

調査

天然色寫眞

菊池 眞一 (應化)

終戦後、米、英、ソ連の天然色映畫が数多く輸入されて、われわれの眼を楽しませてくれた。米國では天然色テレビジョンまでも實用化されようとしている今日、日本でも早く立派な天然色映畫が出来てほしいものである。ふつうの黑白寫眞にどのようにして色彩を入れるか、その原理、いくつかの方法、最近の進歩について紹介する。

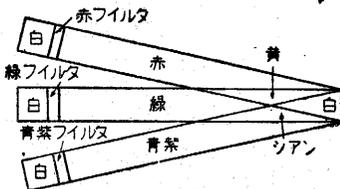
天然色寫眞の起原

ちかごろアメリカから来る天然色映畫が大變きれいでソ連の映畫もまた美しい。日本でも何とかして早く天然色映畫が作れないかと誰しも待ち遠しく考えていることだろう。そもそも天然色寫眞の構想は大變古いもので、寫眞の發明がダゲール Daguerre によつて公表された(1839年)數年後には、すでにその工夫がはじまつている。

これより先 1802年 トーマス・ヤング Thomas Young は、人間の眼が色彩に感じるのは眼が赤、緑、青紫の三原色に感じる神経を持つているからであるということ唱え、後に醫師ヘルムホルツ Helmholtz がこれを證明したので、ヤング・ヘルムホルツの色彩感覚の原理といわれる一原理があるが、これが天然色寫眞にも利用されている。

自然の景色を赤、緑、青紫の三色フィルタを以て分ける。この三色をヤングの三原色という。この中二つの光が重なると、赤と緑で黄、緑と青紫で青(印刷や天然色寫眞ではこの色をシアン Cyan という)、赤と青紫で赤紫(マゼンタ Magenta)の光に見える。これら黄、青、赤紫を二次的三原色、ブレスター Brewster の三原色という、三原色をスクリーンの上に重ね合わせると白色光になる。(第1圖および第5圖)

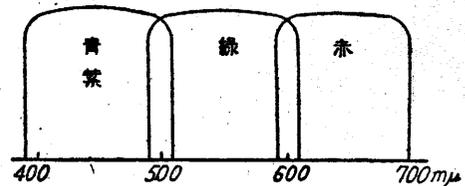
クラーク、マックスウェル Clerk Maxwell は 1856年頃、この原理(加色法 Additive Process)にもとづいて、赤フィルタ



第1圖

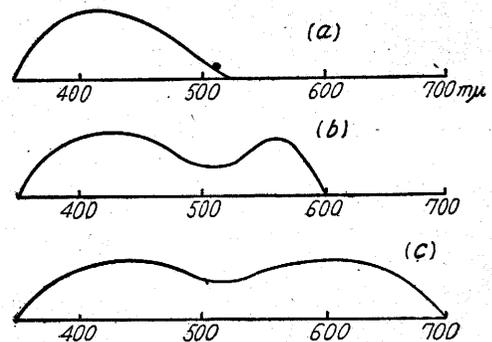
として第二鐵鹽水溶液にロダンアンモンを加えたものを用い、青紫フィルタは硫酸銅のアンモニア水溶液、緑は

鹽化第二銅の鹽酸溶液を用い、寫眞機の前に置いて撮影することを試みている。フィルタで分解撮影する時は、第2圖のごとく3つのフィルタが可視部を3分して分擔す



第2圖

るのが理想的であるが、これに應ずる寫眞材料の感度もまた可視光線の全域に亘つて等しくなければならない。しかるにマックスウェルの使用したフィルタは第2圖の條件に合わなかつたが、それにも増して致命的なことは、その頃の寫眞材料が第3圖(a)のように、紫外部から5200Å位迄しか感じなかつたので正しい色を出すことが



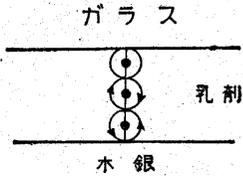
第3圖

できなかつたことである。1873年になつて Vogel が増感色素によつて長波長に感じるようにすることに成功して黄緑まで感じるオーソ (b) および可視部全域に亘るバ

