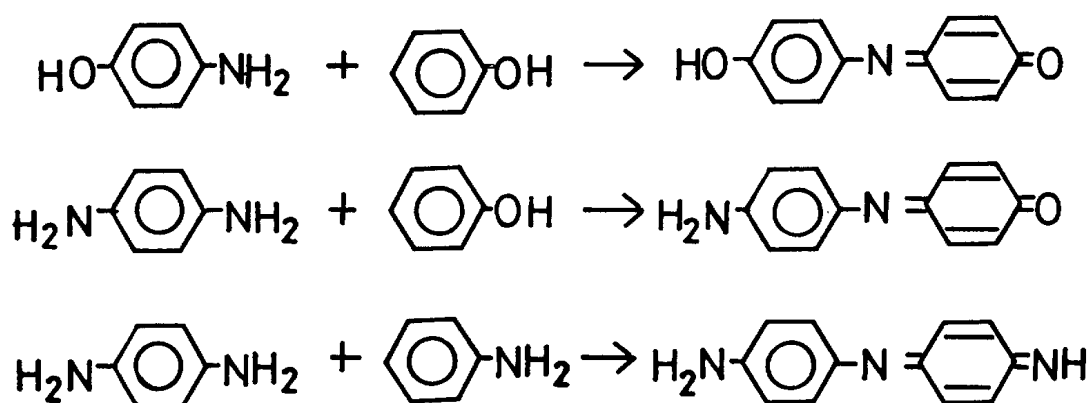
1911 年ドイツ特許の「実施例」などを除いた全訳が「付録3」である。読んでもらえれば分かるように、ここでは「加色法」と「減色法」に分類した発色現像の応用例だけが提示されていて、肝心の発色現像そのものの説明は全くと言ってよいほどなされていない。彼の発色現像研究の全容が特許の形で出てくるのは 1 年あと 1912 年ドイツ特許 (1912 年 2 月 7 日, 253,335 号) になってからである。「付録4」はこの「カラー写真像の製作について」の中の「実施例」などを除いた全訳である。

Fischer が 1904 年から勤めていた「Neue Photographische」社 (NPG) では、1914 年 5 月この手法を使った着色印画紙「Chromalpapier」を発売した。Fischer がこの年に「Phot.Korr.」誌に「露光ハロゲン化銀を用いる酸化による色素の生成について」なる 2 報を出して商品の基礎になっている発色現像について解説したのはこのためである⁽¹⁷¹⁾。これは上の 2 つの特許内容の解説そのものとも言え、大変に要領よく書かれている。この「解説」2 報の全訳が「付録1」「付録2」である。

詳しくはこれらを読んでもらえば良いのであるが、以下に簡単にその大要を纏めてみよう。Fischer は Homolka の研究 (1907) を挙げて、この「インジゴ型現像薬」では利用できる化合物の種類と色彩が限られている上に、これらの化合物の合成が困難で入手できにくい欠点を指摘する。それに現像に時間がかかり過ぎる嫌いがある。これに対して Fischer はインドフェノール、インドアニリン、インダミン色素群に目をつけた。

「このような次第でよく使われている写真現像剤の中で色素を与える能力のありそうな物を探して見ることにした。この種の物にはまず p-ア

ミノフェノールと p-フェニレンジアミンがある。これらは、ほとんどの有機現像剤の母体である上に、フェノールや芳香族アミン類とともに酸化すると多様な色素を与える。そしてこの酸化は露光ハロゲン銀で進むことがすぐに確かめられた。これらの現像剤をフェノールや芳香族アミンとともに酸化するとき生成する色素はインドフェノール、インドアニリン、インダミン色素で反応は次の式に従って進む。」



Fischer はこれら現像薬酸化物と縮合するフェノール、アミン類を「Kupplungskörper」と呼んだが、現在ではその英訳「カップラー」(coupler)の方がとおりがよい。さらに Fischer は 1911 年ドイツ特許でこの現像主薬とカップラーの組合せを「発色体」(Farbbildner)と呼んでいるが、この方はあまり使われていないようである。

ここに示されている「酸化カップリング」反応は、もともと既知のインドフェノール色素群の合成反応であって珍しい物ではない。Fischer 発想の新しいところは、この酸化カップリングを重クロム酸カリウムのような従来の酸化剤でなく、写真潜像にやらせた点である⁽¹⁷²⁾。

もっとも成績の良かったのは p-フェニレンジアミン類を現像主薬としてフェノール類とカップリングさせる組合せであった。1912 年ドイツ特許で Fischer はこの現像主薬 p-フェニレンジアミンのアミノ基やベンゼン母核の誘導体として次の物を挙げている。

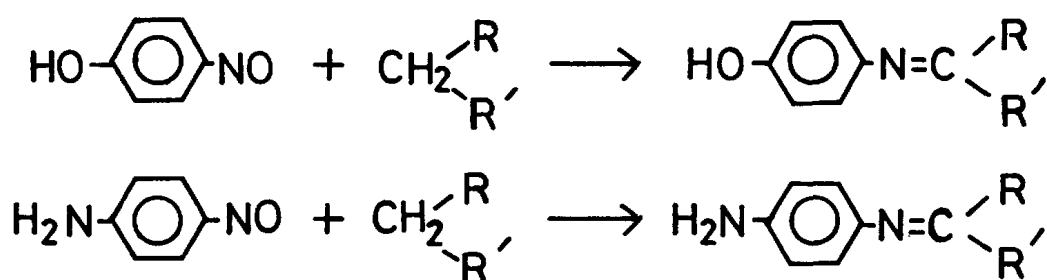
p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, Amido-p-Phenylendiamin, Chlor-p-Phenylendiamin, Monoäthyl-p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-Phenylendiamin, p-Aminophenylenpiperidin

またこれとカップリングするフェノール誘導体として次の物がある。

Phenol, Kresol, Naphtol, o-Amidophenol, Trichlornaphtol, Resorcinmethyläther, Naphtolsulfonsäure

「解説」第1報ではこのあとカップラーに2,4-ジクロロ- α -ナフトールを使って、現像主薬 p-フェニレンジアミン類における色調に対する置換基効果を調べた結果を報告している。このときナフトールの水酸基のパラ位の塩素原子はカップリングで脱離して、ここにアゾメチン結合ができるのである。色調に対する置換基効果は予想したような助色団 (Auxochrom) 効果を示した。またカップラーの方のフェノール類についても色調に対する置換基効果を調べた。このときの現像主薬にはジエチル-p-フェニレンジアミンを使った。これらの結果はどんな色が出現し、これがどう使えるかについての調査の副産物であろう。

結局これらの組合せでは青から緑にかけての色素しか得られなかった。Fischerはこの穴を埋めるカップラーとして活性メチレン基 (Fischerは酸性メチレン基と呼んでいる) 化合物をもってきた。この活性メチレン基化合物と芳香族ニトロソ化合物のカップリングで黄色系のアゾメチン系色素 (Azomethin) を与える反応はすでに1899年に Sachsが報告していた⁽¹⁷³⁾。Fischerはこのニトロソ化合物が現像主薬である p-アミノフェ



ノール, p-フェニレンジアミンと写真潜像の反応で、中間体として生成するのではないかと考えた。実験の結果はそのとおりで、この反応が発色現像に使えることが分かった。

1912年ドイツ特許ではこの活性メチレン基化合物として次の物を挙げている。

Acetessigester, Malonnitril, Chloracetophenon, Diketohydrinden, Nitrobenzylcyanid, Thioindoxyl, Chloracetessigester, Thioindoxyl-carbonsäure

最後の2例では活性メチレン基に塩素やカルボキシル基がついているが、これらはカップリング反応のときに脱離するから問題はない。一般に活性メチレン基化合物とのカップリング反応は、メチレン基の酸性が大きいほど早いことが確かめられた。

「解説」第1報ではこの活性メチレン基化合物のカップリングについても、生成色素の色調に対する置換基効果が報告されている。

まず活性メチレン基化合物に p-ニトロベンジルシアニドを使い、色調に対する現像主薬 p-フェニレンジアミン体における置換基効果を調べた。当然のことであるがここでも期待どおりの助色団効果が認められた。またカップリング反応の速度も p-フェニレンジアミンのアミノ基やベンゼン環にメチル基を入れると大きくなる。次に現像主薬の p-フェニレンジアミンの方をそのままにしておいて、相手の活性メチレン基化合物の方の構造を変えて色調に対する影響を調べてみた。生成色素の色調はアセト酢酸エステルで黄色、マロンニトリルではマゼンタ色となった。活性メチレン基がジケトヒドリンダンのように環状に組み込まれると縮合アゾメチン色素は青色を呈するまでになる。

「解説」第1報の中の反応についての報告はこれで終わり、このあと色素の性質と発色現像の応用例が挙げられている。酸に対してはアゾメチン色素よりインドアニリン色素の方が強い。しかしこの発色現像で出る色素は一般に光に弱い。Farmer 減力液 (赤血塩とチオ硫酸ナトリウム)⁽¹⁷⁴⁾ で脱銀すると色調は明るくなるがこれは黄色のときもっとも著しい。

最後に自社発売の「Chromalpapier」を例にして以上の発色現像の応用が説明されている。感光紙にはカップラーが感光膜に浸み込まされていて、焼き付け後にこれを微アルカリ性にした p-フェニレンジアミン現像主薬で発色現像する。感光膜を多層にしてこれにいろんなカップラーを入れると、おなじ現像薬でいろんな色彩に発色させることができる。

「解説」第1報はここで終わっているが、1912年ドイツ特許の最後にはいろんな組合せの「実施例」9例が挙げられている。その第1例は次のようである。1,2,5-トリクロロ- α -ナフトール (2g) をカップラーとしてアセトン (20ml) に溶かす。これを p-フェニレンジアミン塩酸塩 (2g), 炭酸ナトリウム (30g), 水 (1000ml) 水溶液で現像すると緑青色の陰画像が

できる。もちろん特許の明細書であるから臭化銀ゼラチン乾板にカップラーを浸み込ませたり、露光し現像し定着する操作などは省略して書かれていない。

つぎに「解説」第2報と1911年ドイツ特許の概要を説明しよう。

「解説」第2報の始めには発色現像を白黒写真の増力、減力に応用する方法の説明がある。ドイツ人 Luther (1910)、フランス人 Sforza (1910) は着色陰画を同じ色の光で焼き付けると軟調の白黒陽画になり、補色系の色で焼き付けると硬調の白黒陽画を与えると報告している。

