Georg Sjöstedt

LJUSKÄNSLIGA SKIKTETS IDÉHISTORIA

Laborator Georg Sjöstedt har sammanställt några viktiga data i fotografiteknikens utveckling framförallt ur kemisk synpunkt.

Fotografien är konsten att avbilda föremål med ljusets hjälp, och dess förutsättning är kunskapen om ljusets växelverkan med materien. Denna växelverkan torde ha varit känd sedan äldsta tider. Solbrännan är ett exempel, ett annat är ljusets betydelse för de gröna växterna. Aristoteles iakttog redan 300 år före Kristus, att växterna bli gröna under ljusets påverkan. Vitruvius, som levde under första århundradet före vår tideräkning, omtalar, att den omtyckta cinnoberfärgen förstördes under inverkan av solljuset, så att därmed målade väggar blevo brunfläckiga.

Vår tidigaste kunskap om *silversalternas* ljusreaktioner, vilka sedermera spelat den fotografiskt viktigaste rollen, är torftig. De alkemister, som sysslade med silvernitrat — lapis infernalis — torde väl knappast ha undgått att observera, att huden svärtas av silvernitrat. Djabir ibn Haijan (Geber) berättar på 800-talet, att silvernitrat svartnade i luften, och Georgius Fabricius omtalar 1565, att också silverklorid mörknar under atmosfärens inverkan. Han hade likväl ej fullständigt gjort klart för sig ljusets betydelse vid dessa förändringar. Den tyske advokaten W. Homberg visade visserligen 1694, att silvernitrat svartnar i *ljus,* och en fransk professor, Hellot, använde senare silvernitrat som bläck vid hemlig skrift, vilken framkallades genom att belysas, men först 1727 klarlades förloppet vid silvernitratets mörknande. Det var den tyske läkaren Johann Heinrich Schulze, som närmare lyckades förklara fenomenet. I syfte att framställa »Balduins fosfor» löste han upp kalk i salpetersyra och använde därunder med silvernitrat försatt syra. Han fann under detta arbete, att kalkgröten blev purpurfärgad på den sida, som var vänd mot fönstret, där han arbetade. Han skar också ut schabloner av papper, som placerades i ljusets väg, och kunde därvid inkopiera figurer i den helvita massan. I mörker eller vid uppvärmning skedde ingenting, ej heller om ren syra användes. Mera systematiskt arbetade vår geniale landsman, apotekaren Carl Wilhelm Scheele. Hans undersökningar av klorsilver 1777 visade, att det blå ljuset var fotokemiskt effektivare än rött och orangefärgat ljus. Han fann, att klor frigjordes vid belysningen, och att färgen utgjordes av silverpartiklar. Han löste upp klorsilvret i ammoniak, vari silverpartiklarna äro olösliga och hade därigenom uppfunnit ett fixermedel. Betydelsen av denna sista upptäckt synes emellertid ha blivit förbisedd. Det är intressant att i detta sammanhang nämna, att de ultravioletta strålarna upp-

Scheele.

täcktes 1801 av J. W. Ritter just genom sin förmåga att svärta klorsilver.

Idén att använda dessa ljusreaktioner vid avsiktlig avbildning av föremål tog fast form och utvecklades först hos Thomas Wedgwood, son till den kände engelske keramikern J. Wedgwood. Thomas Wedgwood etablerade samarbete med den berömde engelske kemisten Humphrey Davy. Vid den förres tidiga bortgång 1802 publicerade Davy en avhandling, som redogjorde för deras gemensamma rön. De impregnerade papper och liknande med silvernitrat och klorsilver, som f. ö. befanns vara känsligare för ljus än silvernitrat, och kopierade silhuetter av växtblad, insektsvingar, spetsar etc. Ljuskänsligheten var emellertid alltför ringa för direkt fotografering med kameran, vars konstruktion var känd sedan medeltiden om än i primitiv form.

