

БИБЛИОТЕКА

ФОТОЛЮБИТЕЛЯ



Фотографическая  
ХИМИЯ

• ИСКУССТВО •

*Выпуск 10*

К. И. МАРХИЛЕВИЧ, В. А. ЯШТОЛД-ГОВОРКО

# ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией  
канд. техн. наук Е. А. ИОФИСА

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
„ИСКУССТВО“  
Москва 1956

## АННОТАЦИЯ

Книга знакомит фотолюбителей с химическими веществами, используемыми в фотографии, а также с химической сущностью процессов, протекающих при экспонировании и обработке фотоматериалов. Рассчитана на широкие круги фотолюбителей.

Отзывы о книге и замечания просим направлять по адресу: Москва И-51, Цветной бульвар, 25, издательство «Искусство».

## ВВЕДЕНИЕ

Фотографическая химия изучает химические и физико-химические явления, происходящие при различных фотографических процессах: изготовлении фотографических эмульсий, экспонировании фотографического материала (при съемке и печати), его обработке — проявлении, фиксировании, промывке и пр., а также при хранении фотографических материалов и готовых фотографических изображений.

Светочувствительные слои фотографических материалов по своим свойствам и составу очень разнообразны. Кроме различных черно-белых, а также цветных материалов, получивших широкое распространение за последние годы и основанных на применении светочувствительных солей серебра, существует также много других материалов, в которых применяются соли железа, соли хромовой кислоты или органические вещества — диазосоединения. В последнее время разработаны и выпускаются в продажу материалы, позволяющие через 1 мин. после съемки получить готовое изображение.

При изготовлении фотографических эмульсий применяется много различных химических веществ, включая весьма сложные по своему строению. Развитие и огромные достижения в области эмульсионной техники тесно связаны с успехами органической химии (органического синтеза): получением оптических сенсibilизаторов, цветных компонентов, проявляющих веществ и многих других органических соединений для целей фотографии.

Процессы обработки экспонированных фотографических материалов многочисленны. К ним относятся: проявление, фиксирование, промывка, сушка, усиление, ослабление, виррирование, дубление, а также менее известные, как, например, стабилизация проявленных изображений, применяющаяся вместо фиксирования, латенсификация, или усиление скрытого изображения, и др. Рецептура растворов для процессов обработки чрезвычайно обширна.

Для фотолюбителя не все разделы фотографической химии представляют одинаковый интерес. Всего важнее и интереснее для него свойства веществ для обработки и процессы обработки. Именно этому разделу фотографической химии и посвящена эта книга.

Фотографическая химия в разделе обработки светочувствительных материалов представляет интерес для фотолюбителя в двух отношениях: практическом и теоретическом. В практическом отношении важно знать свойства веществ для обработки, правила обращения с ними, в частности при составлении фотографических растворов, и правильно использовать их. В теоретическом отношении для фотолюбителя полезно понимать сущность совершающихся при обработке химических и физико-химических процессов.

Книга рассчитана на читателя, имеющего знания по химии в объеме средней школы. Главы I, II, III, IV, V, VII написаны К. И. Мархилевичем, главы VI, VIII, IX, X, XI, XII — В. А. Яш-толд-Говорко.

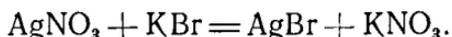
*А в т о р ы*

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФОТОГРАФИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

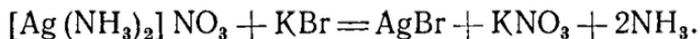
## Фотографическая эмульсия

Негативные фотографические материалы содержат в качестве светочувствительного вещества бромистое серебро, обыкновенно с небольшой примесью иодистого, позитивные материалы — бромистое и хлористое или только хлористое; иодистое серебро также может присутствовать в виде примеси.

Фотографическая бромосеребряная эмульсия получается посредством вливания в раствор желатины и бромистого калия раствора азотнокислого серебра. Химическая реакция, происходящая при этом, выражается уравнением<sup>1</sup>



При так называемом аммиачном способе изготовления эмульсии пользуются вместо раствора азотнокислого серебра раствором аммиаката серебра. Если к раствору азотнокислого серебра в воде прибавить раствор аммиака, то получается черный осадок окиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  в результате разложения первоначально образующегося гидрата окиси серебра ( $\text{AgOH}$ ). При дальнейшем прибавлении раствора аммиака осадок растворяется и получается аммиакат серебра. Формула этого вещества:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ . При взаимодействии с бромистым калием происходит такая реакция:



<sup>1</sup> Зная атомные веса серебра (107,9), азота (14), кислорода (16), калия (39,1) и брома (79,9), нетрудно вычислить, что на 169,9 части азотнокислого серебра надо взять 119 г бромистого калия; в результате реакции получится 187,8 части бромистого серебра, 101,1 части азотнокислого калия. Или приблизительно на 1 часть азотнокислого серебра надо взять 0,7 части бромистого калия.

В обоих рассмотренных случаях в результате реакции получается бромистое серебро.

Процесс смешивания растворов с образованием фотографической эмульсии называется э м у л ь с и ф и к а ц и е й. Желатина играет в нем важную роль: она препятствует осаждению частиц галоидного серебра — зерен (микрорекристаллов); они остаются взвешенными в желатиновом растворе и равномерно в нем распределены.

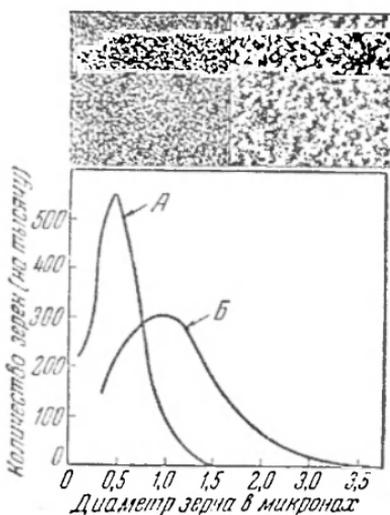


Рис. 1. Кривые распределения зерен по их размерам:

А — малочувствительная эмульсия, состоит из более мелких зерен, размер которых не превышает 1,5  $\mu$ ; Б — высокочувствительная эмульсия, размеры зерен колеблются в более широких пределах, до 3,5  $\mu$ . Наверху — микрофотографии проявленных эмульсионных зерен

за счет растворения более мелких. Изменяя продолжительность и условия первого созревания, можно получить эмульсию с определенным содержанием зерен различных размеров (рис. 1). От распределения зерен по размерам зависят фотографические свойства эмульсии — контраст, фотографическая ширина и другие.

После первого созревания эмульсию охлаждают — студеят, промывают и затем подвергают второму созреванию. В процессе второго созревания происходит повышение светочувствительности эмульсии. В этом процессе существенную роль играет желатина. Она всту-

После эмульсификации следует так называемое первое созревание. Оно заключается в выдерживании эмульсии при повышенной температуре. При первом созревании происходит процесс роста более крупных зерен

пает в реакцию с бромистым серебром, в результате чего на поверхности эмульсионных зерен образуются очень малые частицы металлического серебра. Эти серебряные зародыши являются центрами светочувствительности. Именно в этих местах происходит при экспонировании образование скрытого изображения, которое затем посредством проявления превращается в видимое фотографическое изображение.

После второго созревания эмульсию охлаждают и сохраняют до полива на подложку. Перед поливом эмульсию расплавляют и вводят в нее различные добавки. Из них очень важное значение имеют оптические сенсоры. Бромистое серебро само по себе чувствительно только к лучам синеволетовой области спектра, а также к ультрафиолетовым лучам. Оптические сенсоры расширяют область светочувствительности эмульсии в сторону длинноволновых излучений — зеленых, желтых, оранжевых, красных, а также инфракрасных лучей. В зависимости от природы используемого сенсора получают эмульсию с той или иной спектральной чувствительностью: ортохроматическую, панхроматическую, изопанхроматическую, инфрахроматическую и т. п.

В эмульсию вводятся дубители, для того чтобы сделать эмульсионный слой более прочным в отношении механических воздействий и повышения температуры растворов при обработке, а также стабилизаторы — для улучшения сохраняемости — и другие вещества.

После полива на подложку, на которую предварительно поливается очень тонкий желатиновый подслоя, материал подвергают сушке, в результате чего эмульсионный слой затвердевает.

---

Азотнокислое серебро представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде; оно легко реагирует с органическими веществами, выделяя металлическое серебро. При соприкосновении с азотнокислым серебром на коже рук остаются черные пятна металлического серебра. Загрязнение азотнокислого серебра частицами пыли, волокнами бумаги и тому подобным вызывает почернение этого вещества. Для ознакомления со светочувствительными солями серебра фотолюбителю полезно произвести ряд опытов. Для этого готовят

раствор азотнокислого серебра, а также растворы галоидных солей, например бромистого калия, хлористого натрия (поваренная соль), иодистого калия или натрия и раствор аммиака. Опыты проводятся с малыми количествами растворов, лучше всего в пробирках.

В четыре пробирки наливают раствор азотнокислого серебра. В одну из них прибавляют раствор хлористого натрия — получается б е л ы й осадок хлористого серебра. В другую пробирку прибавляют раствор бромистого калия — осаждается ж е л т о в а т о г о цвета бромистое серебро. В третьей пробирке иодистым калием осаждают ж е л т о е иодистое серебро. Все осадки имеют характерный «творожистый» вид.

От прибавления в четвертую пробирку небольшого количества аммиака получается черный осадок окиси серебра. При дальнейшем прибавлении аммиака осадок растворяется, при прибавлении раствора бромистого калия получается осадок бромистого серебра.

Все три соли — бромистое, хлористое, иодистое серебро — светочувствительны. На свету полученные осадки постепенно темнеют. Если пробирки с полученными веществами сразу поставить в темноту, то почернение не происходит.

### **Скрытое изображение, его образование и свойства**

Любой фотографический материал, состоящий из галоидного серебра, распределенного в желатиновом слое в виде микрокристаллов, темнеет под действием света. Происходит фотохимическая реакция, а именно реакция разложения галоидного серебра под действием света с образованием металлического серебра. Это свойство используется в процессах печати на некоторых фотографических бумагах, так называемых «дневных», или бумагах «с видимой печатью». Бумага помещается в копировальную рамку в контакте с эмульсионным слоем негатива, и рамка выставляется на прямой солнечный свет. Постепенно получается фотографическое изображение, сила которого контролируется визуально; когда оно достигает нужной интенсивности, его обрабатывают в фиксаже. В описанном случае х л о р и с т о е с е р е б р о под действием света разлагается с выделением металлического серебра. Обычный же способ получения фотографического изображения (на бромом-

серебряных эмульсиях) основан на том, что еще до появления видимого почернения в эмульсионном слое в результате действия света возникает скрытое изображение.