この目的には発色現像を利用して任意の色の着色陰画を作ればよい。すでに白黒陰画になった物はこれを銀塩化してから発色現像にかければよい。また次のようにしてもよい。たとえばまず赤に発色現像する。この陰画は銀粒子と赤色染料からなっている。これを増力しようと思えば銀粒子を銀塩化、露光してから発色現像すると赤が濃くなり増力効果が得られる。ただし以上の増力、減力への利用は1911年ドイツ特許には入っていない。

このあと「解説」第2報と1911年特許はいよいよ発色現像のカラー写真 (Farbenphotographie) への応用の説明に入る。始めに「加色法」に使う3色線スクリーン製作への応用がある。1911年ドイツ特許では平行した青、赤、緑の3色線をつくる方法が述べられている。露出、発色現像はこの順番にし、青色発色現像にはインドキシール、赤色発色現像にはチオインドキシール、緑色発色現像にはクロロインドキシール (中崎注: 5-クロロ体か) を使う。現像のあと Farmer 減力液で脱銀し定着する。

これが「解説」第2報では緑線と青線は平行でこれに赤線が交差した3色線スクリーンを作ることになっている。露出の順番は赤、緑、青であるが使う発色現像の種類についての説明はない。

ついで「減色法」カラー写真への応用に移る。Fischer はこの減色法への応用がもっとも優れていると自画自賛している。すでに3色分解陰画があれば、焼き付けて対応する補色に発色現像をしてから脱銀し、できた3色補色陽画を重ね合わせればよい。この方法は A. Hernandez-Mejia 2色写真ムービー (1912年アメリカ特許, 1,174,144号)⁽¹⁷⁵⁾ の焼き付けに有効に利用できる。

また3色分解を始めにしないで、焼き付けるときにする方法もある。これには全ての光線に増感したパングロ乾板で撮った1枚の色スクリーン陰画の上にそれぞれ赤、緑、青のフィルターをおいて焼き付け、この3枚をそれぞれ補色に発色現像すれば3色補色陽画ができる。

1911年ドイツ特許ではこの方法についてだけ「実施例」が挙げられている。ここでは青、緑、赤フィルターをかけて作る黄色陽画、マゼンタ色陽画、シアン色陽画にはそれぞれアルカリ性ピロガロール、チオインドキシールカルボン酸、インドキシールカルボン酸が使われている。

「減色法」カラー写真への最後の応用は「3層モノパック」（合体トリパック、integral tripack）方式である。ただし提案は具体的でなく、おそらくFischer自身にもまだアイデアだけの段階で、実際に成功した実験例はないのであろう。彼は始めにこの方面の前例としてK. Schinzel (1905)⁽¹⁷⁶⁾、R. Luther (1911)⁽¹⁷⁷⁾、F. Sforza (1909)⁽¹⁷⁸⁾らの仕事を紹介して、これらの方法では実現困難であると言う。これらの方法では増感して赤、緑、青にだけ感光するようにした臭化銀ゼラチン乳剤を作り、これにそれぞれの補色であるシアン、マゼンタ、黄色の色素を混ぜ、これらを3層に塗って感光膜を作る。

Fischerはこの色素の代わりに、その色を与える発色現像カップラーを使えば良いと提案する。カップラーは無色であるから邪魔な遮蔽効果がなくて都合がよい。問題はこれらカップラーの層間の拡散による移動であるが、Fischerは水に不溶性の物を選べばよいと簡単に片付けている。こうしてできるのはまだ「補色陰画」（Komplementärfarben negatives）の段階である。これを目的の補色陽画にするのに「同じような層」に焼き付け脱銀すると「正しい色彩と諧調の画像」が得られるとだけ言っている。1911年ドイツ特許の最後には「鞣して」層が融合するの防ぐ提案がある。この他に黄色フィルターを挿入する案、拡散を防ぐために無色の中間層を挿入する案などが述べられているが、その具体的な対策には全く触れられていない。

しかしFischerの言うとおりの「3層モノパック」に補色カップラーを組み込み、これに発色現像を施せば原理的には一挙に天然色写真が得られるはずである。そして現在のカラー写真の主流はFischerの示唆したとおり

この方式を採用している。もっとも、このアイデアを実現させるまでには解決しておかねばならない障害も多い。

例えば決められた感光膜の間を移動しない「不拡散性カップラー」の問題がある。これはあとで彼の名前をとって「Fischer カップラー」と呼ばれることになったが、この実現には25年もあとの1936年アグファ社「新アグファカラー」(Agfacolor-Neu)まで待たねばならない。この他にFischerはカップラーの移動を防ぐ中間層の挿入などを提案しているが、いずれもその当時は実現困難で「NPG」社ではせっきくの発色現像を単色「Chromalpapier」と加色法「線色スクリーン」の生産に利用するに止めた。これには1914年から始まり全ヨーロッパを巻き込んだ第1次世界大戦の影響もある。

Fischerは大戦後、一時「Schering」製薬会社に勤めたが、1927年からはベルリン「Technophot」社を創設して、ここで着色印画紙、記録紙を生産発売をした。アグファ社が「アグファカラー」を市場に出すころにはFischerの特許もその期限が切れていたらしい。アグファ社が補償金を出すと言うのを断わっている。なにか感情のもつれがあったらしい。

Ducos du Hauronの先駆的業績と共に近代カラー写真発達におけるFischerの貢献は誰の目にも明らかである。それで1944年になってからプロシア科学学士院が「Leibnitz」メダルを贈ってその功績を顕彰した。Fischerが死亡したのは1957年3月21日で彼も76歳になっていた⁽¹⁸⁰⁾。

21. 銀触媒漂白法

Fischerはその「解説」第2報(1914)の中でSchinzel, Luther, Sforzaの仕事について簡単に触れているが、それは「3層モノパック」(合体トリパック)との関連についてだけである。Schinzelが1905年に発表した報告は始めて「3層モノパック」のアイデアが開陳されている点でも確かにユニークである。Ducos du Hauronの「トリパック」(1897)は単に3枚の支持板つき乾板を重ね合わせただけの物であった。

Schinzelの「トリパック」では1枚のガラス板の上に3種の乳剤を重ね塗りする。「合体トリパック」または「3層モノパック」と呼ばれるのはこのためである。この点を強調するためかSchinzelの報文の英訳の表題は

「One-Plate Colour Photography」である⁽¹⁸¹⁾。英訳で彼の手法は「silver dye bleaching process」となっていて、これを直訳すると「銀色素漂白法」となる。しかし本当は銀粒子その物が色素を漂白するのではなくて、色素漂白の触媒として作用するのであるから、ここでは「銀触媒漂白法」と呼ぶことにする。この点で同じ退色法の一つとはいえ、すでに説明したSmith「Utocolor」（1906）とは根本的に違う。Schinzelが自分の手法を「Katachromie」と呼んでいるも、この「触媒作用」（Katalyse）を強調しなかったからであろう。

彼の手法ではガラス板の上に青感光（上層）、赤増感（中層）、緑増感（下層）の3種の臭化銀乳剤を塗る。これらの各層はその補色である黄、シアン、マゼンタ色のアゾ色素を含んでいてゼラチン膜で隔離されている。撮影露光してから白黒現像、定着をする。これを2%過酸化水素で処理すると銀粒子が触媒となって、その量に比例して色素が酸化漂白されて直接に補色陽画が得られる。あとは減力液で脱銀すると出来上りである。ただこの方法では銀粒子のないところでも漂白がおこる欠点があって実用化されるにいたらなかった。このあとフランス人F. Sforza⁽¹⁸²⁾、ドイツ人R. Luther⁽¹⁸³⁾らがこの線に沿って媒染染料を利用する方法などを提案したが大きく改良されることはなかった。

それが1918年になってからデンマーク人J. H. Christensen⁽¹⁸⁴⁾が新しい改良を加えて実用に近づけた。彼の手法ではアゾ色素の漂白に酸化剤を使わないで、ヒドロサルファイト（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）や塩化スズ（Ⅱ）などの還元剤を使う。これによる還元漂白を銀粒子が触媒するのである。この方法はハンガリー人Béla Gasparが実用化して1933年ドイツで製品を発表した⁽¹⁸⁵⁾。発色現像法「新コダクローム」が発表されたのが1935年になってからであるから2年早い。それで「Gasparcolor」は「世界最初」の「多層モノパックフィルムの企業化」とされている。この方法の利点は発色現像法で生成する弱いアゾメチン色素と違って堅牢なアゾ色素が使える点にある。またアゾ色素には種類が多いから選択の範囲が広く色彩も鮮やかである。ただ感光膜の中に色素を含んでいるから、この光吸収の分だけ感度が落ちるのが欠点である。この点から短い露出を必要とする撮影には適しないが、カラープリントには利用面が開拓される可能性がある。

このため Gaspar は 1934 年 ロンドン「Gasparcolor」社を創設し、第 2 次大戦後はハリウッドに移住して天然色映画プリントとして売り込みを謀ったが、「テクニカラー」方式に押されて成功しなかった。

しかしこの方式には利点も多いところから 1958 年になってスイス「Ciba」社があらためて開発に手をつけ、新しく 1963 年 3 月「Cibachrome」「Cibacolor」として発表した。

22. 1935 年 4 月 15 日、調節浸透外式「新コダクローム」発表

ニューヨーク音楽家「Man & God」コンビがコダック研究所長 Mees と最初に会見したのが 1922 年で、このときから「Man & God」コンビは研究所に乳剤の調製や塗布を頼むことができるようになった。彼らの言う「化学方式」で最初にとった特許は 1924 年になってからで、これは「2 層モノパック」方式であった（アメリカ特許，1,516,824；1,538,996 号）。ただし、まだ現像後に染色する方式をとっていて、発色現像は利用していない。彼らが発色現像に転換したのは 1927 年になってからである。