Men intresset var väckt, och uppgiften att åstadkomma bilder på detta nya sätt fascinerade både lekmän och lärde. Det är särskilt två män, som förstodo föra utvecklingen framåt, nämligen den franske prästen, officeren m. m. Joseph Nicéphore Niépce och dekorationsmålaren fransmannen Jacques Mande Daguerre. Niépce observerade, att syrisk asfalt — »judebeck» — i en lösning av lavendelolja eller Dippels olja (ett torrdestillat av ben, brosk etc.) blev olöslig, när den exponerades i ljuset. Han göt en sådan lösning på en polerad metallplatta, och när lösningsmedlet avdunstat, exponerade han en teckning och löste bort de oexponerade partierna med oljan. Han kunde sedan etsa de blottlagda partierna av metallen och erhöll därvid en beständig bild på metallplattan. Om fördjupningarna fylldes med färg, kunde han lätt göra ett eller flera avtryck på papper. Han kunde också ta fotografier i vanlig mening med kamera, och ett antal sådana utställdes i England 1826. Känsligheten var rätt obetydlig, och exponeringstider upp till 6 à 8 timmar i solljus krävdes. Niépce.

Niépces upptäckt bildar grundvalen för utvecklingen av viktiga kopieringsförfaranden och särskilt en gren av den fotografiska avbildningskonsten, de fotokemiska reproduktionsförfarandena, d.v.s. konsten att framställa klichéer för tryck. En engelsman Mungo Ponton iakttog längre fram, 1839, att kromföreningar ändrade färg vid exponering i ljus. Senare funno Fox-Talbot (1852) och A. Poitevin (1855) m. fl., att många ämnen t. ex. stärkelse, albumin, gummi arabicum, gelatin, fisklim och flera hartser såsom shellack och kolofonium bli olösliga efter belysning, om de försättas med ammoniumbi-

kromat. Här är det egentligen bikromatet, som reduceras av ljuset och ger upphov till svårlösliga komplexföreningar med närvarande kolloid. Icke belyst kolloid kan tvättas bort med varmt vatten eller lämpligt lösningsmedel, så att en reliefbild, liknande asfaltreliefen, erhålles.

Herschel.

Även järnsalternas ljuskänslighet vid närvaro av organiska, lätt oxiderbara substanser, t. ex. organiska syror, gelatin och papper (cellulosa), upptäckt av John Herschel 1842, har sedermera kommit till praktisk användning för framställning av ritningskopior (blåkopior). Järnsalterna utträngdes längre fram helt eller delvis av organiska ljuskänsliga ämnen. Peter Griess upptäckte 1858 diazoniumföreningarna, vilka äro betydelsefulla mellanled vid tillverkning av syntetiska färgämnen, de s. k. azofärgämnena, och West påvisade 1885 deras ljuskänslighet. Feer (1889) och Green, Cross och Bevan (1890) gjorde betydelsefulla insatser för deras fotografiska utnyttjande. Praktiskt genomfördes idén av firman Kalle i Tyskland, som använde t. ex. 1,2-diamino-oxi-naftalinsulfonsyra, ett stabilt inre salt, vilket löstes i varm gelatinlösning. Till en sådan lösning fogades en lämplig »kopplare» och en organisk syra för att bromsa reaktionen mellan »kopplaren» och diazoniumsaltet, och blandningen göts på papper. Efter exponeringen, som förstör diazoföreningen på de belysta partierna, kan reaktionen sättas i gång enbart med ammoniakångor (Ozalid, 1923). Firman van der Grinten införde den »halvvåta» metoden att genomföra kopplingen och framkalla bilden. Samtliga dessa förfaranden kännetecknas av relativt låg känslighet, men de utgöra likväl betydelsefulla avsnitt i utvecklingen av de fotografiska kopieringsförfarandena.

Daguerre.