ンクロ (c) フィルムができるに及んで、マックスウエルの理想が遂げられることになった。

リップマン法の原理

1810 年ゼーベック Seebeck が、鹽化銀を塗布した紙を幾分湿して一旦これを白光にあてて黒化した後、15 分位太陽スペクトルに曝らすと、スペクトルの紫色に曝らされた鹽化銀は赤褐色または紫褐色に變化し、青色光に曝された部分は綺麗な青色になり、緑に進むに従つて青色が次第に淡くなり、黄色の部の鹽化銀には變化が無いかまたは時として極めて僅に黄色になり、また赤色部および赤外部は相當綺麗なバラ色になることを見出した。1868 年、チェンカー Zenker は鹽化銀感光層中に定常波ができて、そのために色彩が現われるということを唱えた。これらを基礎として 1891 年フランスのリップマン教授 G. Lippmann が光の干渉を利用する天然色寫眞を案出した。本法は非常に粒子の細かい、そのために透明に近い鹽化銀乳劑を塗布した乾板を用いて、膜面を下にして水銀面に當てガラスの側から光を通す。(第 4 圖) これは水銀面で反射し光の波長の半分の膜の部分に干渉の



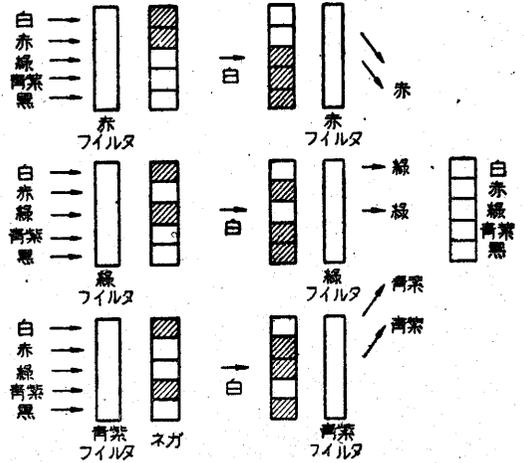
縞を生じる、この縞を通して光を反射して見ると、ここに縞をつくつた波長の光のみが見えることになる。この方法はフィルタも要らず光の波長も漸次變つて色々な色が出て理想的のように思われるが、非常に細かい粒子の乳劑を作らねばならないし、そういうものは感度が低い。點や、鹽化銀を含むゼラチン膜面の伸長收縮があると干渉縞を生じる位置が變つて色が異なる點などの難點があるために、ミュンヘンの科學博物館に標本になつてゐる程度で、實現されていないようである。

加色法天然色寫眞

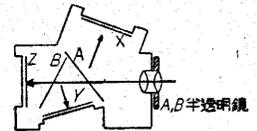
現實に利用された天然色寫眞の方法には、先に述べた加色法と次に述べる減色法の二つがある。

加色法は赤、緑、青紫の三つのフィルタで分解撮影して (第 5 圖)、現像して 3 つのネガを作り、これからポジをつくり、撮影した時と同じフィルタを組合せてスクリーン上に投影すると原色が再現されることにもとづいてゐる。三つの色光が重なり合ると白色光となり、完全にこれを缺くと黒く見える。

3 色のフィルタとパンクロ乾板を組合せて 3 回の撮影

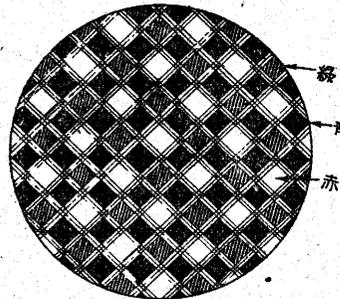


をするのは靜物の撮影にはよいが、動體を撮影することができないので、第 6 圖のような特殊の 1 回撮カメラ One shot camera を用いなければならぬ。同圖はベルンポール Bernpohl という型であつて、X, Y, Z に夫々青紫、緑、赤のフィルタと乾板の組合せを配置して、2 つの半透明鏡によつて、別に像を結ば