イーストマン・コダック社は 1928 年に加色法「微小レンズ方式」「コダカラー」（16mm ムービー）を売り出した。これに続いて 1932 年アグファ社が同じ方式の「アグファカラー」（16mm ムービー）を売り出した。これらはいずれも加色法でスクリーンに投映する方式である。しかし本当に大衆が要求するのは手に取って眺められ、アルバムに貼ることのできる「紙写真」であるのはどの会社も知っている。これがすぐには実現困難なら「カラースライド」陽画でもよい。コダック研究所ではこのころ L. G. S. Brooker が主になって「不拡散性」（diffusion-fast）増感色素の開発に取り組んでほぼ成功していた。こうして Mees 研究所長もそろそろ「Man & God」コンビの研究が物になりそうだと予感したのであろう、1929 年になってからまたニューヨーク「Chemist's Club」で彼らと合って、3 年間だけ研究所で雇おうと提案した。条件は現在彼らが抱えている借財 3 万ドルの肩代りと 1 人当たり 7500 ドルの年俸である。「Man & God」コンビは次の 1930 年 11 月になってからこれを受諾した。始めはブロードウェイ街ホテルに部屋を借りて実験したが、1931 年 6 月から 2 人ともロチェスター市に引っ越してきた。彼らが Eastman が寄付して創設した「East-

man School of Music」で演奏したのは言うまでもない。しかしその Eastman も次の年 1932 年 3 月 14 日に自殺してしまった。

1933 年暮れで期限が切れたが 1 年だけと言うことで延期してもらった。ちょうど世界大恐慌のときで失業者は街に溢れている。なんとか早く成果を挙げないと首が危ない。

Godowsky はあとで次のように言っている⁽¹⁸⁶⁾。

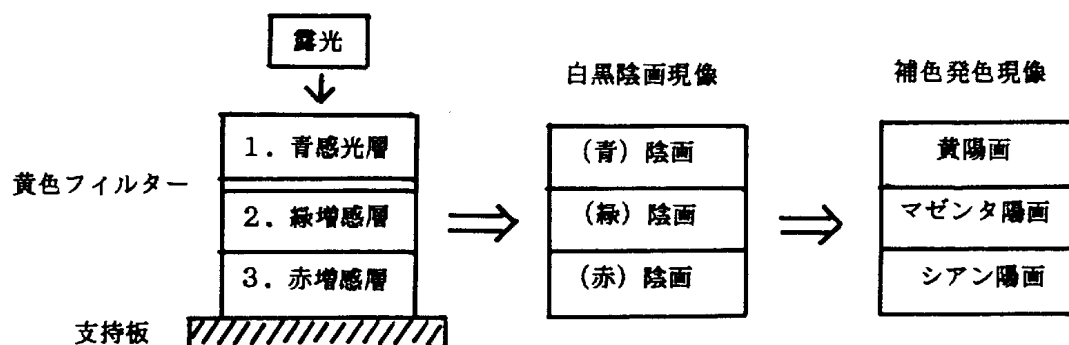
「われわれは鹹首の列に並んでいました (in line for the axe)。ですから生き延びるためには会社が作ってすぐに金儲けになる何かを、早く捻り出すしか手がありませんでした。その何かは『コダクローム』だったのです。」

誰が考えても本命は不拡散性「Fischer カップラー」を利用する内式発色現像である。これだと 1 回の発色現像で 3 色補色陽画ができる。しかしこの実現には手間が掛かる。

そこで彼らは窮余の一策として、あとで説明する回りくどい「調節浸透法」(controlled diffusion) に頼ることにしたと言うのが真相であろう⁽¹⁸⁷⁾。これなら、すでに「2層モノパック」方式のときに経験済みである。

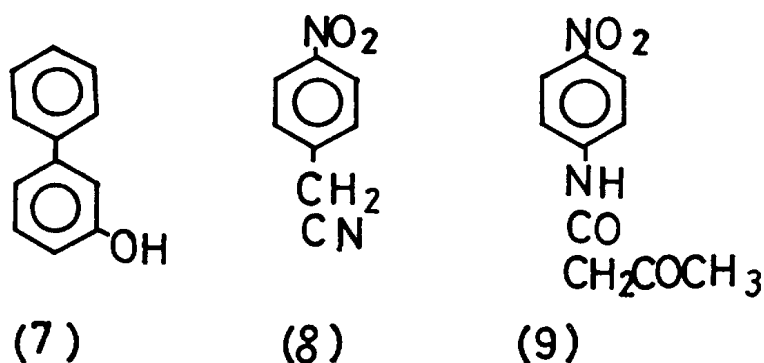
発表は 1935 年 4 月 15 日で名前を「Kodachrome」とした⁽¹⁸⁸⁾。1915 年 Capstaff が開発した 2 色法と同じ名前であるが、古いことでもあり市場にも出なかったから支障はないと考えたのであろう。始めは反転透明陽画 16mm ムービー用だけで、これを 100 フィート、7.75 ドルで売り出した。始めに 16mm だけとしたのは加色法微小レンズ「コダカラー」(16mm ムービー) の反転現像装置などがそのまま使えたからであろう。研究開発には多くの人が協力した。M. W. Seymour, L. T. Troland, J. G. Capstaff などが「Man & God」コンビの発想の実現に手を貸した。また生産面には C. J. Staud が主になって、この下にカップラー合成などに A. Weissberger, 細かい処理手法の開発には R. M. Evans, W. T. Hanson Jr. が働いた。この Weissberger は有機化学者に馴染みの深い「Organic Solvents」[Techniques of Organic Chemistry]「The Chemistry of Heterocyclic Compounds」などの著者、編者として知られている。

次に「Man & God」コンビのいわゆる「調節浸透法」の大要を説明しよう (第 5 図)。感光膜は Schinzel「3 層モノパック」から補色色素を除き、



第5図 発色現像による「減色法」補色陽画

上層と中層の間に黄色フィルターを入れた物である。撮影露光してから白黒現像して陰画とする。この中に残った臭化銀を利用して、ここで発色現像して3層を補色陽画にすればよい。ただ、このとき3層を一緒に発色現像する訳にはいかない。彼らの方式はいわゆる「外式」で発色現像主薬とカップラーの両方を含んだ発色液で処理をするからである。この発色液の浸透がうまくコントロールできたら、上層から順番に発色させることができるかも知れない。しかし発色液が3層で違う上に、発色液自身の組成が複雑で成分の拡散速度が揃わないから実行は困難である。そこで彼らは発色現像液の代わりに、もっと簡単な組成の色素漂白と銀塩化の溶液とを「調節浸透」させることにした。その要領は次のとおりである⁽¹⁸⁹⁾。



1. 撮影露光した感光板をメトール・ヒドロキノン現像液で白黒現像する。
2. 水洗した物を硫酸性過マンガン酸カリウム水溶液で処理して、黄色フィルターを除くと同時に銀粒子を硫酸銀に変えて脱銀する。さらに亜硫酸ナトリウム水溶液で過マンガン酸カリウムを除いてから、水

洗，乾燥する。

3. 現像されずに残った臭化銀に白色光を当ててこれを潜像銀塩とする。これにシアン発色現像液を作用させて上，中，下3層全部をシアン色素と銀粒子にする。このとき使う現像主薬はジェチルー-p-フェニレンジアミン塩酸塩で，カップラーにはm-ヒドロキシジフェニール（7）を使用した。水洗，乾燥して次に進む。
4. この段階では上，中2層のシアン色素を漂白すると同時に，ここの銀粒子をハロゲン銀に変える（銀塩化）。用いる試薬はキノン，グリセリンと塩酸を主とした溶液である。この時の操作が「調節浸透法」で，シアン色最下層にまでその作用が届かないように注意する必要がある。あと炭酸水素ナトリウムで停止して，水洗，乾燥する。こうして最下層だけがシアン色素に染められたものができる。
5. 上の操作で上，中2層に生じたハロゲン化銀を利用して，この上，中2層をマゼンタ色に染める。これには先ず全体を白色光に露光してハロゲン化銀を潜像銀塩にしてから，これをマゼンタ発色現像液で処理する。このときの現像主薬はジェチルー-p-トルイレンジアミン塩酸塩で，カップラーにはp-ニトロベンジルシアニド（8）を使う。この段階で上，中2層がマゼンタ色に染まり最下層はシアンのままである。水洗，乾燥して次に進む。
6. ここでは最上層だけのマゼンタ色素を漂白すると同時に，ここの銀粒子をハロゲン化銀に変える。操作は第4段階の「調節浸透」と同じである。水洗，乾燥して次に進む。
7. 最上層だけに生成したハロゲン化銀に白色光を当てて潜像銀塩とし，これに黄発色現像液を作用させる。現像主薬はジェチルー-p-フェニレンジアミン硫酸塩でカップラーはアセト酢酸-p-ニトロアニリド（9）である。最上層だけが黄色に染められる。水洗，乾燥してから次に進む。
8. 3回の発色現像で上，中，下3層に生じた銀粒子をFarmer減力液（赤血塩，臭化カリウム，チオ硫酸ナトリウム）で脱銀する。あと水洗，乾燥して操作を終わる。

このようにして上層（黄），中層（マゼンタ），下層（シアン）の補色透明

陽画ができる。操作上の難関は「調節浸透」段階にある。浸透が過大でもいけないし、過小でもいけない。処理時間は21℃で4分間だとある。

その調節がいかに微妙であるかについて Godowsky は次のように証言している⁽¹⁹⁰⁾。

「1.5秒間隔まで絶対に正確である必要がありました。それを完全な暗黒の中で測らねばならなかったのです。ストップウォッチは使えません。発光文字盤がいけないのです。それが感光剤に影響を与えるからです。いずれにしても Brahms ハ短調シンフォニーの最終楽章を1秒2拍の早さで口笛で吹く方が時計よりずっと正確であるのを知っていました。しかしハ短調シンフォニーなど聞いたこともない科学者なら一体どうするのですかね。」

現像槽には3種を使用し、操作は水洗乾燥を含めて28段階であったと言う。もちろん処理はフィルムを送り返してもらって全て工場でした。

コダック社のモットー「ボタン押すだけ。あとはお任せ。」(You press the bottom. We do the rest)である。

この時期の「コダクローム」はASA10程度で感度が低く処理段階が多い上に、色素の退色が早いと言う欠点があった。とくにマゼンタ色と黄色の退色が著しく、すぐに青色モノクロームになってしまった。家庭ムービー用16mmが売り出された次の年、1936年9月にカートリッジ入り35mmフィルムが18駒3.50ドルで売り出された。

「アグファカラー」(Agfacolor) 35mm反転透明陽画フィルムが売り出されたのは、この2ヵ月あとの1936年11月である。これは外式「コダクローム」とは比較にならなく優れた物で、当時のドイツ化学工業ならではの巧妙な発想と有機合成技術の基礎の上に立って完成された「内式」であった。

23. 1936年10月17日、「Fischer カップラー」使用

内式「新アグファカラー」発表

アグファ社「Agfa」(Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, アニリン製造株式会社)は1873年に創設された。もとは名前の示すとおり主としてアニリン色素を製造する会社であったが、やがて写真工業にも手を