Men låt oss återknyta till Niépce och asfaltmetoden och strävandena att direkt fotografera med kamera. Niépce och Daguerre lierade sig med varandra. Initiativet kom från Daguerre, vars stora intresse var att kunna föreviga de vackra bilder han iakttog på mattskivan i sin kamera. 1829 förbundo sig de båda herrarna i ett kontrakt att samarbeta på fulländandet av Niépces upptäckt, och målet var givetvis att *höja ljuskänsligheten,* vilket var en nödvändig förutsättning för avbildning med kameran. Man övergick småningom till jodsilver, som framställdes på så sätt, att polerade silverplåtar utsattes för jodångor. Niépce hade tidigare sysslat härmed men blivit tveksam, emedan bilderna utföllo negativa, d.v.s. med omkastade ljusvalörer. Niépce avled 1833, innan något egentligt resultat nåtts, och sonen

Isidore Niépce ingick i bolaget. Arbetet fortsatte men den eftertraktade känslighetsökningen var svår att uppnå. Daguerre var betänkt på att uppge hela problemet som olösligt. Av någon orsak måste han vid ett tillfälle — det var år 1837 — avbryta fotograferingen efter endast några minuters exponering, som ej hunnit ge några som helst bildspår. Plåten lade han i ett kemikalieskåp för att vid tillfälle polera om den. Döm om hans förvåning, när han en tid efteråt tog fram plåten och fann en fullt tydlig bild på den. Försöket upprepades med samma resultat.

Daguerre förstod, att lösningen på mysteriet måste sökas i skåpet med dess innehåll av kemikalier. Han plockade ut den ena burken efter den andra och det visade sig nu, att kvicksilver, som fanns på en av hyllorna, var orsaken till att bilden framträdde. Kvicksilverångorna hade kondenserats på den »latenta» silverbilden och verkat som »framkallare», ett utmärkt exempel på Langmuirs teori om adsorption ur gasfasen. Det var alltså en ren slump, som ledde Daguerre till kunskapen, att ljuset blott behöver prestera en del av arbetet, medan resten kunde utföras med lämpliga kemiska medel, framkallare. Den fotografiska känsligheten var nu tillräcklig för att metoden skulle kunna kommersiellt utnyttjas. Också ett annat hinder lyckades Daguerre övervinna, nämligen att avlägsna icke exponerat jodsilver. Denna »fixering» skedde med koncentrerad koksaltlösning, som bildar ett lösligt komplex med jodsilvret. 1839 publicerade han sin metod, daguerrotypien, som väckte ett enormt uppseende.

Ytterligare förbättringar kommo i rask följd. John Herschel, son till den berömde astronomen Herschel, föreslog användning av natriumtiosulfat som fixermedel, vilket han redan 1819 fann vara ett utmärkt lösningsmedel för silverhalogeniderna. Detta var en upptäckt av bestående värde. Den österrikiske matematikern Joseph Petzval beräknade och optikern Voigtländer, Wien, konstruerade 1840 ett objektiv, som var 16 gånger ljusstarkare än Daguerres. Dessutom lyckades engelsmannen John Frederick Goddard 1840 och något senare österrikaren Franz Kratochwila förbättra det ljuskänsliga skiktets känslighet något genom att använda en blandning av jod och bromångor vid framställningen.

Parallellt härmed följde utvecklingen de linjer, som skisserats av Wedgwood och Davy. I spetsen för denna utveckling finna William Henry Fox-Talbot, en rik engelsk privatlärd. År 1839, ett par månader före offentliggörandet av Daguerres arbete, började han publicera

Fox-Talbot.

sina undersökningar och år 1841 tog han patent på den s. k. kalotypprocessen. Han utgick från papper, impregnerat med jodsilver. Det exponerade skiktet framkallade han i en lösning av ett organiskt reduktionsmedel — gallussyra — och silvernitrat, en princip som numera kallas fysikalisk framkallning. Silverjonerna absorberas på den latenta bildens silvergroddar och utreduceras där av det organiska reduktionsmedlet. Dessa negativa bilder, där ljusa partier återgåvos mörkt och vice versa, kopierade han sedan på ett annat med klorsilver impregnerat papper, som framkallades på samma sätt. Vi möta här för första gången *negativ-* och *positivprocessen.* Benämningarna positiv och negativ föreslogos av S. Herschel i ett brev till Fox-Talbot. Daguerre kunde ej mångfaldiga sina bilder, men detta var möjligt enligt Fox-Talbots förfarande. Bilderna fixerades i koksaltlösning eller i det numera kända natriumtiosulfatet. I väsentliga drag liknar kalotypprocessen modern fotografisk arbetsgång.