Для получения скрытого изображения при съемке пользуются высокочувствительными бромосеребряными пленками или пластинками.

В светочувствительном слое пленки, экспонированной (при достаточно сильном освещении) в течение даже ничтожного времени, например 0,01 сек., содержится скрытое изображение, невидимое для глаза (даже вооруженного микроскопом), но тем не менее уже достаточное для получения видимого фотографического изображения со всеми мельчайшими деталями объекта съемки. Скрытое изображение, для того чтобы сделаться видимым, должно быть проявлено.

Скрытое изображение получается также при печати на пластинках, пленках или фотографических бумагах с проявлением.

В чем же состоит сущность образования скрытого изображения?

Напомним, что микрокристалл бромистого серебра представляет собой не скопление отдельных молекул  $\text{AgBr}$ , но правильную кристаллическую решетку из чередующихся ионов серебра (катионов) (рис. 2), заряженных положительно, и ионов брома (анионов), заряженных отрицательно: каждый атом серебра отдал один электрон соседнему атому брома.

Фотохимический процесс, совершающийся в кристалле бромистого серебра, состоит в том, что один квант света (т. е. самое малое, неделимое количество лучистой энергии) срывает электрон с иона брома, в результате чего образуются свободный электрон и атом галоида. Свободный электрон движется в кристаллической решетке до тех пор, пока он не нейтрализует ион серебра, превратив его в атом серебра. В этой стадии процесса существенная роль принадлежит центрам светочувствительности.

Согласно современным научным представлениям, электроны, освобождающиеся под действием света, скапли-

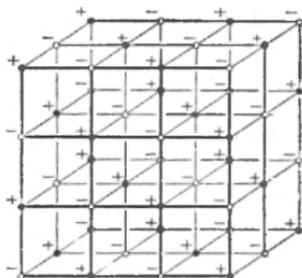


Рис. 2. Кристаллическая решетка бромистого серебра

Черные кружочки изображают ионы серебра, имеющие положительный заряд, светлые — ионы брома, имеющие отрицательный заряд

ваются у центра светочувствительности, сообщая ему больший или меньший отрицательный заряд. Далее, счита-

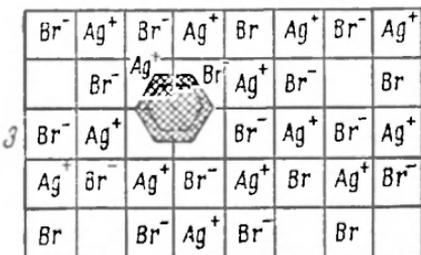
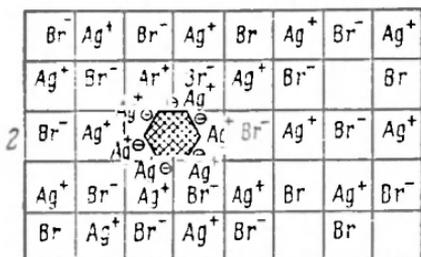
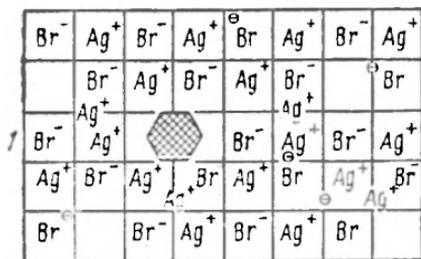


Рис. 3. Схема образования скрытого изображения:

1 — электроны оторваны под действием света от ионов брома; 2 — электроны сгруппировались у центра светочувствительности, они притянули движущиеся в кристаллической решетке ионы серебра; 3 — ионы серебра, взаимодействуя с электронами, превратились в атомы серебра. Последние осаждаются на центре светочувствительности и увеличивают его размеры. Центр светочувствительности превратился в центр скрытого изображения

тается, что в кристаллической решетке имеется некое весьма малое количество ионов серебра, которые находятся в движении. Когда такие ионы серебра попадают в зону притяжения отрицательно заряженного центра светочувствительности, они осаждаются на этом центре, превращаясь в атомы серебра. Размеры центра увеличиваются, и при достаточном увеличении центр светочувствительности становится центром проявления.

Сущность образования скрытого изображения поясняется на рис. 3.

Скрытое изображение обычно не может сохраняться очень долгое время, особенно неблагоприятно влияют повышенные влажность и температура. Однако в нормальных условиях — при температуре 18—20° и относительной влажности около 60% — скрытое изображение сохраняется удовлетворительно. Сохраняемость его не одинакова для различных материалов: у некоторых оно ослабляется очень

быстро. Исследования показали также, что у многих высокочувствительных негативных материалов в течение некоторого периода времени, довольно значительного, происходит усиление скрытого изображения.

Замечательный пример очень долгого сохранения скрытого изображения представляют экспонированные пленки полярной экспедиции Андре. В 1930 г. были обнаружены остатки этой экспедиции, пропавшей без вести тридцать три года тому назад. Несколько позже были найдены металлические коробки с фотографическими пленками, сильно попорченными водой. Были сделаны попытки проявить пленки, для чего от них отрезались маленькие куски, которые проявлялись в различных проявителях. После многочисленных попыток было установлено, что удовлетворительный результат получается при применении пирокатехинового проявителя без сульфита, с одной щелочью. (О бессульфитных проявителях см. стр. 64.) Проявленное серебряное изображение было очень слабым, но вместе с ним получалось так называемое «остаточное изображение», состоящее из продуктов окисления пирокатехина. Это остаточное изображение значительно усиливало изображение из серебра. Вследствие быстрого окисления бессульфитного проявителя приходилось в процессе проявления пленки заменять негодный проявитель свежесоставленным. С полученных негативов, которые все же оказались очень слабыми, делались для увеличения контраста диапозитивы, а с этих последних печатались негативы — дубликаты оригинальных негативов (контратипы). С полученных дубликатов во многих случаях удалось получить отпечатки хорошего качества.

Усиление скрытого изображения (этот процесс называется также «латенсификацией») можно осуществить различными способами: обработкой экспонированной пластинки парами ртути, купанием в растворах некоторых органических кислот, действием сернистого газа ( $\text{SO}_2$ ), а также действием света. Остановимся только на последнем способе.

Случайно (в 1939 г.) было установлено, что экспонированные пленки, подвергшиеся действию очень слабого света в течение продолжительного времени, дали после проявления большие почернения в слабоэкспонированных участках (тенях) по сравнению с пленками, экспонированными в тех же условиях, но не подвергшимися засветке слабым светом. В дальнейшем специально поставленные опыты подтвердили этот факт и явление латенсификации стало предметом многих исследований отечественных и зарубежных авторов.

Усиление скрытого изображения под действием света объясняется тем, что очень малые по размерам центры скрытого изображения, которые имеются, естественно, главным образом в слабоэкспонированных участках, «достраиваются», то есть увеличиваются в размерах и приобретают способность проявляться. Благодаря этому увеличивается плотность и улучшается проработка деталей в тенях.

Недостаток описанного способа состоит в том, что одновременно с ростом центров скрытого изображения образуются новые проявляемые центры от засветки, дающие вуаль, которая несколько ухудшает качество изображения. Кроме того, латенсифицированные пленки необходимо проявлять несколько дольше.

Тем не менее способ усиления скрытого изображения светом получил практическое применение — главным образом, в кинематографии при съемках в неблагоприятных условиях освещения и в тех случаях, когда для увеличения глубины резкости требуется сильное диафрагмирование. Способ позволяет также получать значительную экономию расходов на освещение при киносъемках в ателье.

Для получения хороших результатов требуется подобрать соответствующие условия засветки, можно пользоваться ослабленным светом неактиничного лабораторного освещения; время освещения от 15 до 60 минут. Получаемый эффект зависит также от свойств светочувствительного материала. Он сильнее выражен у менее чувствительных материалов.

Светочувствительность в описанном способе увеличивается в 2—3 раза.

В настоящее время методика усиления скрытого изображения посредством засветки для обычной фотографической практики у нас еще не разработана, и поэтому здесь не дается более точных практических рекомендаций.

Ослабление скрытого изображения можно осуществить посредством обработки экспонированной пластинки или пленки в растворе подходящего окислителя, например азотной кислоты, превращающего металлическое серебро в ту или иную соль серебра. Этот факт интересен тем, что он является доказательством, что скрытое изображение состоит из металлического серебра.

## Г л а в а II

### СВЕДЕНИЯ О РАСТВОРАХ

#### Способы выражения концентрации растворов. Растворимость

При обработке фотографических материалов пользуются водными растворами различных химических веществ; в процессах обработки в этих растворах происходят химические реакции. Необходимо поэтому вспомнить некоторые сведения о концентрации растворов, растворимости и о теории электролитической диссоциации, рассматривающей состояние веществ в растворах и объясняющей сущность происходящих в них реакций.

В химии принято выражать концентрацию раствора весом растворенного вещества в процентах по отношению к общему весу раствора. Например, согласно такому способу выражения концентрации, в 100 г 10%-ного раствора какого-либо вещества содержится 10 г этого вещества и 90 г воды (или иного растворителя). Иногда концентрация выражается в граммах по отношению к объему раствора (100 мл).

В фотографической рецептуре всегда указываются количества вещества в граммах, содержащегося в 1 л раствора (или в другом объеме).

Иногда концентрация выражается в молярной форме — числом грамм-молекул (молей) вещества в 1 л раствора. Так, например, при сравнительном изучении различных проявляющих веществ было бы неправильным сравнивать свойства растворов, в которых различные проявляющие вещества введены в равных весовых количествах. Правильно сравнивать растворы с одинаковой молярной концентрацией, потому что в этом случае в равных объемах растворов содержится одинаковое количество молекул.

Одномолярным, или просто молярным, называется раствор, в 1 л которого содержится 1 грамм-молекула растворенного вещества. Концентрация такого раствора обозна-

чается буквой *M*. Молярный раствор углекислого натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (мол. вес 106) содержит 106 г этого вещества в 1 л, полумолярный раствор 0,5 *M* содержит 53 г, децимолярный раствор 0,1 *M* — 10,6 г в 1 л. 0,3 *M* раствор серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (мол. вес 98) содержит в 1 л  $98 \cdot 0,3 = 29,4$  г кислоты. 1/20 *M* раствор гидрохинона  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  (мол. вес 110) содержит в 1 л 5,5 г гидрохинона.

Кроме молярной концентрации применяется еще *нормальная*, выражаемая числом грамм-эквивалентов вещества в 1 л. Обозначения: *n.*, 0,5 *n.*, 0,1 *n.*, и т. д. — соответствуют нормальному, полунормальному, децинормальному и так далее растворам.