つけ、第1次大戦後の1925年からは「IG」（イーゲー）（Interessen Gemeinschaft für Farbenindustrie, ドイツ染料工業カルテル）の傘下に入りその写真工業分野を担当した。このように、もともとアグファ社は強力なドイツ染料工業から出発しているから有機合成面に強い。この点がどちらかと言うと光物理化学的なコダック社研究陣と体質的に違うところがある。すでに説明しておいたようにアグファ社は1916年加色法「微粒子色スクリーン」による「アグファカラー」を発売し、1932年からは加色法「微小レンズ」方式のものも作っていた。

アグファ社が3層モノパックに発色現象を組み合わせた減色法カラー写真の研究を開始したのもこのころからである。W. Schneider, G. Wilmannsらが主となって行った研究成果1932年ドイツ特許(579,078号)がその最初と言えよう。「Man & God」コンビがコダック社研究陣に参加したのが1930年暮れであるからアグファ社の方が少し出遅れている。しかしアグファ社は「IG」をバックとする優れた有機合成技術に支えられて、光化学者John Eggertの率いる研究陣が僅か3年ほどの研究で不拡散性「Fischerカップラー」を内蔵した内式「新アグファカラー」(Agfa-color-Neu)を完成した。「新コダクローム」発表が近いという情報が1935年春に入ってきたので、4月急いで新しくドイツ特許を申請した(725,872; 746,135号)。

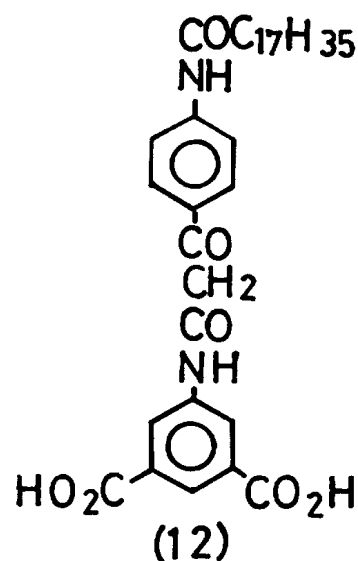
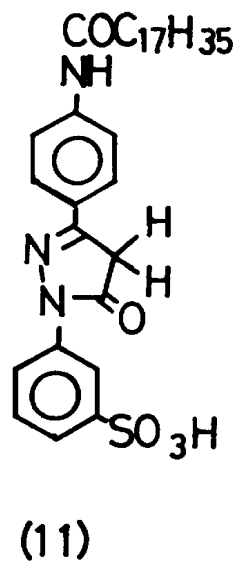
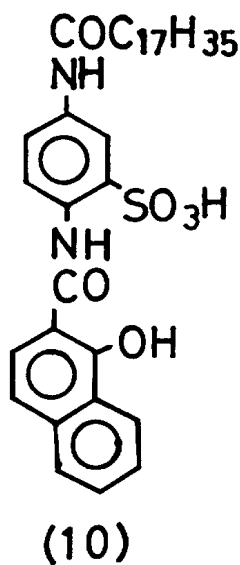
1935年夏に「Fischerカップラー」内蔵3層モノパックの塗布が開始され10月にはその完成をみた。次の年、1936年7月にベルリン「オリンピック」が開催され、Leni Riefenstahlが記録映画「民族の祭典」の総指揮をとった。このとき「新アグファカラー」16mm, 35mmでも撮影したがあとで発表されたのは白黒映画だけであった。そして、この秋10月17日に35mm反転透明陽画「新アグファカラー」が発表され11月から市場に出た。16mm家庭ムービー用フィルムが売り出されたのは次の年、1937年5月からである。これらの製品はアメリカではアンスコ社(ANSCO)から売り出された。

不拡散性(diffusion-fast)カップラーについてFischerはその「解説」第2報(1914)で次のように言っている。

「同じ発色現象薬で3種の補色色素を与えるようなカップラーを選ばね

ばならない。しかし発色現像薬とカップラーの種類は多いから、その選択には全く困難はない。拡散の問題も水に溶けないがアルカリ性現像液に溶けるカップラーを選ぶことによって解決できる。このとき色素は露光された場所だけに生成するから余分な色素を除く手間が省ける。」

この不拡散性のいわゆる「Fischer カップラー」としてアグファ社の研究陣が開発したのがシアン色カップラー (10)、マゼンタ色カップラー (11)、黄色カップラー (12) などである⁽¹⁹¹⁾。このように 18 個の炭素鎖を



持つステアリン酸を酸アミド結合でカップラーの中に組み入れている。この長い炭素鎖が絡みついて「分子イカリ (錨)」となりカップラーがゼラチン層間で拡散するのを防ぐのである。しかし、このままでは Fischer が指摘しているように水に溶けにくい。このためベンゼン環にスルホン酸基、カルボン酸基を導入して、ジエチル-p-フェニレンジアミンを主剤とするアルカリ性発色現像液に溶けるように工夫した。第 5 図の 3 層モノパックで最上層に黄色カップラー (12)、中間層にマゼンタ色カップラー (11)、最下層にシアン色カップラー (10) を加えておく。撮影露出してから、ふつうの白黒現像をし、続いてこれで生成した銀粒子を溶かして脱銀をする。残った臭化銀はこれに白色光を当てて潜像銀塩とし、これをジエチル-p-フェニレンジアミンを主剤とする発色現像液で処理すると、この 1 回の発色現像だけで銀粒子を含んだ補色陽画ができる。あと減力液で全部の銀粒子を除くと補色透明陽画が完成する。

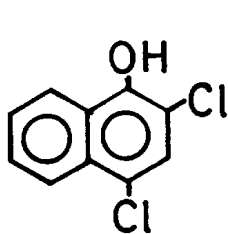
この「Fischer カップラー」内蔵のいわゆる「内式」が優れているのは、発色現像が1回だけで済む以外に、撮影露出した乾板をそのまま発色現像液で処理すると「補色ネガ」となり、これから焼付けで「補色ポジ」が作れる点である。アグファ社では1937年8月ころにこの方式を完成していたが、やがて始まった第2次大戦でその実用化が遅れてしまった。

24. 段階再露出外式「コダクローム」と

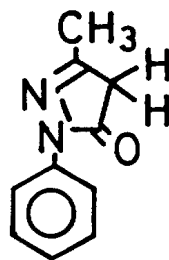
コロイド分散保護カップラー内式「コダカラー」

この「新アグファカラー」が「コダクローム」より優れているのは誰の目にも明らかである。それでコダック社も「内式」の研究を始めたが、それとは別に外式「コダクローム」の発色処理に新しい方法を考案した。いわゆる「段階再露出」法 (differential reexposure) である⁽¹⁹²⁾。この方式の発表は Mees が1942年になってからしたが⁽¹⁹³⁾、「段階再露出」によるフィルム処理は1938年から行っていた。相変わらず「外式」であるが発色現像を文字どおり「段階的」にするところに特徴がある。

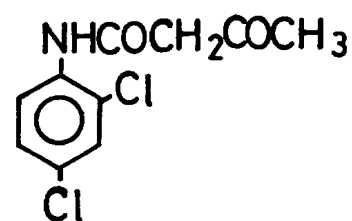
その大要は次のとおりである⁽¹⁹⁴⁾。



(13)



(14)



(15)

1. 撮影露光した3層モノパック乾板をメトール・ハイドロキノン現像液でふつうの白黒現像をする。このあとカリウム明バンで硬膜処理をし、酢酸で停止してから水洗する。すでに説明した1935年発表の方式では、この次ぎに銀粒子を硫酸銀に変えて除くのであるが、新しい方式ではこの脱銀を行わないで次のように進む。
2. 支持フィルム (第5図) の下から赤色光を当てると、最下層に残った臭化銀だけが潜像銀塩となる。これを発色現像主薬ジエチル-p-フェニレンジアミンとシアン色カップラー (13) を含んだ発色現像液

で処理すると最下層だけがシアン色に染まる。水洗して次ぎに進む。

3. 今度は上から最上層に青色光を当てると、この層の臭化銀だけが潜像銀塩となる。これに黄色カップラー (15) を含んだ発色現像液を作用させると、最上層だけが黄色に染まる。水洗して次ぎに進む。
4. 全体に白色光を当てて残った中層の臭化銀を潜像銀塩にして、これをマゼンタ色カップラー (14) を含んだ発色現像液で処理する。中層がマゼンタ色に染まる。水洗して最後の段階に進む。
5. 上, 中, 下の 3 層には始めの白黒現像と 3 回の「段階」発色現像で生じた銀粒子が残っているから、これを Farmer 減力液で除くと補色透明陽画が完成する。このとき同時に銀コロイドの黄色フィルターも除かれる。

この方式は 1935 年発表当時の処方と較べると格段に簡便で、もとの 28 段階が 18 段階に短縮されたと言う。Mees の協力者 W. T. Hanson Jr. は次のようなエピソードを残している⁽¹⁹⁵⁾。1935 年「コダクローム」発表当時に Mees 研究所長が Lovejoy 社長と賭をした。Mees は 5 年でカラー写真フィルムの売上が白黒フィルムを上回ると主張したが Lovejoy 社長は彼のこの楽天的観測に反対した。そして 3 年後の 1938 年になってから、賭に負けた Lovejoy 社長が研究所員を夕食パーティーに招いて賭の負けを償ったと言うのである。

確かにこの「段階再露出」方式は優れているが、それでも相変わらず「外式」であるから、3 種の発色現像液を入れた 3 基の現像槽を必要とする。当然ながらコダック社でもこれらの研究と平行して「内式」の研究も進めていた。これは 1937 年ころから M. Martinez を中心に開始されていて (1942 年アメリカ特許 2,269,158 号)、これに E. E. Jelley, P. W. Vittun らが協力した (1943 年アメリカ特許 2,322,027 号)。この研究には空中偵察写真の戦場での現像処理を簡便にするため軍からの要請もあったと Mees が証言している⁽¹⁹⁶⁾。

コダック社内式「新コダカラー」はアグファ社「新アグファカラー」の特徴である有機合成的なアイデアと違ってコロイド化学的なアイデアが用いられている。「新コダカラー」ではまずカップラーを油性液に溶かし、これを水性ゼラチン乳液の中にエマルジョン (乳濁) として分散させる。こ

の油性液にはフタル酸ブチルエステル，リン酸フェニールエステル，リン酸クレジイルエステルなどが使われた。この方式のカップラーは油層に保護されている (oil-protected) と言うので「保護カップラー」と呼ばれることがある。コダック社ではこの「内式」フィルムを「コダカラー」(Kodacolor) と呼ぶことにした。同じ名前は 1928 年発表の加色法「微小レンズ」方式に使われているが，これはすでに生産されていなかったから支障がないと考えたのであろう。