Utomordentligt vackra resultat uppnåddes med Fox-Talbots metod. Mest kända äro fotografier utförda av den skotske målaren D. O. Hill (1892—1870) och kemisten Rob. Adamson (1821—1848). En stor svårighet som man ej lyckades övervinna, var papperets ringa transparens och korniga struktur.

Så god skärpa, som daguerrotypierna uppvisade, nådde man inte, förrän papperet kunde utbytas mot ett *kolloidskikt gjutet på transparent underlag.* Det var en kusin till Nicéphore Niépce, Niépce de St. Victor, som först visade vägen. År 1847 framställde han glasplåtar, begjutna med albumin (hönsäggvita) innehållande jodsalter, vilka sedan omsattes till det ljuskänsliga jodsilvret genom badning i silvernitratlösning. Någon större spridning fick dock ej detta förfarande, förrän upptäckten skedde, att albumin kunde utbytas mot den av Manyard 1848 upptäckta nitrocellulosan. Löses cellulosanitrat (kollodiumbomull) i en blandning av lika delar alkohol och eter, erhålles en viskös vätska, vari lämpliga jodsalter kunna lösas. Den stelnar rätt snabbt, om den gjutes på en glasplåt, beroende på att etern avdunstar. Om en sådan halvtorr hinna badas i en silvernitratlösning, reagerar jodsalterna på ytan med silvret, så att ett utomordentligt tunt, ljuskänsligt skikt uppstår. Skiktet exponeras, innan det ännu är torrt, och framkallas därpå omedelbart. Processen fick namnet *våtkollodiummetoden* och uppfanns av Frederick Scott-Archer 1851. På grund av utfällningens ringa tjocklek ger den bilder av utomordentlig skärpa, och metoden användes alltjämt av detta skäl inom reproduktionstek-

niken. Om skiktet får torka ut fullständigt, kan ej framkallningen tränga in, och detta sätter en gräns för metodens användbarhet och fabriksmässiga framställning. Försök med tillsats av »preservativ» såsom glycerin, socker, gelatin m. m. för porernas öppethållande hade ingen större framgång. Trots detta trängde kollodiumförfarandet ut alla andra metoder. Något principiellt nytt utöver det nyssnämnda albuminförfarandet innebär det ej.

Gaudin.

Den följande tidens strävanden inriktades framför allt på att komma ifrån det besvärliga badförfarandet. Det skulle innebära en väsentlig fördel, om man kunde gjuta den ljuskänsliga silverföreningen i en operation på det önskade underlaget. Den förste, som synes ha konciperat denna idé, var Gaudin, som 1853 framställde jodsilver i form av vad vi nu kalla en *emulsion.* Som binde- och dispersionsmedel valde han kollodium, vari alltså jodsilvret finfördelat utfälldes i form av mikroskopiska kristaller. Han framhöll emellertid, att också albumin och *gelatin* kunde användas på liknande sätt. Han bekräftade också en annan viktig upptäckt, nämligen att bromsilver var känsligare än jodsilver. Någon större utbredning fingo dessa emulsioner ej till en början. Vid sidan av kollodiumemulsionerna tålde de ej jämförelsen vad beträffar avbildningsskärpan. Emulsionerna innehöllo silvernitrat i överskott och fordrade fysikalisk framkallning

År 1868 publicerade W. H. Harrison en metod att framställa bromsilver-emulsioner i gelatin i närvaro av överskott av bromkalium. Han introducerade också som fundamental nyhet den *kemiska framkallningen* av den typ, vi numera använda. Den största framgången med denna sorts emulsioner hade dock den engelske läkaren R. L. Maddox (1871), som först lyckades framställa bromsilveremulsioner i form av *torrplåtar.* Han fällde ut silverbromid i gelatin med överskott av silvernitrat, avlägsnade överskottet av silverjoner med kungsvatten, göt den bildade emulsionen på glas och lät emulsionen torka.