Напомним, что грамм-эквивалент кислоты равен ее молекулярному весу, деленному на основность, т. е. на число атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться металлом. Нормальный раствор серной кислоты содержит в 1 л  $98 : 2 = 49$  г серной кислоты, децинормальный — 4,9 г. Для одноосновной кислоты, например азотной  $\text{HNO}_3$ , нормальный раствор будет содержать столько же, сколько и молярный, т. е. 63 г. Понятно, что если производить реакцию нейтрализации щелочи кислотами (серной и азотной), то один и тот же результат можно получить при равных объемах растворов: серной кислоты с содержанием 49 г/л и азотной с содержанием 63 г/л, т. е. в обоих случаях при нормальных растворах.

Подобным образом грамм-эквивалент основания находится делением веса грамм-молекулы на валентность металла. Пример: грамм-молекула гидрата окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  весит 74 г; децинормальный раствор содержит 3,7 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в 1 л.

В случае солей для нахождения грамм-эквивалента молекулярный вес делят на число атомов металла и на его валентность. Например, для сернокислого алюминия нормальная концентрация раствора равна:  $134 (\text{мол. вес } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) : 2 \cdot 3 = 22,6$  г/л.

Растворимость вещества определяется в весовых процентах, т. е. количеством вещества в 100 г насыщенного раствора. В фотографии она часто выражается количеством вещества, растворяющегося в 1 л или в 100 мл.

Растворимость зависит от температуры; для большинства веществ она возрастает с повышением температуры. Растворимость в воде квасцов, азотнокислого серебра и некоторых других солей, применяемых в фотографической практике,

сильно увеличивается с повышением температуры; растворимость сульфита натрия — незначительно; хлористого натрия — еще меньше. С повышением температуры увеличивается и скорость растворения вещества, чем обычно пользуются при составлении фотографических растворов. Кроме того, скорость растворения сильно зависит от степени измельчения вещества: с увеличением степени измельчения увеличивается поверхность соприкосновения твердого вещества с раствором. Наконец, чтобы ускорить растворение, встряхивают сосуд или придают вращательное движение жидкости с твердым веществом в сосуде, благодаря чему происходит непрерывная смена жидкости у поверхности растворяющихся частиц.

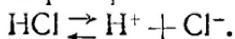
Для составления растворов с точной концентрацией, что необходимо при точных фотографических работах, пользуются мерными колбами, позволяющими получить точный объем раствора. Очевидно, что при этом необходимо и отвешивать вещества с соответствующей точностью — на химических весах, а также пользоваться химически чистыми веществами.

В обычной же фотографической практике пользуются гораздо менее точной мерной посудой и весами и веществами не химически чистыми, а выпускаемыми для фотографических целей.

### Состояние веществ в водном растворе

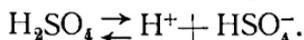
Как известно из химии, водные растворы некоторых веществ — кислот, оснований, солей — обладают способностью проводить электрический ток. Согласно теории электролитической диссоциации, это объясняется тем, что молекулы этих веществ, называемых электролитами, распадаются, диссоциируют на ионы, заряженные положительно и отрицательно. При электролизе положительно заряженные ионы — катионы — движутся в силу электростатического притяжения к катоду, а отрицательно заряженные ионы — анионы — к аноду, причем те и другие соответственно на катоде и аноде разряжаются, превращаясь в атомы или группы атомов, электрически нейтральные.

Кислоты диссоциируют на катионы водорода и анионы — кислотные остатки, например:



Стрелки указывают, что диссоциация неполная и что образующиеся ионы обладают способностью вновь соединяться с получением нейтральных молекул. Когда скорость распада молекул сравнивается со скоростью их обратного образования из ионов, то устанавливается подвижное химическое равновесие: количество молекул в единице объема и количество ионов остается неизменным, хотя непрерывно идут два противоположных процесса.

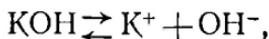
Двухосновные кислоты диссоциируют в две фазы. Например, серная кислота диссоциирует по уравнению



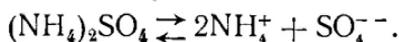
Образовавшиеся ионы  $\text{HSO}_4^-$  в определенной степени диссоциируют на  $\text{H}^+$  и  $\text{SO}_4^{--}$ , так что весь процесс может быть представлен в виде совокупности двух (соединенных в одно) уравнений:



Основания диссоциируют на катион металла или группу, играющую роль металла, и ион гидроксила, например:



Соли диссоциируют на катионы металла (или группу, играющую роль металла) и кислотный остаток, например:



Степенью диссоциации называется отношение числа диссоциированных молекул к общему их числу. Она выражается в процентах или долях единицы, принимая концентрацию общего числа молекул за 1. Если, например, степень диссоциации равна 80% или 0,8, то это значит, что 80% вещества по весу диссоциировало и 20% — не диссоциировало.

Степень диссоциации увеличивается с разбавлением раствора, что доказывается измерениями электропроводности раствора.

Различные электролиты при их одинаковой нормальной концентрации диссоциируют на ионы в различной степени.

Энергично диссоциируют сильные кислоты, например серная, азотная, соляная; слабые же кислоты — угольная, борная, уксусная — диссоциируют в незначительной степени. Растворимые основания (щелочи) диссоциируют сильно; слабо диссоциирующим основанием является гидрат окиси аммония. Большинство солей диссоциирует сильно.

### Диссоциация воды. Водородный показатель pH

Чистая вода очень слабо проводит электрический ток, что объясняется незначительной степенью диссоциации воды на катионы водорода и анионы гидроксидов по уравнению



По величине электропроводности определено, что концентрация ионов водорода, обозначаемая символом  $[\text{H}^+]$ , а следовательно, и равная ей концентрация ионов гидроксидов  $[\text{OH}^-]$  равны  $10^{-7}$  грамм-иона на 1 л. Таким образом, в 1 л воды содержится  $\frac{1}{10000000}$  грамма водородных ионов и  $\frac{17}{10000000}$  грамма гидроксидных ионов. Отсюда нетрудно вычислить, какое количество молекул воды приходится на 1 ион водорода (или 1 ион гидроксидов).

Расчет: на 1000 г воды приходится  $\frac{1}{10000000}$  грамм-иона водорода. Следовательно, 1 грамм-иону водорода соответствует 10 000 000 000 г воды, в которой содержится  $10\,000\,000\,000 : 18 = 555\,000\,000$  грамм-молекул воды. Таким образом, на 555 000 000 грамм-молекул воды приходится 1 грамм-ион водорода. А так как соотношение количеств грамм-молекул воды и грамм-ионов водорода равно соотношению количеств самих молекул воды и ионов водорода, то, значит, из 555 000 000 молекул воды только 1 молекула диссоциирует на ионы, давая 1 ион водорода.

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксидов  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ . Эта величина называется ионным произведением воды.

Как в чистой воде, так и в водных растворах эта величина остается постоянной. Однако в водных растворах кислот и оснований, а также некоторых солей величины  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  будут уже иными при постоянном значении  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

Растворы, в которых концентрация  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , называются нейтральными: они имеют

нейтральную реакцию. Если в чистую воду, имеющую указанную концентрацию водородных и гидроксильных ионов, прибавить кислоты, то вследствие ее диссоциации образуется большое количество водородных ионов. Однако вследствие того, что произведение концентраций  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  по закону диссоциации воды остается неизменным, соответственно уменьшается концентрация гидроксильных ионов. Если, например, в результате прибавления кислоты концентрация водородных ионов сделалась равной  $10^{-3}$  вместо  $10^{-7}$ , т. е. возросла в 10 тыс. раз, то концентрация гидроксильных ионов уменьшится во столько же раз и будет равна  $10^{-11}$ , так что произведение концентраций по-прежнему будет  $10^{-14}$ :

$$10^{-3} \cdot 10^{-11} = 10^{-14}.$$

Растворы, у которых концентрация водородных ионов больше чем  $10^{-7}$ , называются кислыми растворами, они имеют кислую реакцию.

Если в чистую воду прибавить едкую щелочь, то концентрация гидроксильных ионов повысится, например, до  $10^{-5}$ , а концентрация водородных ионов упадет до  $10^{-9}$ . Такие растворы называются щелочными, они имеют щелочную реакцию.

Различные фотографические растворы имеют: одни — кислую реакцию, другие — щелочную. К первым относятся кислые фиксирующие растворы, растворы, останавливающие процесс проявления, дубящие растворы с квасцами; ко вторым относится большинство проявляющих растворов, а также простые (некислые) фиксажи и некоторые другие.

Степень кислотности или щелочности фотографических растворов имеет весьма важное значение, так как она в значительной степени обуславливает фотографические свойства растворов: проявляющую, фиксирующую, дубящую способности, сохраняемость, истощаемость.

Степень кислотности (а следовательно, и связанную с ней степень щелочности) раствора принято выражать при помощи величины так называемого водородного показателя, обозначенного символом рН.

Согласно тому, что было изложено выше,

Нейтральный раствор  $[H^+] = 10^{-7}$

Кислый раствор  $[H^+] > 10^{-7}$ , например  $10^{-6}$ ,  $10^{-3}$  и т. д.

Щелочный раствор  $[H^+] < 10^{-7}$ , например  $10^{-8}$ ,  $10^{-11}$  и т. д.

Для удобства принято указывать только показатель степени концентрации водородных ионов и при этом отбрасывать знак минус. Выраженная в таком виде концентрация водородных ионов называется водородным показателем. Таким образом, предыдущая таблица принимает следующий вид:

Нейтральный раствор  $pH = 7$   
 Кислый раствор  $pH < 7$   
 Щелочной раствор  $pH > 7$

Математически связь между водородным показателем и концентрацией водородных ионов выражается формулой

$$pH = -\lg[H^+],$$

т. е. водородный показатель есть десятичный логарифм (показатель степени при основании 10) концентрации водородных ионов, взятый со знаком минус. Так, если в каком-либо растворе  $[H^+] = 10^{-3}$ , то логарифм этой величины есть  $-3$ , а он же со знаком минус будет  $= 3$ .

Величины концентраций водородных ионов и величины водородных показателей можно представить в виде следующей схемы:



Для качественного определения кислотности и щелочности пользуются растворами различных веществ, названных индикаторами. Из них наиболее употребителен лакмус в виде раствора или лакмусовой бумажки, пропитанной этим раствором. В нейтральном растворе лакмус имеет фиолетовый цвет, в кислом — красный, в щелочном — синий.