新「コダカラー」は始めから「ネガ」フィルムとして 1941 年 12 月に発表され，1942 年から大規模に生産されることとなった⁽¹⁹⁷⁾。感度は ASA 10 と低く，粒子が粗くプリントも青が勝っていたが，カップラーが油層の中で保護されているので保存が効くという利点もあった。この反転透明陽画フィルムの方は 1943 年 3 月になって「Kodacolor Aero Reversal」として売り出された。「Aero」と言うのは，これがもと軍の空中偵察用に開発されたからであろう。

これらコロイド分散保護カップラー「内式」コダカラーから発展したのが「エクタクローム」(Ektachrome) (1946) である。

おわりに

ドイツ写真史家 Gert Koshofer は 1966 年に「近代カラー写真の 30 年—1935—1965」なる総説を書いた⁽¹⁹⁸⁾。彼はこれを次の予言で締めくくる。「おそらく『近代』カラー写真はすぐに『オールド』カラー写真となり，新しい時代がそれから始まるであろう。」

この「写真史シリーズ」論考を書くにあたって，いつものように大阪帝国大学理学部化学科 小竹研究室の先輩 大庭成一博士，富士写真フィルム株式会社 富士宮研究所 安達慶一，武田薬品工業株式会社 創薬第 3 研究所 青野哲也の諸氏に大変お世話になった。また文献の収集では千葉大学工学部画像工学科 三位信夫教授，日本大学芸術学部写真学科 小泉定弘教授，大阪大学附属図書館 参考係 今井義雄，永田敏恭，東田葉子，中京大学附属図書館 参考係 清水守男，田中良明の諸氏から多大のご援助を賜った。この機会にこれらの皆さまに厚く感謝の意を表する次第である。

付録 1

「露光ハロゲン化銀を用いる酸化による色素の生成について」(第1報)

Über die Bildung von Farbstoffen

durch Oxydation mittels belichteten Halogensilbers

Mitteilung aus dem Versuchslaboratorium der Neuen Photographischen
Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Berlin-Steglitz.

Von Dr. R. Fischer und Dr. H. Siegrist

(*Phot. Korr.*, 51, 18 (1914))

少し前から「Neue Photographische Gesellschaft」社 (Berlin-Steglitz) より「Chromalpapier」の名前で印画紙が市販されている。これは現像すると直ぐに着色画像となる。この発色の原因は露光ハロゲン化銀による酸化で色素が生成するにある。以下にこの色素の発生について詳しく説明することとする。

ある現像液を使うと多かれ少なかれ画像に着色がおこるのは古くから知られていた。それにも係わらず、これまでハロゲン化銀の現像による酸化で色素が発生する現象はあまり広くは研究されていない。この理由は酸化生成物が分離しにくい以外に不安定であるのに求められるであろう。しかし、この酸化生成物の研究は現像過程の理論的研究のみならず、カラー写真における単色画像を作ると言う実用面からも大いに興味もてる。

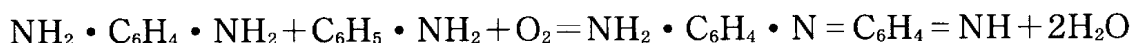
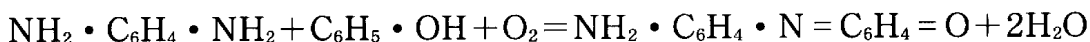
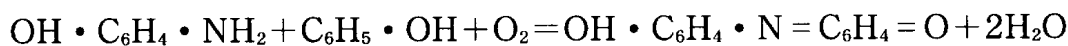
現像による色素の生成のもっとも古い例はピロガロールであろう。このときの銀画像は鉄塩現像のときのような真っ黒ではなく、少し褐色がかかるのは早くから注目されていた。これから銀を減力液で除くと黄褐色の色素像が残る。これは、おそらくピロガロールの酸化生成物がゼラチンを鞣すことにより、溶けやすい褐色物質が固定化されるからであろう。長い間この色素像だけが比較的よく知られた例であった。

ところが数年前に Homolka (*Phot. Korr.*, 1907, s. 55) が新しい例を提供した。彼はインドキシル類とチオインドキシル類が写真現像に使用できるのを発見し、これらが現像に際してインジゴ類とチオインジゴ類に酸化されるのを発見した。これらの色素は現像液に溶けにくいから、析出した銀粒子の量に比例して、その現像の場所に沈澱する。これらの化合物のとき色素像は銀像から分離可能である。これらの化合物の誘導体も同じ

ように潜像を現像するから極めて多種の着色が可能となる。

ただし、この反応の実用化は行われてはいない。それは、これらの物質が得にくく、合成しにくいのと、現像に時間が掛かるのに原因がある。

このような次第でよく使われている写真現像剤の中で色素を与える能力のありそうな物を探して見ることにした。この種の物にはまず p-アミノフェノールと p-フェニレンジアミンがある。これらは、ほとんどの有機現像剤の母体である上に、フェノール類や芳香族アミン類とともに酸化すると多様な色素を与える。この酸化は露光ハロゲン銀でも進むかどうか確かめたい。これらの現像剤をフェノール類や芳香族アミン類とともに酸化するとき生成する色素はインドフェノール、インドアニリン、インダミン色素で反応は次の式に従って進む。



以上の色素のロイコ体すなわちヒドロキシジフェニールアミンやアミノジフェニールアミンのある物はすでに現像薬として使用されているが、それが着色像を作る可能性については確かめられていない。さてこれらの酸化がハロゲン化銀によって実際に非常に容易に進行することが明らかになった。適当なカップラー (Kupplungskörper) を選ぶことによって不溶性の色素となり、これは生成した場所に留まるから、この現像によって銀粒子の量に比例した色素の析出が実現された。もっとも成績が良かったのは p-フェニレンジアミンとその誘導体を現像薬に、フェノールとその誘導体をカップラーとした場合であった。鮮やかな色素の生成は現像薬に大いに支配される。p-フェニレンジアミンの分子に助色団 (Auxochrom) を導入すると色が濃くなる。ジクロロナフトールをカップラーとした現像の例を次に挙げる。

p-Phenylendiamin blaurötliche Farbe

p-Toluyldiamin (1,2,5) blaue Farbe

Dimethyl-p-Phenylendiamin blaugrüne Farbe (シアン)

ベンゼン環やアミノ基に深色効果のあるメチル基を導入しても色が濃くなる。色を変えるにはカップラーをいじってもよい。もっとも単純なカッ

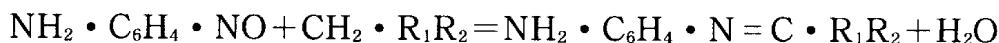
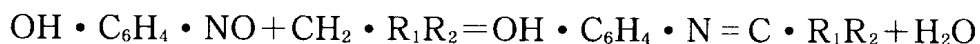
プラーであるフェノール自身から出発して、これにジエチル-p-フェニレンジアミンを現像薬として使うと緑が勝った青となる。フェノールにメチル基やベンゼン環を加えると色が深くなり、ハロゲンでは色が濃くなる。フェノール自身とそのハロゲン置換体は大変に不安定な色素を与えるが、o-, m-クレゾールは緑がかった青となり、メチル基を増やすごとに純粹の青に近づく。

o-Kresol	blaugrün (シアン)
m-Kresol	grünblau (シアン)
1,4,5-Xylenol	blaugrün (シアン)
Thymol	blau
α-Naphtol	blau

ハロゲンを導入しても次の例のように色が濃くなる。

α-Naphtol	blau
2,4-Dichlornaphtol	blaugrün (シアン)
Trichlornaphtol	grünblau (緑シアン)
Pentabromnaphtol	grün

以上の色素群は青から緑にかけての色調だけであって、黄色や赤色の色素はこれらからは得られない。よく似た構造の黄色や赤色の色素は芳香族ニトロソ化合物と酸性（中崎注：活性）メチレン基をもつ化合物の縮合によって得られる。これは Sachs (Ber., **32**, 2341; **33**, 959) が合成し彼はこれをアゾメチン類 (Azomethine) と名付けた。反応は次のように進む。



酸性メチレン基化合物では酸性が大きいほど反応は容易である。

このニトロソ化合物の代わりに、その還元体すなわちアミノフェノール類、フェニレンジアミン類から出発して、これらを酸性メチレン基化合物と一緒に酸化したらアゾメチンが得られるのではなかろうか。この酸化は露光ハロゲン化銀でも可能であろうか。これらの予想は当たった。露光ハロゲン化銀はこれらの反応を行い色素が生成した。

この反応でできる色は実に多彩である。現像薬に助色団を導入すると色が深くなる効果はインドフェノール類のときと同じである。すでに挙げた

現像薬と p-ニトロベンジルシアニドのカップリングの例を挙げる。

p-Phenylendiamin	…	gelblich
Toluylendiamin	…	gelblich
Dimethyl-p-Phenylendiamin	…	rötbläulich
Äthyl-p-Phenylendiamin	…	rötbläulich
Diäthyl-p-Phenylendiamin	…	rotblau (マゼンタ)

色のバリエーションはまたカップラーの変化でも広くなる。アセト酢酸エステルとその誘導体は黄色色素を与えるが、助色団を導入すると赤にシフトする。このときシアン基の助色効果はとくに大きい。

Azetessigester	……………	gelb
Benzoylessigester	……………	rötlichgelb
Dibenzoylmethan	……………	rötlichgelb
Cyanessigester	……………	orange
Cyanazetophenon	……………	rot
Methylencyanid	……………	rotblau (マゼンタ)

また酸性メチレン基を鎖状から環状にすると、大きな深色効果が見られる。

Benzoylessigester	……………	rötlichgelb
Diketohydrinden	……………	blau

単純な発色団もこれを環状にすると効果が大きくなる。上のジケトヒドリンデンにおいてCO基をSやOに変えるとチオインドキシールとクマランオンとなる。これは強く着色した生成物を与える。

Cumaranon	……………	rot
Thioindoxyl	……………	rotblau (マゼンタ)
Diketohydrinden	……………	blau

このような色素の性質の中に酸に対する抵抗性がある。これはインドアニリン類で弱くてアゾメチン類で強い。この性質は銀像を分離するのに使える。反対に銀粒子はFarmer減力液で除ける。こうすると色素の色は明るくなる。同じ量の銀粒子でどの色の明るさがどのように変化するか知っておくとよい。黄色でもっとも暗くなり、赤から青に進むに連れて小さくなる。これらの色素の耐光性はあまり良くない。それでも銀粒子と分離し