Maddox.

Nu kommo upptäckterna slag i slag. J. King och J. Johnston funno — oberoende av varandra — (1874), att känsligheten kunde väsentligt stegras, om emulsionen tvättades, så att omsättningsprodukter och bromidöverskott avlägsnades. Emulsionen framställdes med överskott av bromkalium och kyldes till ett fast gelé. Detta skars i bitar, vilka tvättades i rinnande vatten. W. B. Bolton lyckades samma år höja känsligheten ytterligare genom att använda endast en liten del av gelatinet vid själva utfällningen och tillfoga resten senare, därige-

nom kunde han även i någon mån påverka kornstorleken, kornfördelningen och kontraståtergivningen hos den bildade emulsionen. Samma år fann Stas, att också en längre tids digerering i värme av emulsionen kom dess känslighet att växa. Engelsmannen Bennet utnyttjade Boltons och Stas' idéer och lyckades 1878 vidga känsligheten avsevärt genom »mogning» under flera timmar vid 35° C. temperatur. Van Monckhoven upptäckte 1879, att ammoniak påskyndade mogningen och känslighetstillväxten, och ammoniaks roll studerades ingående året därpå av den österrikiske forskaren Josef Maria Eder. Det fastställdes också, att en förnyad mogning efter tvättningen vid flera emulsionstyper kunde mångfaldiga känsligheten. Slutligen bör nämnas, att Abney (1879) konstaterade förbättring av känslighet och hållbarhet, om små mängder jodsilver inbyggdes i bromsilvrets kristallgitter.

Celluloid.

Ett viktigt framsteg var George Eastmans användning av celluloid som underlag för den fotografiska emulsionen (1884). Härigenom kunde billiga dagsljusförpackningar (rullfilm) lämpliga för amatörbruk framställas (1891), och härigenom samt genom upptäckter av Thomas Edison, Louis Lumière m. fl. möjliggjordes också den kinematografiska filmen.

Samtidigt med de emulsionstekniska framstegen försiggick också en utveckling på kamerafronten och inom mörkrumsbehandlingen av det fotografiska materialet. Pyrogallol och hydrokinon användes redan av Abney. Eder och Toth funno 1880, att pyrokatekin var användbar som framkallare, och 1889 patenterade M. Andresen vid Agfa användningen av parafenylendiamin. Sen dess har över hundratalet framkallare upptäckts. Berkeley fann 1882 betydelsen av natriumsulfit som tillsats till framkallningslösningen som skydd mot dess förstöring genom oxidation, och sulfitet är numera en viktig beståndsdel i de flesta framkallare.

Låt oss dröja några ögonblick vid sulfitets kemiska roll vid framkallningen. När bromsilvret reduceras till silver, bildas samtidigt oxidationsprodukter av framkallningsämnet. Dessa kinoner och kinoniminer äro kända från läderindustrien för sin garvande egenskap. Härdat och ohärdat gelatin har olika förmåga att ta till sig färger och detta har gett upphov till trycktekniska förfaranden. Det ohärdade gelatinet kan också lösas bort med varmt vatten, varigenom en gelatinrelief uppkommer, som kan infärgas, sedan silvret lösts bort. Ett flertal färgfotografiska förfaranden bygga på dessa reliefbilder. Finns nu

sulfit närvarande i tillräcklig mängd, sker ingen nämnvärd härdning, men sulfitet reagerar med framkallarens oxidationsprodukter, så att sulfonat bildas, och framkallarens reducerande egenskaper i någon mån regenereras. Det fyrvärda svavlet i sulfitet övergår i sexvärt svavel i sulfonatet.