Для точного определения pH растворов существуют специальные методы. В фотографической литературе для характеристики проявляющих, фиксирующих и других растворов обычно указывается величина pH. Поэтому понимание сущности этой величины желательно для фото-

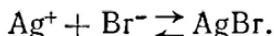
любителя. Важное значение имеет изменение величины рН растворов: уменьшение щелочности, т. е. понижение рН при истощении проявителей и уменьшение кислотности, т. е. повышение рН при использовании фиксажей.

Проявители с содой имеют рН 10—10,5, с едкой щелочью 12—12,5, с бурой или малым количеством соды 8—9. У фиксажей рН колеблется в пределах 4,0—5,0.

### Химические реакции в водных растворах

Рассмотрим несколько примеров реакций между электролитами в водном растворе. Эти реакции характеризуются образованием или труднорастворимых, или слабодиссоциированных веществ.

В фотографии основное значение имеет реакция между азотнокислым серебром и галоидными солями щелочных металлов, обычно бромистым калием. Согласно теории электролитической диссоциации, она объясняется следующим образом. При смешивании растворов азотнокислого серебра и бромистого калия в растворе образуются ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Br}^-$ . Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  не могут совместно существовать в растворе в значительных количествах, так как это означало бы, что бромистое серебро хорошо растворимо в воде. Между ионами происходит такая реакция:



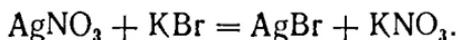
Ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  соединяются почти нацело, образуя молекулы бромистого серебра.

Бромистое серебро, как и другие соли, называемые нерастворимыми, фактически растворимо в воде, хотя и в очень малой степени. В насыщенном водном растворе бромистого серебра, т. е. в растворе, находящемся над осадком  $\text{AgBr}$ , всегда имеется определенная концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$ .

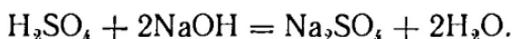
Произведение концентраций этих ионов называется произведением растворимости. Для бромистого серебра произведение растворимости выражается очень малой величиной, потому что концентрации ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  очень малы.

Ионная форма выражения реакций состоит в том, что в уравнении реакции пишутся только реагирующие ионы, следовательно, она выражает сущность происходящей реак-

ции. В молекулярной форме реакция между азотнокислым серебром и бромистым калием выражается уравнением

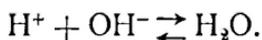


Второй случай реакций между ионами состоит в образовании слабодиссоциированных веществ. Сюда относится реакция нейтрализации едкой щелочи кислотой. При смешивании растворов серной кислоты и едкого натра происходит реакция, которая в молекулярной форме выражается уравнением



Хотя никакого видимого изменения раствора не происходит, наличие реакции обнаруживается повышением температуры. Если кислота и щелочь были взяты в эквивалентных количествах, например если были взяты равные объемы 0,1 н. растворов кислоты и щелочи, то раствор, полученный после их смешивания, имеет нейтральную реакцию.

В ионной форме реакция нейтрализации выражается уравнением



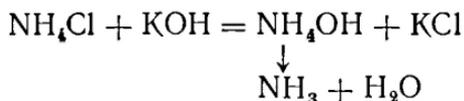
Почти все ионы воды  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , введенные в раствор, соединятся в молекулы воды. Только ничтожная часть ионов в соответствии с величиной ионного произведения воды не соединится в молекулы.

Вытеснение слабой кислоты из ее соли сильной кислотой объясняется следующим образом. Рассмотрим раствор углекислого калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В нем имеются ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{CO}_3^{--}$ . При прибавлении соляной кислоты образуются ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  не подвергаются никакому взаимодействию. Что же касается ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{--}$ , то это те ионы, на которые диссоциирует угольная кислота:

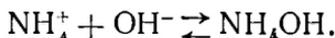


Но диссоциация эта незначительная, в особенности во второй фазе, т. е. ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{--}$  могут присутствовать совместно в очень малых концентрациях. Поэтому если после прибавления кислоты в растворе совместно присутствует большое количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{--}$ , они почти нацело соединяются в молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которые разлагаются с выделением  $\text{CO}_2$ .

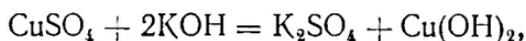
Аналогично происходит вытеснение слабой щелочи сильной щелочью:



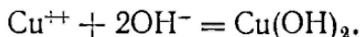
или, в ионной форме:



В случае действия основания на соль металла, гидрат окиси которого нерастворим в воде, последний выпадает в виде осадка. Например, если прилить раствор едкой щелочи к раствору медного купороса, выпадает осадок синего цвета гидрата окиси меди:

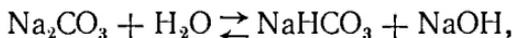


или, в ионной форме:



Наконец, рассмотрим явление гидролиза солей. Растворы некоторых солей имеют щелочную или кислую реакцию, несмотря на то, что при растворении в воде они непосредственно не образуют водородных и гидроксильных ионов. Это явление объясняется гидролизом — частичным разложением соли под действием воды. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, например хлористый натрий  $\text{NaCl}$ , серноокислый калий  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , не подвергаются гидролизу. Гидролизу подвергаются соли сильного основания и слабой кислоты, слабого основания и сильной кислоты и, наконец, соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой. Рассмотрим интересные нас первые два случая.

Для соли, образованной сильным основанием ( $\text{NaOH}$ ) и слабой кислотой ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) — углекислого натрия, который берется в качестве примера, реакция гидролиза выражается уравнением

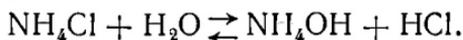


т. е. получают в небольших количествах двууглекислый натрий и гидрат окиси натрия или едкий натр. Первый присутствует в виде ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ , второй — в виде ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Согласно теории электролитической диссоциации, в растворе углекислого натрия имеется

большое количество ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , так как углекислый натрий практически полностью диссоциирует на эти ионы. Ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  присутствуют в растворе в количествах, соответствующих величине ионного произведения воды. С другой стороны, известно, что угольная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  слабо диссоциирует на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ , а последние — еще слабее на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . В любом растворе произведение концентрации ионов  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{CO}_3^{2-}]$  не может превышать определенной величины. Поэтому хотя концентрация ионов  $[\text{H}^+]$  очень мала, но вследствие большой концентрации ионов  $[\text{CO}_3^{2-}]$  ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  частично соединяются, образуя ионы  $\text{HCO}_3^-$ . В результате в растворе получается некоторый избыток гидроксильных ионов — раствор приобретает щелочную реакцию. Щелочная реакция раствора углекислого натрия и других солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, например углекислого калия (поташа), борнокислого натрия (буры), имеет важное значение в процессах проявления. Они создают щелочную среду, в которой только и может протекать процесс проявления для большинства проявляющих веществ.

Степень гидролиза углекислого натрия невелика. В 0,1 н. раствора его она равна 2,9%. Степень гидролиза буры в 0,1 н. раствора равна 0,5%.

Аналогичным образом происходит гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, например гидролиз хлористого аммония:



Раствор хлористого аммония в результате гидролиза имеет кислую реакцию: в нем лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет.

### Г л а в а III

## ВЕЩЕСТВА, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ ПРОЯВИТЕЛЕЙ

### Общие сведения. Вода. Порядок составления проявителей

Большинство проявителей содержит четыре вещества: проявляющее, сохраняющее, ускоряющее и противовуалирующее. Для получения проявляющего раствора эти вещества растворяются в воде.

Пр о я в л я ю щ е е в е щ е с т в о — самая существенная часть проявителя, служит для восстановления бромистого серебра экспонированных эмульсионных микрокристаллов, т. е. для превращения его в металлическое серебро. В этом и состоит процесс проявления скрытого изображения — превращения его в видимое изображение.

Название с о х р а н я ю щ е е в е щ е с т в о указывает на основное назначение его, а именно предохранение проявляющего вещества от окисления кислородом воздуха, растворенным в воде. Сохраняющее вещество также участвует в процессе проявления.

У с к о р я ю щ е е в е щ е с т в о имеет своим назначением ускорение процесса проявления, причем некоторые проявляющие вещества могут проявлять скрытое изображение только при наличии в растворе ускоряющего вещества, следовательно, ускоряющее вещество играет важную роль в процессе проявления.

П р о т и в о в у а л и р у ю щ е е в е щ е с т в о служит для уменьшения вуали при проявлении, т. е. оно препятствует проявлению неэкспонированных микрокристаллов.

Только в редких случаях одно или даже два из указанных групп веществ могут отсутствовать, например проявитель может не содержать противовуалирующего вещества или может содержать только проявляющее и сохраняющее вещества в тех случаях, когда (при соответствующем выборе проявляющего вещества) проявление идет достаточно бы-

стро без ускоряющего вещества и вуаль не получается чрезмерно большой (несмотря на отсутствие противувалирующего вещества). Есть также проявители, не содержащие сохраняющего вещества. Ими пользуются в отдельных случаях, несмотря на очень плохую сохраняемость. Иногда проявители содержат более четырех веществ. Прежде всего широко применяются проявители не с одним, а с двумя проявляющими веществами, например с метолом и гидрохиноном. Смысл применения такого сочетания состоит в том, что совместно метол и гидрохинон действуют энергичнее, чем по отдельности. Реже применяются проявители с тремя проявляющими веществами.

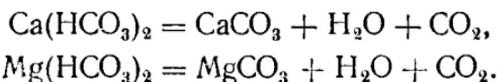
Кроме проявляющего, сохраняющего, ускоряющего и противувалирующего веществ в состав проявителя могут входить и другие, например водоумягчающее, тонирующее, повышающее светочувствительность эмульсии, дубящее.

Растворителем всегда служит вода.

В о д а химически чистая (химическая формула  $H_2O$ ) представляет собой жидкость без цвета, запаха и вкуса, уд. вес 1 при  $4^{\circ}C$ , температура кипения  $100^{\circ}C$  (при нормальном атмосферном давлении), температура замерзания  $0^{\circ}$ . Вода является отличным растворителем многих неорганических и органических веществ. Вода, встречающаяся в природе, содержит различные примеси: 1) частицы песка, глины, остатков организмов; 2) растворенные газы и соли; 3) микроорганизмы. Механические примеси можно удалить фильтрованием через фильтровальную бумагу или вату. При кипячении воды из нее удаляются газы и убиваются микроорганизмы.

Соли двухвалентных металлов вызывают ж е с т к о с т ь в о д ы. Различают жесткость временную и постоянную. Первая обуславливается присутствием двууглекислого кальция  $Ca(HCO_3)_2$ , а также в меньших количествах двууглекислого магния  $Mg(HCO_3)_2$  и иногда двууглекислого железа  $Fe(HCO_3)_2$ .