てない間はかなり長く散光の下で保存がきく。

発色現像の速度は現像薬とカップラーによって変わる。p-フェニレンジアミンの反応性はベンゼン環やアミノ基にメチル基を導入することによって大いに改善される。カップラーの反応速度を支配するのは、カップリングの速度と現像液の中の酸化生成物を除く速度である。同じカップラーに対してインドフェノール類とインドアニリン類では速度はそう違わない。しかし酸性メチレン基化合物では酸性が大きいほどカップリングの速度が大きくなり現像も早くなる。また現像速度は画像の諧調にも大きく関係する。反応が早いとその分だけ硬調となる。

この発色現像のもっともよい応用は「Chromalpapier」に利用されるように着色画像を作るにある。ここではカップラーが紙の中に入っていて、現像薬は現像浴に入っている。浴の中のアルカリ性でカップラーが溶けて現像薬の酸化生成物と反応する。この応用がもっとも安定した結果を与えるが別の可能性もある。それは、それぞれの色増感層にいろんなカップラーを混ぜておいて、同じ現像薬でいろんな色を発現させる可能性である。上に述べた反応にはまだ多くの応用面が可能だろうが、これらについては続報で報告することとする。

付 録 2

「露光ハロゲン化銀を用いる酸化による色素の生成について」(第2報)

Über die Bildung von Farbstoffen

durch Oxydation mittels belichteten Halogensilbers (II)

Mitteilung aus dem Versuchslaboratorium der Neuen Photographischen Gesellschaft, Aktiengesellschaft, Berlin-Steglitz.

Von Dr. R. Fischer und Dr. H. Siegrist

(*Phot. Korr.*, 51, 208 (1914))

第1報においてはハロゲン銀の現像により直接に色素が生成する反応について報告した。そして、このとき多くの化学反応の例を挙げ、そのガラス板、紙、フィルムの上に着色画像を作ることへの応用についても報告しておいた。この第2報においては写真に関係する物に限り、この反応の2, 3の応用について考察したいと思う。

Luther (*Phot.Rundschau*, 1910, s. 155) Sforza (*Brit. J. Phot.*, 1910,

s. 568) は同じ1枚の陰画から任意の諧調 (Gradation) をもつ焼き増し陽画を作る方法を発表している。この目的にはまずその陰画の黒色銀を着色化合物に変化させる。次にこれと同じ系統の色フィルターを掛けて焼き付けると軟調になるし、補色系統のフィルターを使うと硬調になる。この目的の色陰画を作るのに「発色現像」(farbige Entwicklung) を使うと便利である。この「発色現像」は色素を発生する現像薬による現像に対して、われわれが与えた名前である。露光した感光板を色素発生用の現像薬で現像すると色陰画を直接に作ることができる。また、すでにふつうの現像で白黒陰画になった物については、これをよく知られた方法で現像可能な銀化合物（臭化銀、フェロシアン化銀）に変えてから、発色現像で色陰画にすることができる。

白黒陰画を発色現像で銀と色素の混合している画像にする。これは増力に利用できる。この増力は好きなだけ繰り返して、求める濃さにまで増力できる。まず1回目の発色現像を黄または赤の色素を与える現像薬で行うと、再び発生した金属銀以外にこの色の色素が発生する。これが陰画の増力に大いに役立つ。この金属銀を色素を損ねないで再び現像可能な銀化合物に変え、さらにこれに発色現像を繰り返すと新しく色素の加わった画像ができる。増力の元である金属銀は何度でも再生できるから、この方法で増力は好きなだけ繰り返してできる。

また発色現像は天然色の再現にも優れている。この主な応用についてはドイツ特許 257,160 号 (1911) に記載されている。

加色法によるカラー写真用「色スクリーン」は次のようにして製作できる。ハロゲン銀膜の上に3分の1だけ透明にした線マスクを重ねてコピーする。露光したハロゲン銀膜を発色現像して赤にすると赤色線スクリーンができる。膜を乾燥してから赤線とある角度で交差する2分の1だけ透明な線マスクを重ねて露光し緑色発色現像する。このとき赤色線の下ハロゲン銀粒子 (Silberkörner) は現像された金属銀および赤色素に保護されて光の作用を受けない。この2回目の発色現像で赤色線スクリーンの隙間の半分が緑になった物ができる。この赤緑膜を散光で露光してから青色に発色現像すればよい。このときも緑線と赤線の下はすでに説明したように保護されているから、残りの隙間だけが青色に現像される。最後

に全体を定着してから Farmer 減力 (脱銀) 液 (Abschwächer) で銀を除く。このようにして3色素からなる3色線スクリーンができる。

発色現象はこのような加色法よりも減色法にずっと役に立つ。その理由はハロゲン化銀の安定した高感度と全ての光線に対する増感性が利用できるからである。ふつうの3色分解陰画から補色陽画を作るのには次のようにする。陰画の裏からセルロイドフィルムに焼き付けて、適当な発色現象薬で現像すると直接に補色陽画ができる。これらを重ね合わすとよい。さらに簡単にする可能性もある。これは全ての光線に増感したハロゲン銀膜を用いて作った1枚の色スクリーン陰画から3枚の3色補色陽画を直接に作る方法である。1枚の色スクリーン陰画の前に赤、緑、青のフィルターをおいて焼き付け、これらをその補色に発色現象すると、3色分解陰画を経ないで3枚の3色補色陽画が得られる。

これらをさらに簡便にし、カラー写真画像を白黒写真と同じように簡単に撮れるようにするためには Schinzi (中崎注: 正しくは Schinzel. オーストリア特許 42,478 号) Luther (Phot. Rundschau, 1911, s. 1) Sforza (La photographie des couleurs, 1909, s. 23; 1910, s. 209) その他の人びとの手法に希望がもてる。

これらの手法は本質的に次のようである。すなわちフィルターを用いて次つぎと色分解しないで、これを一度にするのである。たとえば3原色に対して選択的に増感した臭化銀に画像の色を与える色素を結合させておく。この臭化銀は3層に分離するか3種の粒子状にしてある。そして適当な反応で色を露光、現像された場所かその逆像の位置に留まるようにする。

たとえば、それぞれシアン (blaugrün), マゼンタ (rotblau), 黄 (rotgrün) 色の色素を含む赤感光、緑感光、青感光の臭化銀乳剤を3層に塗る。赤色光に露光すると最上層の赤感光層だけが反応する。現像してから、たとえば重クロム酸カリウムなどと反応させると、その場所のゼラチンと色素が不溶性となり補色陰画ができる。残りの2層についても同じようにして対応する補色陰画ができる。これらを焼き付けると補色陽画が得られる。ただしこの手法は現在のところまだ成績を挙げてはいない。それは色素の拡散を防ぎ過剰の色素を除去するなど実行上の困難がある上に、さらに本質的な困難を抱えているからである。それは増感色素と補色関係にあ

る色素の色が濃くて、これが遮蔽フィルターとなって選択的増感を妨げるからである。反対に増感色素と補色でない同じ系統の色の色素を使用すると画像は黒ずんだ色となってしまう。

われわれの発色現象を使うとこの困難は避けられる。これはとくにカップラー（Kupplungskörper）と発色現象薬を分離した場合にそうである。増感したハロゲン化銀粒子をカップラーと一緒におくとこれは無色であるから遮蔽効果はない。カップラーは発色現象薬と反応して増感色素と補色関係にある色素を与える。もちろん、ここでは同じ発色現象薬で3種の補色色素を与えるようなカップラーを選ばねばならない。しかし発色現象薬とカップラーの種類は多いから、その選択には全く困難はない。拡散の問題も水に溶けないがアルカリ性現象液に溶けるカップラーを選ぶことによって解決できる。このとき色素は露光された場所だけに生成するから余分な色素を除く手間が省ける。

われわれの方法では減色法3色分解画像が容易に作れるので、天然色ムービーの応用に対しても大切である。この例として A. Hernandez-Mejia 法（中崎注：2層フィルム，1912年アメリカ特許 1,174,144号）への応用を挙げてみよう。この方法では2枚の2色分解陰画は（中崎注：2種のフィルターをとおして）撮影装置により2枚の増感フィルムの上に同時に撮られる。現象してから、これらの色分解陰画を両面に乳剤を塗ったフィルムの別べつの面に焼き付ける。セルロイドには黄色色素が塗ってあるから、この吸収によって裏からの光による焼き付けは防げる。ただ残念ながらどのようにして適当な補色陽画にするかの記載がない。この操作にこそ発色現象が大いに有効である。陽画フィルムの両面の乳剤に適当なカップラーを加えておくと、適当な発色現象薬を選ぶことにより、同時に別べつに色分解陽画ができ、こうして一度に2色分解画像が完成する。

以上に提案したアイデアの多くは、これを実現するのにさらに多くの時間と実験を必要とするのは確かである。それでも、この発色現象のアイデアがいろんな写真問題の解決にいかにも有効であるかはすぐに分かってもらえるであろう。

付録 3

「カラー写真製作の実際」

Verfahren zur Herstellung von Farbenphotographien

1911年6月14日ドイツ特許. 257,160号

Neue Photographische Gesellschaft

1913年3月4日アメリカ特許. 1,055,155号

Rudolf Fischer

露光したハロゲン化銀膜を適当な現像液に浸けると直接に着色画像を与える例はすでに知られている。このとき露光ハロゲン化銀は現像浴中に共存する物質を酸化して不溶性色素に変え自身は還元されて金属銀として沈澱するのである。それで、この種の現像のことを「発色現像」(farbige Entwicklung)を呼び、原因となる物質を「発色体」(Farbbildner)と呼ぶ。この特許では露光ハロゲン化銀の強い酸化力をカラー写真に利用する試みを述べる。これには各種の方法があり加色法、減色法画像を作ることができる。

1. 加色法。この目的の色スクリーンは次のように作る。ハロゲン化銀膜の上に3分の1だけ透明で残りの3分の2は不透明な線マスクを重ねて露光してから、これをインドキシル類のような青色色素を与える現像液の中に浸す。次に第2の線マスクを重ねて残りの3分の1を露光し、これをチオインドキシルのような赤色色素を与える現像液の中に浸す。最後に線マスクなしで全表面を露光して、未反応のハロゲン化銀を露光する。これをクロロインドキシルのような緑色色素を与える現像液につけて緑に着色する。第2、第3露光のとき銀粒子と色素粒子は未露光のハロゲン化銀を遮蔽する。またこの遮蔽は生成した色素の吸収からもある。こうしてできた3色画像から銀粒子をFarmer減力液(脱銀)などで除き、未露光のハロゲン化銀を定着液で溶かし去ると3色線スクリーンができ上がる。