せる。この種カメラは重量が大きく、また 3 つの分解撮影に同一露出が與えられるだけに、フィルタとの組合せた 3 枚の乾板の感度が等しくまたコントラストも一致している必要がある。

加色法の一變形はデュコデュオーロン Ducos du Hauron が 1862 年に改案したスクリーンプレート Screen Plate 法であるが、この方法は 1900 年にできたフィンレー Finlay 法によつてひとまず完成された。同法はペンダロ乾板に第 7 圖のごとき微細な色のモザイクを持つ

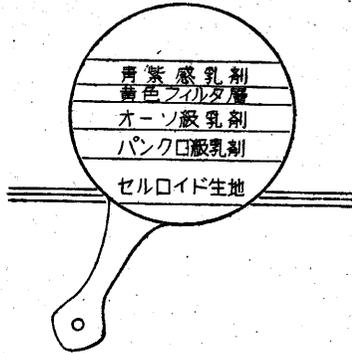


スクリーンをあてて露出する、現像したネガからポジを作り、前と同じスクリーンをびつたり合わせて透過光で見ると原色を再現する、スクリーンは澱粉の細かい粉に色をつけたものを用い、青紫は一邊 0.063 mm、緑と赤は各 0.085 mm の長さの方形よりなり、青紫 16 個につき緑及び赤が各 7 個の割合にちりばめてある。本法では特殊の寫眞機を用いる必要がない代り、スクリーンとポジを合わすのが難しく、また

透過光で見る爲に畫面が總體に暗い缺點がある。

現行の天然色寫眞

現在行われている天然色寫眞は大抵減色法 Subtractive Process によつている。Ducos du Hauron は 1859 年減色法の方も考案している。この方法の原理は、次の第 8 圖のごとく赤、緑、青紫に感じる乳劑を下から上にこの順に置き、これに光を受け、現像してネガをつくり、それからポジをつくり、これを三原色の餘色のシアンマゼンタ、黄に染める。これを透過しまたはこの三層で反射した色を見ると、三原色の一つだけを通つたものは勿論その色に見えるし、二色づつ重なつた色は次の如く見えるであろう。



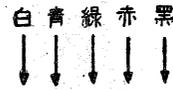
第 8 圖

黄マゼンタ→黄赤

マゼンタシアン→赤紫

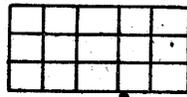
シアン黄→緑

さらに三色重なり合うと黒く見える。

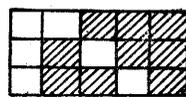


(a) 白黒現像

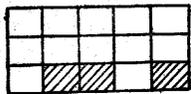
青紫感光
オーソ
パンクロ



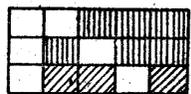
(b) 漂白



(c) 擴散露光
(d) シアン発色



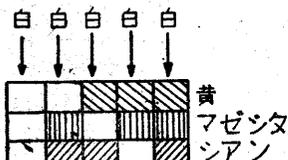
(e) 漂白



(f) 擴散露光
(g) マゼンタ発色



(h) 漂白



白 青 緑 赤 黒
(i) 擴散露光
(j) 黄発色
(k) 定着
(l) 脱銀

第 9 圖 コダクロームの構造

現在我々が見る天然色寫眞は減色法によつていることは同じでも、2つのタイプに大別できる。その1つはテクニカラー式 Technicolor で、アメリカ及びイギリステクニカラー社が獨占的につくつている。「若草物語」「赤い靴」などはこれに屬する。第 9 圖のごとき特殊のカメラで撮影するのであるが、半透明鏡を用いて一方は緑フィルタの後にパンクロフィルムを置き、他方は赤フィルタの後方青紫感フィルムを上にしてパンクロ、フィルムと兩者を重ねて置く。このようにして得た三原色フィルムから3枚のポジをつくり、それぞれ餘色のマゼンタ、シアン、黄に染め、その色ゼラチン膜をセルロイドまたはアセチルベースの上に轉寫するのであつて、原理は三色版の印刷すつくりである。