Временная жесткость устраняется кипячением воды, причем двууглекислые соли превращаются в углекислые, нерастворимые в воде и выпадающие в осадок. Химические реакции, происходящие при этом, выражаются следующими простыми уравнениями:



Постоянная жесткость воды зависит от присутствия в воде сернокислого и хлористого кальция и магния. Постоянная жесткость не устраняется кипячением.

Жесткая вода может вызвать образование налета на негативе — так называемой «кальциевой сетки». Для предотвращения этого в последнее время стали применять водоумягчающие вещества.

Для обычных фотографических работ пригодна водопроводная вода, а также снеговая, дождевая (незагрязненная) и вода источников при условии, что она не имеет цвета, запаха и вкуса. Для составления фотографических растворов вода подвергается кипячению и, если нужно, фильтрованию.

Для составления проявляющего раствора растворение веществ в воде производится в определенном порядке, а именно:

- 1) растворяется метол,
- 2) растворяется сульфит натрия,
- 3) растворяются гидрохинон и другие проявляющие вещества,
- 4) растворяется ускоряющее вещество; в случае, если ускоряющим веществом является едкая щелочь, она растворяется отдельно в холодной воде, и раствор прибавляется к полученному раствору проявляющих веществ и сульфита,
- 5) растворяется бромистый калий,
- 6) растворяются другие вещества, входящие по рецепту в состав проявителя.

Каждое вещество вводится в раствор после полного растворения предыдущего. Для составления раствора берут приблизительно  $\frac{3}{4}$  от окончательного объема раствора, например около 750 мл, если составляется 1 л проявителя. После растворения всех веществ добавляется холодная вода до требуемого объема.

Каждое вещество отвешивают на листке бумаги и всыпают в сосуд с водой, имеющей температуру около 50°C для ускорения растворения. Удобнее всего составлять раствор в колбе круглой или конической формы, так как в этом случае можно взбалтывать раствор, придавая ему вращательное движение.

### Проявляющие вещества

До введения органических проявляющих веществ для проявления пользовались железным проявителем, содержащим соль закиси железа. Действие этого проявителя, применяющегося и до настоящего времени, состоит в том,



Положение двух замещающих групп у углеродных атомов 1 и 4 называется параположением, оно сокращенно обозначается буквой «*n*». Гидрохинон иначе называется п а р а д и о к с и б е н з о л о м (*n*-диоксибензол). В сокращенном виде формула его пишется так:



Гидрохинон имеет вид бесцветных или слегка сероватых кристаллов. При нагревании до 172°C кристаллы плавятся, при дальнейшем нагревании вещество разлагается. В воде гидрохинон растворяется в количестве 6 г в 100 мл при температуре 20°C. Гидрохинон хорошо растворим не только в воде, но также в спирте и эфире.

В продажу гидрохинон выпускается в двух видах — высшего и первого сорта. Оба сорта пригодны для обычных фотографических работ, они лишь незначительно отличаются количеством влаги и примесей.

Гидрохинон дает очень энергичные проявители, если в качестве ускоряющего вещества применяется едкая щелочь. Такие проявители применяются для очень быстрого проявления и для получения изображений высокого контраста, например штриховых изображений — чертежей.

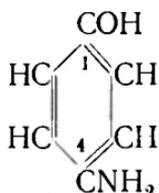
Для обычных работ гидрохинон, как правило, применяется в сочетании с метолом, с содой (иногда с поташем) в качестве ускоряющего вещества. Такого рода проявители имеют широчайшее применение в фотографии.

Если замещающие гидроксильные группы стоят у двух соседних атомов (1 и 2), то такое положение называется о р т о п о л о ж е н и е м (сокращенно обозначается буквой «*o*»). При таком замещении получается ортодиоксибензол, называемый в фотографической практике п и р о к а т е х и н о м (также брэнцкатехином). Его формула:  $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  или  $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ . Пирокатехин по фотографическим свойствам близок к гидрохинону, применяется довольно редко.

Третий, и последний, случай замещения двух водородных атомов в молекуле бензола на гидроксильные группы — это замещение у двух углеродных атомов, разделенных третьим, — м е т а п о л о ж е н и е, обозначаемое буквой «*m*» или цифрами 1, 3. При таком замещении получается вещество, называемое м е т а д и о к с и б е н з о л о м, или р е з о р ц и н о м. Оно не обладает проявляющими свойствами. Это важное правило распространяется и на те

случаи, когда замещающими являются аминогруппы или одна группа  $-\text{OH}$  и одна  $-\text{NH}_2$ : проявляющими свойствами обладают производные бензола, получающиеся замещением в нем двух водородных атомов, расположенных у углеродных атомов, находящихся в ортоположении или в паразположении, на группы  $-\text{OH}$  и  $-\text{NH}_2$ .

**Парааминофенол.** При замещении в молекуле бензола одного водородного атома на гидроксильную группу, а другого, находящегося в паразположении по отношению к первому, на аминогруппу получается парааминофенол:



Подобно тому как аммиак  $\text{NH}_3$  обладает способностью соединяться с кислотами, например с хлористоводородной, образуя соль  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ , точно так же парааминофенол с кислотами дает соли; парааминофенол можно рассматривать как аммиак, в молекуле которого вместо одного из водородных атомов стоит сложная группа атомов  $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ . В фотографии применяются солянокислый парааминофенол, называемый хлоргидратом парааминофенола  $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ , и сернокислый парааминофенол, или парааминофенол-сульфат  $2\{n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)\} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Применение самого парааминофенола (основания парааминофенола) практически невозможно, потому что это вещество очень быстро окисляется. Парааминофенол-хлоргидрат и парааминофенол-сульфат взаимно заменимы, практически в равных весовых количествах, в чем нетрудно убедиться, вычислив их молекулярные веса.

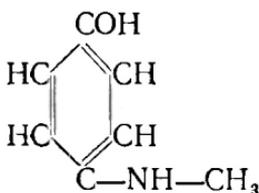
Парааминофенол имеет вид бесцветных кристаллов, хорошо растворимых в воде: 36 г в 100 мл при  $15^\circ\text{C}$ .

Жидкий концентрированный парааминофеноловый проявитель с едкой щелочью называется р о д и н а л о м, при употреблении разбавляется водой. В продаже имеются готовые сухие составы парааминофеноловых проявителей.

Парааминофеноловые проявители проявляют чисто, т. е. дают очень малую вуаль.

**Метол** — одно из важнейших проявляющих веществ. Если в молекуле парааминофенола заместить один водо-

родный атом группой  $\text{CH}_3$ , называемой, как известно, метильной группой или метильным радикалом, то получается молекула метил-парааминофенола:

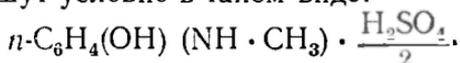


или сокращенно:  $n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{NHCH}_3)$ .

Введение метильной группы повышает проявляющую способность вещества: метол проявляет энергичнее парааминофенола. Как и парааминофенол, метил-парааминофенол с кислотами образует соли. При соединении двух молекул его с одной молекулой серной кислоты получается сернокислый метил-парааминофенол (метол). Его формула:



Иногда ее пишут условно в таком виде:



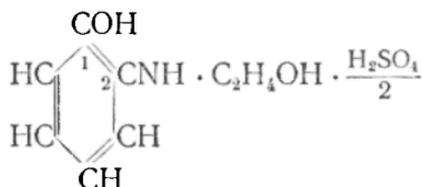
Метол — белый, или слегка желтоватый, или сероватый мелкокристаллический порошок, легко растворимый в воде и почти нерастворимый в спирте и эфире. В продажу выпускается двух сортов: высшего и первого. Первый сорт содержит до 3% парааминофенола. Кроме того, он отличается несколько большим содержанием влаги и минеральных примесей. Оба сорта пригодны для обычных фотографических работ. При нагревании метол разлагается. Растворимость в воде: 4,8 г в 100 мл при 10°C.

Метол может проявлять без добавления щелочи, с одним сульфитом, т. е. в очень слабощелочной среде и даже в слабокислой среде. Имеются в продаже сухие составы метоловых и метолгидрохиноновых проявителей.

**Глицин.** Молекула глицина получается в результате усложнения молекулы метил-парааминофенола, а именно: при замещении водородного атома в группе  $\text{CH}_3$  на так называемую карбоксильную группу  $-\text{COOH}$ . Глицин — легкий бесцветный или слегка окрашенный порошок, плохо растворимый в чистой воде, но легко растворяющийся в присутствии соды и едких щелочей.

Применяется для получения медленно работающих проявителей.

**Оксиэтилортоаминофенол.** Это вещество сравнительно недавно введено в фотографическую практику. Оно входит в состав проявителей атомальнортомикророль, рекомендуемых в качестве мелкозернистых. Химическая формула этого проявляющего вещества такова:



т. е. еще представляет собой ортоаминофенол, у которого один из атомов аминогруппы замещен на так называемую оксиэтильную группу  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ .

**Фенилендиаминны.** Так называются вещества, получающиеся при замещении двух атомов водорода в молекуле бензола на две аминогруппы (фениленом называется группа атомов  $=\text{C}_6\text{H}_4$ ).

**Парафенилендиамин**  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  известен как вещество, применяемое главным образом в мелкозернистых проявителях. Первые мелкозернистые проявители, которые были предложены в 1904 г., содержали в качестве проявляющего вещества парафенилендиамин без добавления ускоряющего вещества. Существенным недостатком их было то, что они проявляли очень медленно, изображение получалось слишком слабым — мало контрастным; кроме того, при применении таких проявителей требовалось значительное увеличение выдержки при съемке. В силу этих причин парафенилендиаминовые проявители не получили значительного распространения. Позже были предложены подобные проявители с добавлением других проявляющих веществ, главным образом глицина, более удобные с практической точки зрения.

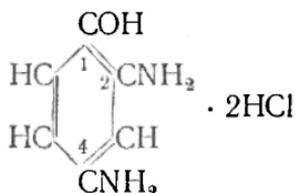
В настоящее время в качестве мелкозернистых проявителей применяются преимущественно проявители не парафенилендиаминовые, но метоловые и метолгидрохиноновые с добавлением небольшого количества слабой щелочи или даже вовсе без ускоряющего вещества, но с повышенным количеством сульфита.

Если в молекуле парафенилендиамина заместить два водородных атома в одной из аминогрупп на этильные радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$ , то получается диэтилпарафенилендиамин —

вещество, играющее важную роль в цветном проявлении (см. стр. 152).

Следует упомянуть еще о двух проявляющих веществах, в молекулах которых содержатся не две, а три атомные группы.