2. 減色法。まずふつうのように3原色に対する3色分解陰画を使う。これらを、それぞれハロゲン化銀膜の上に載せて焼き付けてから、上記の発色現像薬で現像して(中崎注:3枚の補色陽画を作り)重ね合わせるとよい。

これら3枚の補色陽画はまた色スクリーン法で作った1枚の色スクリーン陰画から次のように直接に作ることができる。これにはフィルター(中崎注:3色)を掛けてパングロ乾板に焼き付けるか(中崎注:実験例にある)、フィルターなしで選択的に増感した乾板(中崎注:3種の)を使う。

露光した物は上の方法で発色現像して、これらの陽画を重ね合わすとよい。このときの選択的増感ハロゲン化銀乳剤を次のように利用すると操作は一遍で済む。まず青だけ、緑だけ、赤だけに感光する3つの乳剤を作る。そして、この乳剤の中に対応する発色体を加えておく。これらには増感色に対して補色の色素を与えるものを選ばねばならない。さてこの3つの乳剤を3層に重ねて塗る。ある層は青色光が当たると黄色になり、他の層では赤色や緑色光によりその補色の色素ができる。うまく色素を選ぶと白色光が当たるとほとんど真っ黒となり、光の当たらないところは色素ができないから定着すると透明となる。こうしてできた補色陰画を同じような膜に焼き付けると、正しい色彩と諧調の画像が得られる。上記の3種の乳剤を次つぎと重ねる代わりに、塗る前にたとえば鞣しておくで3種の混合物（ハロゲン化銀と発色体）の混じることが防げる。これはすでにカラー写真の理論で述べられている（Phot. Rundschau, 1911, s. 2）。未露光のハロゲン化銀および、色素と同時に生じる銀とは定着と脱銀で除く。以上の3層法を実施するに当たって緑と赤に増感したハロゲン化銀を青色光から遮蔽するために、黄色色素を接着剤で中間層に貼りつけておくのもよい。

さらに3層を直接に重ねる代わりに発色体が拡散するのを防ぐ目的で、無色の中間層を挿入するのもよいだろう。

実施例（抄訳）

青フィルター：ピロガロール現像

緑フィルター：0.5g Thioindoxylkarbonsäure, 5 ccm Aceton,
5g Pottasche, 100 ccm Wasser

赤フィルター：0.5g Indoxylkarbonsäure, 5 ccm Aceton,
2g Pottasche, 100ccm Wasser

付 録 4

「カラー写真像の製作について」

Verfahren zur Herstellung farbiger photographischer Bilder

1912年2月7日ドイツ特許. 253,335号

1914年6月30日アメリカ特許. 1,102,028号

Rudolf Fischer

写真ハロゲン化銀膜を現像すると、ふつうは主に銀粒子のみからなる黒

色像を与える。しかし中には現像により直接に着色画像が得られる例もある。たとえばピロガロール (Pyrogallol) 現像では黄褐色, インドキシール (Indoxyl) 現像では青色, チオインドキシール (Thioindoxyl) 現像では赤色画像を与える。他のふつうの現像薬でも適当な条件の下では (亜硫酸ナトリウムなどが存在しないとき) 多少とも着色した画像を与えるものである。しかし, この着色は淡くまたインジゴ化合物現像薬のように手に入れ難い物が多い。ところが, ここに簡単な手法で非常に濃く着色した画像を与える方法がある。すなわち現像薬からの酸化生成物だけを使わないで, この中に現像薬の酸化生成物とカップリング (Kupplung) して難溶性の着色物質を与える物質を加えておくのである。使用する現像薬とカップラー (Kupplungskörper) を適当に選ぶと次のような色素群が生成する。

p-アミノフェノール類 + フェノール類 = インドフェノール類

p-フェニレンジアミン類 + フェノール類 = インドアニリンまたはオキザミン類

p-フェニレンジアミン類 + アニリン類 = インダミン類

p-フェニレンジアミン類 + チオフェノール類 = インドチオフェノール類

$$\left[\begin{array}{l} \text{p-アミノフェノール類} \\ \text{p-フェニレンジアミン類} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{酸性メチレン基} \\ \text{化合物} \end{array} \right] = \text{アゾメチン類}$$

もっとも難溶性の色素は p-フェニレンジアミン類を現像薬にしてフェノール類または酸性 (中崎注: 活性) メチレン基化合物をカップラーとしたときに生成する。ここで p-フェニレンジアミン類は次のような側鎖, 母核に置換基をもつ同族体を含む。

例: p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, Amido-p-Phenylendiamin, Chlor-p-Phenylendiamin, Monoäthyl-p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-Phenylendiamin

さらにアミノ基のところを環状体にしてもよい。

例: p-Amino-phenylen-piperidin

フェノール類も次のような側鎖, 母核に置換基をもつ同族体を含む。

例: Phenol, Kresol, Naphtol, o-Amidophenol, Trichlornaphtol, Resor-

cinmethyl-äther, Naphtolsulfosäure

酸性メチレン化合物は脂肪族でも芳香族でもよい。

例：Acetessigester, Malonnitril, Chloracetophenon, Diketohydrinden,
Nitro-benzylcyanid, Thioindoxyl

またメチレン基に置換基があっても反応で脱離するのなら差し支えない。

例：Chloracetessigester, Thioindoxylcarbonsäure

ここの現像で発色する色素はそのロイコ化合物に還元できる。これは現像力をもっているのです、これで現像すると直接に着色画像が得られる。もちろん、この酸化生成物（中崎注：色素）が難溶性のときに限る。これには上記の色素類がもっとも成績がよい。これらの色素群のあるものは、すでにその現像力が知られている。たとえばジヒドロキシジフェニールアミン体の現像薬ピラミドール（Pyramidol）はインドフェノール類のロイコ体である。ただしこれは黒色画像のみを与えて、着色画像となる着色酸化生成物を与えない。この目的には亜硫酸ナトリウムなどを使ってはいけない。またロイコ体は直ぐに変質するから使いにくい。それに較べると上記の別べつ（中崎注：現像薬とカップラーとが）の方が便利である。両方は離して保存できるし、現像に際して混合すればよいのである。

発色現像薬は乳剤層または増感乳剤層の中に組み入れてもよい。このときはロイコ体方式でe分離方式でもよい。ふつうの減力液（Abschwächer）で銀を除けば着色画像が得られる。

実施例（抄訳）

1. 2g Trichlornaphtol, 20ccm Aceton; 2g p-Phenylendiamin, 30 g Soda, 1000ccm Wasser. Grünblaues Bild.
2. 2g Thymol, 20ccm Aceton; 2g p-Amidophenylpiperidinchlorhydrat, 40g Soda, 1000ccm Wasser. Blaues Bild.
3. 2g α -Naphtol, 20ccm Aceton; 2g Diäthyl-p-Phenylendiaminchlorhydrat, 30g Soda, 1000ccm Wasser. Blaues Bild.
4. 2g Thioindoxylcarbonsäure, 40ccm Aceton; 2g Monoäthyl-p-phenylendiaminchlorhydrat, 40g Potassche, 1000ccm Wasser. Rotes Bild.
5. 2g o-Nitrobenzylcyanid, 20ccm Aceton; 2g Dimethyl-p-phenyle-

- ndiaminchlorhydrat, 30g Soda, 1000ccm Wasser. Braunrotes Bild.
6. 2g Chloracetessigester, 20ccm Aceton; 2g Diäthyl-p-phenylendiamin, 40g Pottasche, 1000ccm Wasser. Gelbes Bild.
7. 2g p-Nitrobenzylcyanid, 20ccm Aceton; 1g p-Amidophenol, 40g Pottasche, 1000ccm Wasser. Braunes Bild.
8. 2g 4-Oxy-2-amido-4-diäthylamidodiphenylamin, 50g Pottasche, 1000ccm Wasser. Blaues Bild.
9. 2g 4-Dimethylamidophenyl- μ -cyanazomethinphenyl, 100g Pottasche, 1000ccm Wasser. Orangefarbenes Bild.

文 献 と 注

[文献「略号」と「番号」は(上)から引き続いて使用する]

- (88) 中崎「増感色素」p. 603.
- (89) 「3色写真史」p. 242.
- (90) Eder「Geschichte」p. 936.
- (91) *Compt. rend.*, **83**, 11 (1876)
- (92) *Compt. rend.*, **83**, 291 (1876)
- (93) Beaumont Newhall, *The History of Photography, from 1839 to the Present* (以下にNewhall「History」と略す) The Museum of Modern Art, New York, 1982, p. 268.
- (94) *Compt. rend.*, **88**, 119 (1879)
- (95) Eder「Geschichte」p. 944.
- (96) *Compt. rend.*, **88**, 379 (1879)
- (97) *Compt. rend.*, **92**, 1504 (1881)
- (98) 「3色写真史」p. 390.
- (99) Eder「Geschichte」p. 938.
- (100) 宮本「天然色写真」pp. 90, 141; 「3色写真史」p. 390.
- (101) 「ピサロ, シスレー, スーラ」(現代世界美術全集 第20巻) 集英社, 1982年10月.
- (102) 中崎昌雄「油脂化学者 M. E. シュヴルールー—その新印象派画家たちとカラー写真発想におよぼした影響」日本写真学会誌, **58**, 138 (1995)
- (103) この本は次に復刻されている。P. C. Bunnell & R. Sobieszek ed., *Sources of Modern Photography Ser.*, Ayer, New York, 1979.
- (104) J. W. Wall, *Phot. J.*, **35**, 170 (1895)
- (105) N. Gosling, *Nadar* (以下に「ナダール」と略す) Secker & Warburg, London, 1976, p. 22; Gernsheim「History」p. 453.