これに對して三層乳劑法は他の大部分の方法を含み、Kodachrom, Kodacolor, Ektachrom (以上米國), Agfacolor (ドイツ 其後ソ連が繼承した), Fujicolor, Sakura color (日本) など皆これに屬する。ソ連の「石の花」, 「シベリア物語」などその代表的なものである。日本でも大映が昭和 22 年「キャバレーの花籠」という劇映畫を富士カラーでつくり、京都大學天文學教室が昭和 23 年禮文島日食をさくらカラーで撮影している。Kodachrom の構造は第 9 圖のごとくである。これは普通のカメラや映畫の撮影機でも撮影できるのが便利である。露光後の操作は非常に複雑で、第 10 圖のごとく (a) 普通の現象, (b) 漂白, (c) 擴散露光, (d) シアン發色現像, (e) 漂白, (f) 擴散露光, (g) マゼンタ發色, (h) 漂白, (i) 露光, (j) 黄發色現像, (k) 完成, (l) 脱銀, という手續によつて原色を出す。簡単にこれを説明すると最初の主露光で潜像のできた所は漂白によつて銀畫像が銀イオンになると感度低下するから次の (c) 擴散露光では潜像ができない、そして最初に潜像の無かつた所に潜像ができるからポジになる。 (d) のシアン發色現像では3層共に (c) の露光で出来た潜像のある所でシアンに發色する。次に (e) の漂白で上二層のみ色と銀畫像を漂白し銀はまた鹽化銀に戻す。 (g) のマゼンタ發色後上の一層のみ漂白する事は前と同じ、 (l) の脱銀は色素中に銀畫が残っていると色が冴えないのでこれを除いて色素畫のみにする。かくして減色法の三原色がフィルム上の三層に出来て透過して見る天然色ポジフィルムが完成する。

以上の方法は發色現像において色が出る素カップラ Coupler を、發色現像の都度外から加えるから外式發色という。これに對し Agfa color Neu, Kodacolor などでは豫め三層に夫々の色を出すカップラを入れておく。

ので内式發色という。前記 Kodachrom の (d) の段階で一舉に全部の色が出るので、直ちに (k) に飛んでよく操作が非常に簡単な爲にアマチュアでも處置できるようになった。發色現像法による天然色寫眞は最も高級な技術であつて、一應の完成を見たけれども次のような點が今後解決を要する所である。

(1) 3 つの色の吸収が理想的でない、特に緑色が出にくい。これはシアンの吸収が青紫に寄り、黄色い色が長波長に寄り過ぎる爲であるから、現像薬およびカップラを選んで色の改良を計らねばならぬ。

(2) 内式發色では殊に 3 層の色が互に混つては困るので所謂色素の擴散防止法を講じる必要がある。

(3) 發色現像は非常に巧妙な方法ではあるが、それによつてできた色ははなはだ不安定である。殊にシアンが弱くて長い時間を置くと變色して赤味を帯びることがある。

(4) 3 層乳劑およびフィルタ層をセルロイド上に塗布するには各層を 6μ 位の薄さでひかねばならぬから、相當高度の技術を要する。

テクニカラーには以上の缺點がないから非常に鮮かな且堅牢な色彩を持つている、しかしテクニカラーにも亦發色法に見られぬ缺點がある、それはテクニカラーカメラが重くて振動し易いこと、三枚のネガとポジをつくつて高價につくことなどである。

三色分解フィルタおよび感光層の感色度

三色分解フィルタは理想的には第 2 圖のごとき可視部を三等分するものでなければならないが、現實のフィルタおよびこれと組合すべき寫眞材料は必ずしもそんなよい形を取らない。普通天然色寫眞や三色印刷の方面に使われるフィルタは次のごときものであるが、これらも以上の理想からはまだ相當離れた吸収を示すものである。