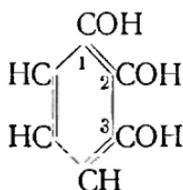
Амидол, или 1, 2, 4-диаминофенол хлоргидрат:



Цифры 1, 2, 4 указывают положения замещающих групп. Название «диаминофенол» производится от фенола  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})$ , называемого иначе карболовой кислотой; приставка «диамино» указывает на замещение в молекуле фенола двух водородных атомов на аминогруппы.

Амидол — самое энергичное из обычных (применяющихся в широкой фотографической практике) проявляющих веществ. Оно имеет вид серых кристаллов, темнеющих с течением времени вследствие окисления. Растворы амидола быстро окисляются. Амидол применяется без ускоряющего вещества и может проявлять в кислой среде. Применяется главным образом для проявления фотобумаг и диапозитивов, причем получаются красивые синечерные тона.

Пирогаллол — 1, 2, 3-триоксibenзол. Структурная формула:



Пирогаллол — первое по времени введения в фотографическую практику органическое проявляющее вещество (1851). Другие проявляющие вещества стали применяться значительно позже, главным образом в начале 90-х годов.

Производились и в настоящее время производятся многочисленные попытки получения новых, более современных проявляющих веществ. Из этих веществ пока только одно

вошло в практику фотографии и, повидимому, будет широко применяться в недалеком будущем. Это так называемый фенидон, выпускаемый английской фирмой «Ильфорд». Он применяется как один, так и в особенности в сочетании с гидрохиноном, заменяя в этом случае метол. По данным, опубликованным в литературе, фенидонгидрохиноновые проявители обладают лучшими фотографическими свойствами, чем метолгидрохиноновые, — они медленнее истощаются; молекула фенидона имеет довольно сложное строение, которое мы здесь не рассматриваем.

В практике фотолюбителя применяются почти исключительно два проявляющих вещества — метол и гидрохинон, реже парааминофенол и оксиэтилортоаминофенол, последний в готовом проявителе — атомале. Однако при изучении фотографической литературы фотолюбитель может встретиться и с другими проявляющими веществами, поэтому краткое ознакомление с ними было небесполезно.

Для каждого проявляющего вещества имеются характерные химические реакции, позволяющие определить вещество, главным образом цветные реакции, т. е. сопровождающиеся появлением той или иной окраски, но они требуют применения разнообразных веществ. В практике фотолюбителя обычно не встречается необходимости в определении проявляющих веществ. Что касается наиболее обычных из них, а именно метола и гидрохинона, довольно сходных по внешнему виду, то отличить один от другого нетрудно по следующим простым признакам:

1) при нагревании порошка гидрохинона он плавится (при  $172^{\circ}\text{C}$ ); метол при нагревании разлагается без плавления; опыт можно провести в обыкновенной химической пробирке, а при отсутствии ее — на лезвии ножа, нагревая пламенем спиртовой лампочки;

2) гидрохинон легко растворяется в спирте и в эфире; метол очень мало растворим в этих веществах.

Нетрудно отличить проявляющее вещество от других сходных с ним по внешнему виду, пользуясь тем, что растворы проявляющих веществ, будучи почти бесцветными или слабо окрашенными в желтый цвет, очень быстро окисляются при добавлении щелочи. К раствору испытуемого вещества в пробирке или другом сосуде прибавляют раствор соды; если испытуемый раствор окрашивается быстро в желтый, затем в коричневый цвет, то это указывает, что испытуемое вещество является проявляющим.

## Сохраняющие, ускоряющие и противоваляющие вещества

В качестве сохраняющего вещества в проявителях обычно применяется сульфит натрия (сернистокислый натрий), редко бисульфит натрия или метабисульфит калия.

**Сульфит натрия** бывает двух видов — безводный и кристаллический. Химические формулы этих веществ:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Молекулярный вес безводного сульфита 126, кристаллического 252, что легко вычислить по приведенным формулам и атомным весам элементов. Отсюда вытекает простое правило: кристаллического сульфита при замене им безводного надо брать ровно в 2 раза больше, чем безводного.

Кристаллический сульфит для фотографических целей представляет собой бесцветные кристаллы, допускается слабозеленый оттенок кристаллов; выпускается в продажу в банках емкостью 0,25, 0,5 и 1 кг. Он менее удобен для применения в фотографии не только потому, что занимает больший объем и имеет больший вес (если взять его в количестве, химически эквивалентном безводному сульфиту), но и потому, что при неправильном хранении выветривается, т. е. теряет кристаллизационную воду, и одновременно окисляется в сульфат натрия. Это не дает возможности точно определять требуемое для раствора количество вещества. Если же препарат кристаллического сульфита не подвергся выветриванию, то им можно пользоваться наряду с безводным сульфитом. Понятно, что кристаллический сульфит следует сохранять в плотно, по возможности герметически закупоренной банке.

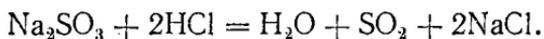
Безводный сульфит — порошок белого цвета. Растворимость в воде: 25 г растворяется в 100 мл холодной воды, в горячей воде (50°C) его растворимость увеличивается незначительно. Растворы сульфита имеют слабощелочную реакцию вследствие гидролиза.

В сульфите в качестве примеси обычно содержится некоторое количество соды, а также едкого натра. В чистых реактивах это количество не превышает 0,6%.

В мелкозернистых проявителях сульфит применяется в очень больших количествах (до 125 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  на 1 л раствора). Понятно, что если при этом пользоваться обычным сульфитом, то в раствор вводится много соды, что изменяет свойства проявителей.

Для мелкозернистых проявителей лучше пользоваться сульфитом чистым, чистым для анализа или, наконец, химически чистым. Очистка сульфита путем перекристаллизации возможна, но затруднительна, потому что растворимость его с повышением температуры увеличивается незначительно.

Характерная реакция на сульфит состоит в действии какой-либо кислоты: соляной, серной, уксусной. В небольшом сосуде, лучше всего в пробирке, растворяют немного (2 — 3 г) сульфита и прибавляют каплями разбавленный раствор кислоты. При этом выделяется сернистый газ  $\text{SO}_2$ , обладающий характерным запахом и вызывающий кашель (избегать вдыхания). Уравнение реакции (с соляной кислотой):

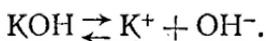


Аналогичную реакцию дает тиосульфат натрия (гипосульфит), но в этом случае кроме сернистого газа выделяется также сера, что позволяет легко отличить сульфит от тиосульфата.

Свойство сульфита предохранять проявляющее вещество от окисления можно видеть на таком опыте.

В двух стаканчиках или пробирках растворяют в горячей воде небольшое количество гидрохинона и в один из них прибавляют раствор сульфита. Наблюдая за постепенным изменением окраски растворов, легко обнаружить, что раствор без сульфита постепенно окрашивается в желтый цвет, раствор с сульфитом сохраняется долгое время без изменения.

В качестве у с к о р я ю щ и х применяются вещества, имеющие в водном растворе щелочную реакцию, т. е. образующие при растворении в воде гидроксильные ионы. Сюда относятся едкие щелочи, которые в растворе практически полностью диссоциируют на ионы щелочного металла и гидроксильные группы, например:



Щелочную реакцию имеют также соли щелочных металлов и слабых кислот, например угольной кислоты. Щелочная реакция раствора в этом случае получается благодаря описанному выше явлению гидролиза, причем также возникают гидроксильные ионы.

В чем состоит роль щелочи, или, иначе говоря, роль гидроксильных ионов, и каково влияние концентрации этих ионов, мы рассмотрим ниже.

**Едкие щелочи.** В фотографии применяются гидрат окиси натрия, или едкий натр  $\text{NaOH}$ , и гидрат окиси калия, или едкое кали  $\text{KOH}$ . Вещества эти очень сходны по своим химическим и фотографическим свойствам. Оба жадно поглощают из воздуха углекислый газ и воду. Поэтому хранить их надо в герметически закрытых банках, плотно закрываемых пробками, залитыми слоем расплавленного парафина. Банки с притертыми стеклянными пробками применять не следует, потому что едкие щелочи, занесенные на поверхность соприкосновения стеклянной пробки с горлышком, разъедают стекло, вызывают прилипание пробки к горлышку.

Едкие щелочи иногда поступают в продажу в виде белых кусков волокнистого строения. При отделении от куска нужного количества, что обычно делается ножом, следует соблюдать меры предосторожности, так как едкие щелочи действуют сильно разъедающе на кожу рук, на слизистую оболочку, при попадании в глаз. С предохранительной целью применяются перчатки, пинцеты, специальные очки. Лучше и удобнее взять произвольную навеску и после ее растворения в подходящем количестве воды отмерить нужный объем раствора, содержащий требуемое количество едкой щелочи. Растворять едкие щелочи надо в холодной воде, потому что при растворении выделяется много тепла. Растворимость: в 100 мл воды при  $18^\circ\text{C}$  растворяется приблизительно 50 г едкой щелочи.

В практике фотолюбителя едкие щелочи применяются редко.

**Углекислый натрий**, или сода, является самым употребительным ускоряющим веществом. Углекислый натрий встречается в двух видах: кристаллический  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и безводный  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нетрудно вычислить, исходя из приведенных формул и атомных весов, что вместо 1 г безводной соды надо брать 2,7 г кристаллической (предполагая, конечно, что оба используемых вещества одинаково чистые).

Кристаллическая сода — бесцветные крупные кристаллы — выветривается на воздухе (не подвергаясь при этом каким-либо химическим изменениям), поэтому ее применять неудобно. Если приходится пользоваться кристаллической содой, то хранить ее следует в плотно закупорен-

лой банке. Сода безводная — белый порошок, хорошо растворимый в воде: при 15°C растворяется 16 г, при 50°C — около 48 г в 1 л воды.

В некоторых заграничных рецептах применяется моногидрат углекислого натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (приставка «моно» указывает на наличие только одной молекулы воды). Зная молекулярные веса  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , нетрудно сделать соответствующий пересчет для замены моногидрата безводным углекислым натрием. Так называемая к а л ь ц и н и р о в а н н а я сода представляет собой безводную соду.

**Углекислый калий, поташ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .** Не содержит кристаллизационной воды. Белый порошок, сильно гигроскопический. Во избежание расплывания вследствие поглощения воды из воздуха должен храниться в герметически закрытой посуде. Растворимость: 53 г в 100 мл воды при 20°C.

В случае замены поташа на соду следует брать вместо одной части безводной соды 1,3 части поташа (при условии одинаковой степени чистоты обоих веществ). Следует сказать, что по результатам некоторых исследований поташ, будучи взят в количестве, химически эквивалентном по отношению к соде, действует несколько энергичнее.

**Бура, тетраборнокислый натрий,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**  — безводные прозрачные кристаллы, растворимые в воде, значительно лучше в горячей воде: около 100 г в 1 л при 50°C.