- (106) *Compt. rend.*, **106**, 1460 (1888)
- (107) 「ナダール」 p. 235.
- (108) 中崎「活動写真」 p. 811.
- (109) Douglas Collins, *The Story of Kodak*, (以下に「コダック物語」と略す) Harry N. Abrams Inc., New York, 1990, p. 117.
- (110) *Dictionnaire de Biographie Française*, **11**, 1295 (1967)
- (111) Du Hauron 「3色カラー写真」 p. 448.
- (112) 「3色写真史」 p. 106, 図版 18.
- (113) 「3色写真史」 p. 107, Du Hauron 「3色カラー写真」 p. 219.
- (114) 「3色写真史」 pp. 118, 119, 図版 29, 30.
- (115) 「3色写真史」 p. 111.
- (116) 「3色写真史」 p. 112, 図版 22.
- (117) 「3色写真史」 p. 114, 図版 24.
- (118) 「3色写真史」 p. 121, 図版 35.
- (119) 「3色写真史」 p. 120, 図版 32.
- (120) 「3色写真史」 p. 122, 図版 34; 宮本「天然色写真」 p. 49.
- (121) Eder 「Geschichte」 p. 952, 図版 336,337.
- (122) 鎌田弥寿治「写真製版術」(写真技術講座 第6巻) 共立出版, 昭和31年1月, p. 143.
- (123) 「3色写真史」 pp. 454-565; 宮本「天然色写真」 p. 55.
- (124) Great Britain Patent Office, *Patents for Inventions, Abridgment for Specifications, Class 198, Photography, Period 1839 through 1900*, Vol. 2, Arno Press Repr., New York, 1979, 1892年, p. 122.
- (125) Joly の名前はふつう「John」となっている。ここでは Gernsheim 「History」 p. 523 に拠った。
- (126) Great Britain Patent Office, *Patents for Inventions, Abridgment for Specifications, Class 198, Photography, Period 1839 through 1900*, Vol. 2, Arno Press Repr., New York, 1979, 1894年, p. 67.
- (127) これは次に収録されている。Robert Sobieszek ed., *Early Experiments with Direct Photography* (Sources of Modern Photography) Ayer Press, New York, 1979.
- (128) *Camera Work*, **22**, 14 (1908); Newhall 「History」 p. 272.
- (129) 次にも Steichen, Stieglitz の書簡が収録されている。エアロン・シャーフ編・著, 小沢訳「写真の歴史」PARCO 出版局, 1979, pp. 179-181; この本にはまた多くの「オートクローム」作品も収録されている。pp. 182-190.
- (130) C. E. K. Mees, *From Dry Plates to Ektachrome - A Story of Photographic Research* (以下に Mees 「回想録」と略す) Ziff-Davis Pub. Co., New York, 1961.

- (31) 「コダック物語」 p. 116.
- (32) 中崎「イーストマン・コダック」 p. 179.
- (33) 中崎「活動写真への道」 p. 811.
- (34) C. W. Ackerman, *George Eastman*, Houghton Mifflin, New York, 1930, p. 65.
- (35) 「3色写真史」 p. 175; 宮本「天然色写真」 p. 82.
- (36) Mees「回想録」 p. 210; 「3色写真史」 p. 409; 1916年アメリカ特許 1,196,080号; 「コダック物語」 p. 119; 「コダック物語」には2色カラー写真の図版がある。 pp. 118, 119.
- (37) 「コダック物語」 p. 184.
- (38) Mees「回想録」 p. 212.
- (39) Mees「回想録」 p. 212; 宮本「天然色写真」 p. 58, 図版 3.27.
- (40) 「コダック物語」 p. 185.
- (41) Mees「回想録」 p. 124.
- (42) 「コダック物語」 p. 142.
- (43) 「コダック物語」 p. 143.
- (44) たとえば Gernsheim「History」 p. 82 には1ページ分しかない。
- (45) 中崎昌雄「Talbot『カロタイプ』写真術発明をめぐって一写真『潜像』とその『現像』の発見」中京大学「教養論叢」第29巻, 第3号(通巻84号)(以下に中崎「カロタイプ」と略す) 587 (1988)
- (46) 中崎昌雄「だれが初めて没食子酸による『潜像』の『現像』を発見したのか? —J. B. Readeとその写真研究」中京大学「教養論叢」第30巻, 第2号(通巻87号)(以下に中崎「潜像の現像」と略す) 327 (1989)
- (47) 中崎昌雄「F. S. Archer『コロジオン法』発表(1851年)をめぐって—新しいガラス写真時代の始まり」中京大学「教養論叢」第30巻, 第1号(通巻86号)(以下に中崎「コロジオン法」と略す) 4 (1989)
- (48) 中崎「コロジオン法」 p. 21.
- (49) Eder「Geschichte」 p. 523.
- (50) *Brit. J. Phot.*, **9**, 425 (1862)
- (51) 中崎「写真感光材の進化」 p. 39; *Brit. J. Phot.*, **18**, 422 (1871)
- (52) *Phot. Mitt.*, **18**, 276 (1880)
- (53) Baier「写真史」 p. 328.
- (54) *Phot. Korr.*, **36**, 635 (1899); **37**, 185 (1900); *Phot. Mitt.*, **28**, 124, 286, 296 (1891)
- (55) *Brit. J. Phot.*, **56**, 627 (1909)
- (56) *Phot. Arch.*, **36**, 115 (1895); *Phot. Korr.*, **33**, 6 (1896)
- (57) *Phot. J.*, **36**, 245 (1896)
- (58) *Phot. Korr.*, **42**, 319 (1905); **43**, 242 (1906)
- (59) Eder「Geschichte」 p.664.

- (160) Homolka の伝記は次を見よ。Eder 「Geschichte」 p. 671; 肖像写真, p. 671; 図版 205.
- (161) 中崎「増感色素」 p. 622.
- (162) 桑田智「アドルフ・フォン・バイヤー」広川書店, 昭和 30 年 11 月, p. 135.
- (163) Eder 「Geschichte」 p. 661.
- (164) *Phot. Korr.*, **44**, 55 (1907); *Brit. J. Phot.*, **54**, 136 (1907)
- (165) *Phot. Korr.*, **44**, 115 (1907); *Brit. J. Phot.*, **54**, 216 (1907)
- (166) A. A. Morton, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, McGraw-Hill, Inc., New York, p. 132.
- (167) *Phot. Korr.*, **51**, 256, 471 (1914)
- (168) *Phot. Korr.*, **53**, 201 (1916)
- (169) J.S.Friedman, *History of Color Photography* (以下に Friedman 「カラー写真史」と略す) Focal Press, London, 1968, p. 354.
- (170) *Neue Deutsche Biographie*, **5**, p. 204; *Angew. Chem.*, **63**, 180 (1951)
- (171) *Phot. Korr.*, **51**, 18, 208 (1914)
- (172) たとえば M. Andresen (1900 年ドイツ特許 116,177 号) は重クロム酸カリウム紙に陰画を焼き付けた物を p-フェニレンジアミンで発色させている。Friedman 「カラー写真史」 p. 356.
- (173) *Chem. Ber.*, **32**, 2341 (1899); **33**, 959 (1900)
- (174) Howard Farmer, *Phot. News*, **27**, 134 (1883)
- (175) 1912 年アメリカ特許, 1,174,144 号; 「3 色写真史」 pp. 321, 640.
- (176) 1908 年オーストリア特許, 42,478 号; *Brit. J. Phot.*, **52**, 608 (1905)
- (177) *Phot. Rund.*, **25**, 1 (1911); *Brit. J. Phot.*, **58** (1911) *Col. Phot. Supp.*, **5**, 17.
- (178) *La photographie en couleurs*, **4**, 23 (1909); *Brit. J. Phot.*, **56** (1909) *Col. Phot. Supp.*, **3**, 64.
- (179) G. Koshofer, *Brit. J. Phot.*, **113**, 824 (1966)
- (180) G. Koshofer, *Brit. J. Phot.*, **113**, 644 (1966) Fischer の肖像写真は次にある。
Brit. J. Phot., **113**, 606 (1966)
- (181) K. Schinzel, *Brit. J. Phot.*, **52**, 608 (1905); R. Neuhauss, *Phot. Rund.*, **19**, 239 (1905); 「3 色写真史」 pp. 432-35. Schinzel は写真史家 鎌田弥寿治のウイーン留学時代の友人であったと言う。鎌田弥寿治「写真発達史」共立出版、昭和 31 年 4 月, p. 219; 鎌田弥寿治「写真製版技術小史」共立出版、昭和 46 年 4 月, p. 177.
- (182) F. Sforza, *Brit. J. Phot.*, **56** (1909) *Col. Phot. Supp.*, **3**, 64.
- (183) R. Luther, *Brit. J. Phot.*, **58** (1911) *Col. Phot. Supp.*, **5**, 17.
- (184) *Brit. J. Phot.*, **68**, 96 (1921); イギリス特許 (1920 年 133,034 号) アメリカ特許 (1924 年 1,517,049 号)
- (185) G. Koshofer, *Brit. J. Phot.*, **113**, 920 (1966); Haist 「カラー写真」 p. 450;

- Friedman 「カラー写真史」 p. 405.
- (186) 「コダック物語」 p. 213.
- (187) Haist 「カラー写真」 p. 512 には「Man & God」組が申請した多くの特許が挙げられている。1924-35年6件, 1936-42年9件。これらの中で調節浸透法関係のはイギリス特許 (1932年, 376,794; 376,795; 376,838号), アメリカ特許 (1934年, 1,954,452号) である。
- (188) E. R. Davis, *Phot. J.*, **76**, 248 (1936); C. E. K. Mees, *Camera Craft*, **42**, 237 (1935)
- (189) 菊池, 西村, 福島, 藤沢編「科学写真便覧(中)」丸善, 昭和34年12月 p. 276 ; Friedman 「カラー写真史」 p. 177.
- (190) 「コダック物語」 p. 211 ; J. Wechsberg, *New Yorker*, Nov. 10, 1956, p. 61.
- (191) Haist 「カラー写真」 p. 446.
- (192) この方式は次のようにいろんな名前では呼ばれている。「selective reexposure」 「differential reversal」 「selective reversal」
- (193) 菊池, 西村, 福島, 藤沢編「科学写真便覧(中)」丸善, 昭和34年12月 p. 281.
- (194) *Am. Phot.*, **36**, 8 (1942); *Phot. J.*, **82**, 300 (1942)
- (195) *Phot. Sci. Eng.*, **21**, 293 (1977)
- (196) C. E. K. Mees, *Endeavor*, **7**, 131 (1948); J. S. Friedman, *Am. Phot.*, **36**, 40 (1942)
- (197) Haist 「カラー写真」 p. 448.
- (198) *Brit. J. Phot.*, **113**, 562, 606, 644, 738, 824, 920 (1966). この総報の年表は次にある。G. Koshofer & K. Hübner, *Brit. J. Phot.*, **112**, 780 (1965)