Det finns också andra substanser, som reagera på samma sätt som sulfitet, t. ex. aromatiska aminer och fenoler eller ämnen, som innehålla den reaktionsbenägna metingruppen, t. ex. pyrazolon och dess derivat eller acetättikester och dess derivat. De resulterande ämnena äro färgämnen, och framkallare med dylika tillsatser kallas färgframkallare, emedan färgen uppkommer samtidigt med silverbilden, som lätt kan kemiskt avlägsnas. Den, som först med framgång angrep färgframkallningens problem, var Homolka. Han studerade 1907 den framkallade bildens oxiderande förmåga på indoxyl och tioindoxyl, vilka ge den blå indigofärgen och den röda färgen hos tioindigo. Det epokgörande förarbetet utfördes emellertid av den tyske kemisten Rudolf Fischer, som 1914 tillsammans med Siegrist publicerade färgframkallningens principer och riktlinjer för dess praktiska genomförande enligt den subtraktiva trefärgningsprincipen. Den moderna *färgfilmen* introducerades 20 år senare (1935) av Kodak och nästan samtidigt av Agfa.

Homolka.

Redan Scheele observerade, som tidigare nämnts, att silverhalogenerna uteslutande voro känsliga för det kortvågiga ljuset. Denna färgblindhet kunde den tyske professorn H. W. Vogel (1873) också genom tillskyndan av slumpen till en del avhjälpa genom att tillfoga vissa orangefärgämnen med förmåga att absorberas av bromsilverkornen och utöka det spektrala känslighetsområdet. Så tillkommo de ortokromatiska emulsionerna, känsliga även för grönt och gult ljus. Några år senare fann Higgs, att tillsats av lämpliga, blå färgämnen gjorde emulsionen känslig även för rött ljus. Eder och Valenta undersökte systematiskt en del släktingar till eosin och upptäckte därunder den värdefulla sensibilisatorn erytrosin. Efter år 1900 fann E. König och hans medarbetare vid Höchst färgfabriker i Tyskland en serie nya färgämnen, som gjorde emulsionen känslig för samtliga färger i det synliga spektret. Sådana emulsioner kallades *pankromatiska.* Sedan dess har genom systematiskt sökande ett stort antal färgämnen upptäckts, så att känsligheten har kunnat utsträckas till att omfatta även *ultraröda* spektret långt utanför det synliga området.

De sista 30 åren ha präglats av febril verksamhet inom alla grenar

av det emulsionstekniska och fotografiska området. I Eders »Ausführliches Handbuch der Photographie», 1903, lämnas en mångfald av upplysningar om emulsionstillverkningens principer, men sedan den utkom, har mycket litet publicerats. Den sista upplagan av nämnda verk, som utkom 1930 (bearbetad av Wentzel), innehåller i stort sett ingenting nytt utöver vad som meddelades i 1903 års upplaga. Detta sammanhänger med tillverkningens natur och med kommersiella hänsyn och ingenting är så lämpat att bli en exklusiv och hemlig konst som fotografisk emulsionstillverkning. De stora företagen ha offrat betydande summor på forskning. Man har vänt sig »inåt» och direkt eller indirekt studerat det enskilda kornet och dess kolloidkemiska beteende, dess hemlighetsfulla yta, dess struktur och dess miljö, och speciellt den roll gelatinet spelar. Till hjälp har man haft den moderna fysikens och kemiens utveckling och resurser.

Källor.

Eder, J. M.: Ausführliches Handbuch der Photographie I:1, Geschichte der Photographie. Halle 1905; engelsk översättning med kommentarer av E. Epstean: History of Photography, New York 1945.

— Ausführliches Handbuch der Photographie III:1, Die Fabrikation der phot. Platten, Filme u. Papire u. ihre maschinelle Verarbeitung (bearbetad av F. Wentzel), Halle 1930.

Neblette, C. B.: Photography, Its Principles and Practice, New York 1946.

Jackson, E. W.: Who Invented Photography?, Chem. & Ind. 1945, 330—332.

Schmidt, M. P.: Diazotypiepapier und -Filme, Ergebnisse d. angew. phys. Chemie, bd 5, sid. 374—394, Leipzig 1938.

Bäckström, Helmer: Fotografisk handbok, Stockholm 1942.

Friedman, J. S.: History of Color Photography, Boston 1944.