Растворы обладают слабощелочными свойствами. Применяется в качестве ускоряющего вещества в мелкозернистых проявителях.

**Фосфорнокислый натрий третичный (трехметаллический)  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**  — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Применяется сравнительно редко. Является энергичным ускоряющим веществом, занимающим по своему ускоряющему действию промежуточное положение между едкими и углекислыми щелочами.

Щелочная реакция ускоряющих веществ обнаруживается посредством лакмусовой бумажки, которая при погружении в раствор щелочи окрашивается в синий цвет.

Углекислый калий и углекислый натрий легко определяются посредством прибавления к раствору того или другого вещества разбавленного раствора кислоты. При этом с шипением (вскипанием) выделяется углекислый газ.

Если к раствору гидрохинона или другого проявляющего вещества прибавить раствор соды, он быстро окраши-

вается, приобретая сначала желтый, потом красный и, наконец, темнобурый цвет. Это указывает на быстрое окисление гидрохинона в присутствии щелочи кислородом воздуха.

В два стаканчика наливают раствор гидрохинона. Приготавливают в двух других стаканчиках раствор соды и раствор сульфита. В оба стаканчика с раствором гидрохинона прибавляют раствор соды. Происходит быстрое окрашивание в желтый цвет. После этого в один из стаканчиков прибавляют сульфит. Раствор обесцвечивается. Это указывает на то, что сульфит обладает способностью превращать окрашенные продукты окисления гидрохинона в бесцветное вещество. По истечении некоторого времени, например  $\frac{1}{2}$  часа, во втором стаканчике раствор станет бурым. Прилив в него раствор сульфита, замечаем, что обесцвечивание не происходит. Следовательно, продукты окисления, получившиеся при продолжительном окислении, уже не восстанавливаются сульфитом.

Обычным противовуалирующим веществом служит бромистый калий, бесцветные кристаллы которого хорошо растворимы в воде. В последние годы стали применяться органические противовуалирующие вещества. Из них наиболее широкое применение получил бензотриазол. Он вводится в проявитель в очень малых количествах, в долях грамма на 1 л проявляющего раствора (примерно 0,02 г).

Бензотриазол обладает способностью снижать вуаль на материалах, сильно завуалированных вследствие длительного или неправильного хранения. Другие органические противовуалирующие вещества пока не получили практического применения.

### **Некоторые другие вещества, применяемые в проявителях**

Когда в силу необходимости проявление проводится при повышенной температуре, возникает опасность сильного размягчения и даже плавления эмульсии.

Назначение дубящих веществ в проявителе заключается в увеличении прочности и повышении температуры плавления эмульсионного слоя. Довольно часто применяется сернокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в качестве так называемого временного дубителя, т. е. такого вещества,

которое оказывает свое действие только во время процесса проявления. Это действие, собственно, состоит не в дублении (название «временный дубитель» является неправильным), а в уменьшении набухаемости слоя. Поэтому после такого проявления с серноокислым натрием применяются еще и другие дубящие растворы — дубящий фиксаж или специальная дубящая ванна.

Серноокислый натрий обычно вводится в количестве 100 г на 1 л проявителя.

Вводить в проявитель квасцы в качестве дубителя невозможно, потому что они вступают в реакцию с едкой или углекислой щелочью и дают осадок. Можно применять формалин или параформальдегид, но это делается редко из-за резкого запаха этих веществ, а также потому, что увеличивается вуаль. Указанные вещества чаще применяются в виде отдельных дубящих растворов.

Что касается добавления в проявитель веществ, повышающих светочувствительность, то, хотя их предложено довольно много, например соли золота, таллия, гидразинсульфат, различные производные гидразина и другие, но до настоящего времени они не получили применения в широкой практике по разным причинам: большая стоимость некоторых из них, ядовитость, ухудшение качества получаемого изображения.

Некоторые мелкозернистые проявители содержат в малых количествах тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или роданистый калий  $\text{KCNS}$ , являющиеся растворителями бромистого серебра, о чем сказано подробно при описании мелкозернистых проявителей.

В качестве водоумягчающего вещества, препятствующего выпадению солей кальция, применяются так называемый гексаметафосфат натрия и сложное органическое вещество — динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (см. стр. 155).

Роданистый калий служит растворителем  
бромистого серебра

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПРОЯВЛЕНИИ

### Роль диффузии при проявлении

При погружении пленки или пластинки в проявитель эмульсионный слой быстро пропитывается проявителем. Если через 3—4 мин. (причем пропитывание проводится при температуре  $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ) вынуть пленку из проявителя и во избежание его окисления кислородом воздуха покрыть эмульсионный слой стеклом или целлулоидной пленкой, то процесс проявления будет идти только за счет проявителя, пропитавшего слой. Понятно, что лишь вначале проявление будет протекать нормально, а затем оно будет все более и более замедляться и, наконец, остановится в тот момент, когда весь проявитель будет израсходован. В указанных условиях может не хватить проявителя в сильно экспонированных местах (светах негатива), и его действительно не хватает, как показывают опыты, для восстановления всех экспонированных микрокристаллов в этих местах. Отсюда название способа — «голодное проявление».

Наоборот, в слабо экспонированных местах (тенях изображения) проявителя будет достаточно для проявления всех экспонированных микрокристаллов полностью. Для окончания этого процесса требуется довольно длительное время. Описанный способ проявления практически неудобен; для его усовершенствования были предложены в свое время специальные приборы и проявители, но широкого применения он не получил. Способ этот интересен в том отношении, что представляет собой типичный пример в ы р а в н и в а ю щ е г о п р о я в л е н и я, т. е. такого проявления, при котором устраняется возможность получить слишком большие плотности в сильных светах и одновременно можно хорошо проработать тени, т. е. полностью использовать светочувствительность эмульсии. Обычный

же способ проявления состоит в том, что пластинка или пленка все время находится в проявителе, который движется относительно пластинки или пленки вследствие покачивания кюветы или вращения спирали бачка с пленкой. При этом происходит процесс диффузии: истощенный проявитель диффундирует в проявляющий раствор, а свежий проявитель поступает в слой.

Диффузия сильно ускоряется благодаря движению — смене проявителя у поверхности эмульсионного слоя. В неподвижном проявителе проявление идет примерно раза в  $1\frac{1}{2}$ —2 медленнее, чем при непрерывном движении проявителя. В технологических процессах обработки кинопленки в машинах и специальных приборах применяются особые средства для быстрого удаления истощенного проявителя, поступающего на поверхность слоя и замены его свежим, а именно очень быстрое движение проявителя, применение струй проявителя, направленных на поверхность пленки, и др. В распоряжении фотолюбителя имеются только более простые упомянутые выше средства, правильное применение которых очень важно не только для ускорения процесса, но и для его равномерного протекания по всей поверхности слоя.

Диффузия проявителя происходит не только между слоем и раствором, но и внутри проявляемого слоя: между соседними его участками. Если имеется два участка эмульсионного слоя, из которых один сильно экспонирован, а другой — слабо, то в первом проявитель будет быстро истощаться, а во втором он будет сохранять свой состав почти неизменным. Возникают два противоположно направленных тока

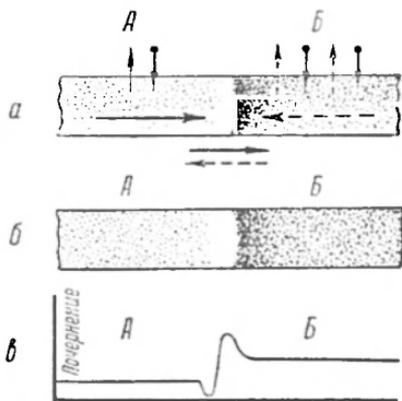


Рис. 4. Два соседних участка экспонированного и проявленного слоя:

А — слабо экспонирован; Б — сильно экспонирован. Обозначения: — — — направления токов мало истощенного и сильно истощенного проявителя внутри слоя; а — вертикальными стрелками показана диффузия проявителя между слоем и проявляющим раствором; б — тот же слой в плане; диффузия внутри слоя увеличивает почернение на участке Б и уменьшает его на участке А, вблизи границы участков; в — графически показано изменение почернения на участках А и Б и на границе между ними

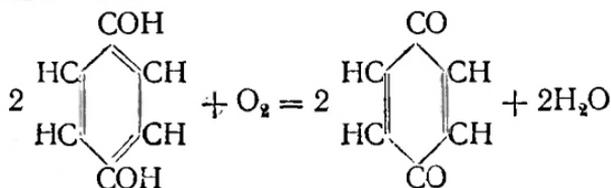
проявителя. Истощенный проявитель диффундирует в слабо экспонированный участок, а свежий — из этого участка в сильно экспонированный. Истощенный проявитель будет действовать замедленным образом на сильно экспонированный слой, а свежий — ускоренным образом на проявление слабо экспонированного участка — вблизи границы участков. Диффузия в двух направлениях распространяется лишь на очень малые расстояния — обычно доли миллиметра — и практически влияние этой диффузии обычно незаметно. Однако иногда можно наблюдать на границе соседних участков, сильно и слабо экспонированных, узкие темные и светлые полосы, которые, конечно, являются дефектом изображения. На рис. 4 поясняется сущность влияния диффузии проявителя внутри слоя.

### Сохраняемость проявителя. Роль сульфита натрия

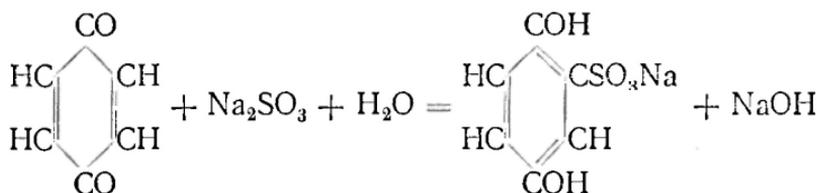
Сохраняемость проявителя имеет важное значение в фотографии. Начиная от бессульфитных проявителей, которые сохраняются всего несколько минут, и кончая проявителями, сохраняющимися без изменения свойств недели и месяцы, сохраняемость проявителей весьма различна и зависит от их состава.

Всего лучше сохраняются проявители мелкозернистые (типа «Д-76») с повышенным количеством сульфита и с малым количеством слабой щелочи. Сохраняемость таких проявителей при хранении в закупоренной, доверху наполненной колбе равна примерно 6 мес., в наполовину наполненной — 2 мес., в кювете — 48 час. Сохраняемость проявителей нормального типа — с содой и обычным количеством сульфита — приблизительно вдвое меньше, а проявителей с едкой щелочью — в 6 раз меньше. Таким образом, сохраняемость проявителя тем больше, чем больше в нем содержание сульфита и чем ниже щелочность.