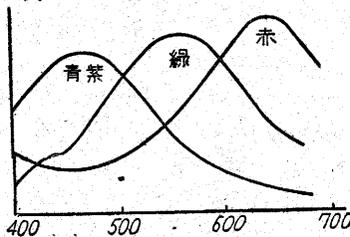
赤	Wratten 29 N
緑	同上 61 F
青	同上 35 A

安達直義氏の實驗によれば天然色寫眞の撮影に當つては、紫外線除去フィルタを掛けると色が大変綺麗になることが判つた。

三層乳劑法による天然色寫眞はフィルタを要しないがこの 3 色に對する感度分布も理想的のものは無くて、たとえば Ektachrom を例にとると第 10 圖のごとくである。

發色現像法

デエチルパラミンなどの特殊の現像液が潜像を持つ臭化銀を還元すると共に自身酸化さ



第 10 圖

れて、あらかじめ入れてある發色劑 (カップラ Coupler) と結合して色を出す發色現像法は、非常に巧妙な方法であるが、これは 1907 年 Homolka が發明したものである。彼は Indoxyl が潜像を觸媒として自身 Indigo になつて青い色を出すことを知つたが、このことが天然色寫眞に應用され實際化したのが Eastman Kodak の Kodachrom で、1935 年のことであつた。發色現像薬には次表の如きものがある。

第 1 表 發色現像薬

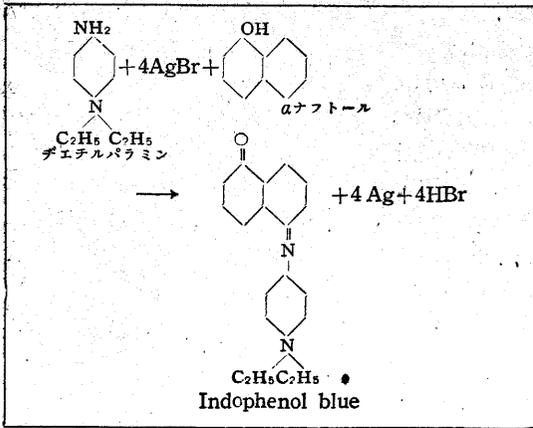
$H_2N-\langle \text{---} \rangle-N(C_2H_5)_2$	デエチルパラミン
$H_2N-\langle \text{---} \rangle-N(CH_3)_2$	デメチルパラミン
$H_2N-\langle \text{---} \rangle-N(C_2H_5)_2$ CH ₃	
$H_2N-\langle \text{---} \rangle-N(C_2H_5)_2$ Br	
$H_2N-\langle \text{---} \rangle-N(C_2H_5)_2$	
$H_2N-\langle \text{---} \rangle-N(C_2H_5OH)_2$	

次に發色劑としては次の第 2 表のごときものがある。

第 2 表 發色劑カップラの種類

シアン系. デエチルパラミンとの發色.	
Phenol	フオミドリ青 緑
O 又は p-cresol	シアン
1, 3, 5 Xylenol	緑シアン
α-naphthol	青
Di-chlor α-naphthol	シアン
マゼンタ系	
Pyrazolone 系化合物	1 phenyl-3 methyl-5 pyrazolone
Nitriles 系化合物	
Thioindoxyls	
p-Nitro benzyl cyanide	
黄系	
p-Nitro-aceto acetanilide	
Ethyl acetoacetate	
Acetoacet 2, 5-Dichloroanilide	

發色現像の化學式を示すと次式の如くであつてデエチルパラミン 1 分子によつて 4 分子の AgBr が還元されカップラに α-Naphthol を用いると Indophenol blue という青い色になる。黄、赤もカップラが違うだけでだいたい同じような反應である。



最近の天然色寫眞の傾向

天然色寫眞は未だ完成といえないので、どんどん新しい方法が案出されている。フランスでは一昨年 Roux Color というのができたというが詳細はわからない。昨年アメリカの Du Pont 社は合成樹脂のベースを用い、ゼラチンを用いずしてこのベースの中に感光層を入れる翻新的な天然色寫眞を賣出したということである。

三層感光乳劑法は色々難点があるので、これを避けようとする工夫は盛んになされているが、昨年 Hørnsby という人のイギリス特許はベースの両側に2層を塗布して別々に処理し、他の一層を別にそのいずれかの面に接して付けるという方法を提案している。また同氏は別にベースの上に2層の乳劑を塗布し、これにあらかじめ減色法の2つのカップラを入れて置き、これに一つは上から他は裏から夫々のネガを焼付け、次に上に第3のカップラを入れた第3の乳劑を塗り、これにそのネガを焼付け後に一度に發色現像するという方法を取っている。

アメリカでは天然色テレビジョンがそろそろ實際化しそうである。その時天然色映畫がこれと競争してどうなるだろうかと議論があるが、両方共に榮えるのでなからうかと思われる。筆者は最近 1947 年にソ連でつくられた「スポーツベレド」と 1948 年につくられた「シベリア物語」を見る機会を得たが、前者で不満足な色が後者で大變改良されていることを知り、またアメリカの天然色映畫が一作毎によくなっているのを見ても、各国内で天然色寫眞の研究が一日の休もなく行われていることが想像され、日本も是非早く美しい天然色映畫を實際化して欲しいと希うものである。(1950.3.1)

速報 27

酸素電極を單極とした熔融鑛滓電池の起電力測定

松下幸雄・森 一美 (冶金)

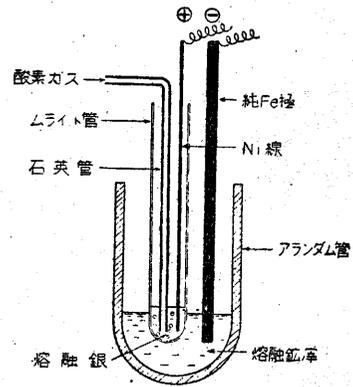
銀を溶かして、その中に酸素ガスを吹込んだものを酸素電極として使用する方法は、1916年に W. P. Treadwell が発表している。最近新扶桑金屬の大中氏が、熔融鑛滓の酸化力の變化を測定するのにこの酸素電極を用いている。鑛滓の酸化力を測定することは製鋼化學ではきわめて大切であるし、また地球化學では熔融珪酸鹽の酸化力を知ることは、鑛物の成因を知る上に極めて必要とされているが、これらの方法の確立したものは未だないのである。本研究では上記の酸素電極を用いて、鑛滓の酸化力の尺度を與えると考えられている FeO 成分の活量を、電気化學的に測定し、あわせてこの酸素電極の起電反應の機構を考えようとしたものである。

装置は第1圖に示す。ムライト管に銀を熔融し、その中に石英管によつて酸素を吹込み、導線としてニッケル線を用いたものが酸素極であり、また一方の單極はアランダム管中で熔融した鑛滓で、それに浸した純鐵と酸素極の間の起電力を真空管電圧計で測定する。常に酸素電極が⊕であり、鐵極が⊖になる。

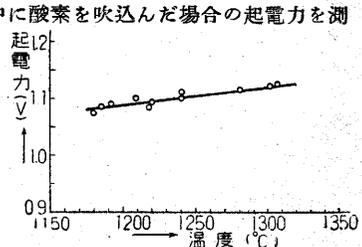
始めに Na₂O・2SiO₂ 66%, FeO 34% の鑛滓について、銀中に酸素を通さないで、ムライト管中の壓力を水流ポンプによつて變化させて、起電力の變化を測定

してみた。起電力は、壓力が減ると共に小さくなって行くことが分つた。このことは反應起電力に氣體が關與しており、酸素を吹込んだ場合は、この酸素が起電反應にあづかることを示すものである。

次に SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系に FeO を加えた鑛滓について、銀中に酸素を吹込んだ場合の起電力を測定した一例を第2圖に示す。鑛滓の成分は SiO₂-51.67%, CaO-23.79%, Al₂O₃-13.26%, FeO-11.28% である。このような測定



第1圖



第2圖

を FeO の濃度を變えて行い、一方純 FeO の場合の起電力を基準にとれば、FeO の活量が測定出来るものと考えているのである。(1950・8・7)