Для того чтобы уяснить себе сохраняющее действие сульфита, возьмем, например, в качестве проявляющего вещества гидрохинон. Под действием кислорода воздуха гидрохинон окисляется согласно следующему уравнению реакции:



Получающееся вещество желтого цвета — продукт окисления гидрохинона — называется **хиноном**. Он не обладает проявляющими свойствами, и, следовательно, превращение гидрохинона в хинон вызывает истощение проявителя. Проявитель становится негодным, если значительная часть гидрохинона превратится в хинон, который в свою очередь окисляется с образованием более сложных химических соединений. Исследования показали, что сульфит вступает в реакцию с хиноном, которая протекает по уравнению

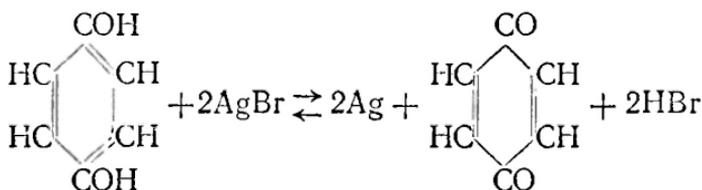


Получившееся вещество, более сложное по составу, чем гидрохинон, называется **моносulfоном гидрохинона**. Это вещество было получено (выделено из раствора), и оказалось, что оно обладает проявляющими свойствами и имеет некоторое преимущество, а именно обладает меньшей склонностью, чем гидрохинон, к окислению и образованию вуали. Этим может объясняться за частую даваемый совет применять в практической работе не свежеприготовленный, а несколько постоявший проявитель.

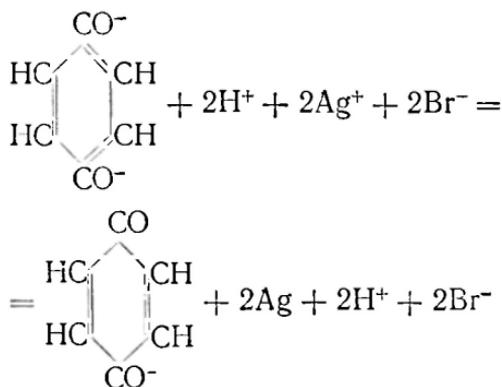
### Химические реакции при проявлении. Роль проявляющего вещества, сульфита, щелочи

Сущность процесса проявления с химической стороны состоит в реакции восстановления галоидного серебра экспонированных микрокристаллов в металлическое серебро под действием проявляющего вещества, которое при этом окисляется.

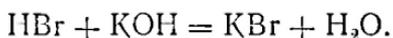
Процесс проявления идет по-разному в отсутствие сульфита и в присутствии его. В первом случае, если проявляющим веществом является гидрохинон, происходит реакция:



Таким образом, как и при окислении кислородом, получается хинон, кроме того, образуется бромистоводородная кислота  $\text{HBr}$ . Ту же реакцию можно выразить в ионной форме. Молекулы гидрохинона при растворении гидрохинона в воде диссоциируют на ионы гидрохинона (анионы) и ионы водорода. Кристаллы бромистого серебра содержат в кристаллической решетке катионы серебра и анионы брома. Ионная реакция выражается уравнением



Отрицательные заряды — электроны — ионов гидрохинона присоединяются к положительно заряженным ионам серебра и превращают их в нейтральные молекулы хинона. Катионы  $\text{H}^+$  и анионы  $\text{Br}^-$  остаются в том виде, в каком они были до реакции. Совокупность тех и других представляет собой не что иное, как раствор бромистоводородной кислоты. Последняя, создавая кислую реакцию раствора, должна остановить процесс проявления, так как гидрохинон проявляет только в щелочной среде, но благодаря наличию в проявителе щелочи кислота нейтрализуется, например:



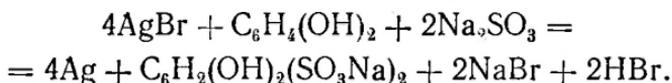
Таким образом, в растворе по мере хода проявления будут накапливаться ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Br}^-$ , т. е. в растворе образуется бромистый калий (или бромистый натрий, если в качестве щелочи берутся едкий натр или сода).

Аналогично протекает процесс проявления с другими проявляющими веществами, но в результате получается не хинон, а другие вещества.

В присутствии сульфита образующийся хинон превращается, как мы уже видели, в моносульфонат гидро-

хинона. Последний вступает в реакцию с галоидным серебром, восстанавливая его в металлическое. Сам он при этом превращается в так называемый дисульфонат гидрохинона, не обладающий проявляющими свойствами.

В сумме реакция проявления в присутствии сульфита может быть выражена следующим уравнением:



В результате получают: металлическое серебро, дисульфонат гидрохинона, бромистый натрий и бромистоводородная кислота (нейтрализуемая щелочью проявителя).

Таким образом, сульфит не только предохраняет проявляющее вещество от окисления, но и участвует в процессе проявления.

Выше уже была пояснена роль щелочи в отношении нейтрализации образующейся кислоты, к этому необходимо добавить следующее: щелочь, вводимая в проявитель, создает определенную концентрацию гидроксильных (а следовательно, и водородных) ионов, определенное значение рН. Для каждого проявляющего вещества существует некоторая величина рН, начиная от которой проявляющее вещество способно проявлять. Так, для амидола эта величина рН значительно меньше 7, т. е. амидол проявляет в кислой среде, метол начинает проявлять при рН около 7, другие проявляющие вещества проявляют только в щелочной среде. В процессе проявления щелочь расходуется на нейтрализацию бромистоводородной кислоты, и рН раствора понижается.

Наибольшее значение рН имеют проявители с едкими щелочами. Когда едкая щелочь применяется в больших концентрациях, то рН достигает значений 11,5—12,0. Проявители с содой и поташем имеют рН примерно 10,0—10,5. Фосфорнокислый натрий трехзамещенный дает значения рН, промежуточные между значениями, указанными для едких и углекислых щелочей. Более низкие значения рН (около 9) имеют проявители с бурой. Можно получить проявители с одинаковыми значениями рН, пользуясь различными щелочами, если взять их в соответствующих количествах, что видно из нижеследующего примера.

Для получения метолового проявителя определенного состава с величиной рН около 9,2 требуется 1,36 г безводной соды на 1 л, или же 0,3 г едкого натра; для получения

того же проявителя с величиной рН около 10,6 требуется 21 г соды и всего 0,6 г едкого натра.

Фотографические свойства проявителей с одинаковым значением рН будут в начале работы одинаковыми или очень близкими (при одинаковом содержании других составных частей). Однако они становятся различными по мере проявления фотографического материала. Иначе говоря, истощение, т. е. изменение состава и свойств проявителя, происходит по-разному. Это очень важно, потому что в процессе использования проявителя играет роль не только начальная величина рН, но и постоянство этой величины. Проявители с едкой щелочью быстрее изменяют свои свойства при их использовании. Это объясняется тем, что в результате реакции нейтрализации кислотой, образующейся при проявлении, концентрация гидроксильных ионов сразу же уменьшается и, следовательно, уменьшается величина рН.

Свойство проявителя сохранять величину рН при его использовании называется **буферностью**. Проявители с едкими щелочами не обладают буферностью. Буферность достигается при применении углекислых щелочей — соды или поташа. В этих растворах вследствие гидролиза создается нужная концентрация гидроксильных ионов. При нейтрализации они расходуются, вследствие чего новые количества углекислой щелочи подвергаются гидролизу, и величина рН остается неизменной или изменяется незначительно, если сода или поташ взяты в достаточно большой концентрации.

### **Роль бромистого калия. Истощение и освежение проявителей**

Бромистый калий, вводимый в проявитель, оказывает существенное влияние на ход проявления. При малых количествах действие бромистого калия состоит главным образом в уменьшении вуали. При больших количествах увеличивается индукционный период, т. е. время проявления первых следов изображения, увеличивается время проявления и ухудшается проработка деталей в теневых участках. Последнее явление можно рассматривать как уменьшение светочувствительности эмульсии, неполное ее использование. Участки эмульсионного слоя, получившие малые количества освещения, но тем не менее дающие почернение

после проявления в обычном проявителе, не проявляются и не дают почернений, если проявитель содержит слишком много бромистого калия. Понятно, что такой проявитель годится для проявления передержек. При очень больших концентрациях бромистого калия наблюдается дихроичная вуаль. Она образуется в результате растворения бромистым калием некоторых количеств бромистого серебра, которое восстанавливается в растворе в металлическое серебро; последнее осаждается в слое и на его поверхности в очень мелко раздробленном состоянии.

С химической стороны тормозящее действие бромистого калия еще недостаточно выяснено. Предполагается, что бромистый калий образует защитный слой на микрокристаллах бромистого серебра, препятствуя доступу проявителя.

При проявлении фотографического материала в данном объеме проявителя количество бромистого калия не остается постоянным. Как известно из сказанного раньше, бромистый калий (или аналогично действующий бромистый натрий) накапливается в проявителе по мере увеличения количества проявленного материала. Это является одной из главных причин истощения проявителя: уменьшения скорости его работы и ухудшения проработки теней (уменьшение светочувствительности эмульсии).

В этом же смысле действуют накапливающиеся продукты окисления проявляющих веществ. Кроме того, при истощении изменяется величина рН проявителя, понижается концентрация щелочи, а также проявляющих веществ.

Истощение проявителя можно до известной степени компенсировать добавлением к нему так называемого освежающего раствора. Обыкновенно освежающий раствор добавляется в таком количестве, чтобы начальный объем проявителя оставался неизменным, т. е. чтобы было добавлено столько освежающего раствора, сколько унесено проявителем проявленным фотографическим материалом.

Освежающий добавок не должен содержать бромистого калия (по понятной причине). Количество проявляющих веществ и ускоряющего вещества в нем обыкновенно берется больше по сравнению с рецептом самого проявителя, с тем чтобы компенсировать влияние изменения состава. Для каждого рецепта проявителя разрабатывается соответствующий рецепт освежающего раствора, называемого также «добавкой» или «пополнителем».

## Микроскопическая картина процесса проявления

Путем наблюдения в микроскоп или микрофотографирования можно проследить процесс проявления отдельных микрокристаллов и эмульсионного слоя в целом. С экспонированной и проявленной пленки при помощи микротомы или лезвия бритвы делают небольшой тонкий поперечный срез. Срез помещают на стеклянную пластинку

в каплю воды и покрывают покровным стеклом. На срезе при увеличении, например, в 100—200 раз можно видеть отдельные зерна. Удастся подсчитать, что на всю толщину слоя приходится 20—30 рядов (зерна не лежат правиль-

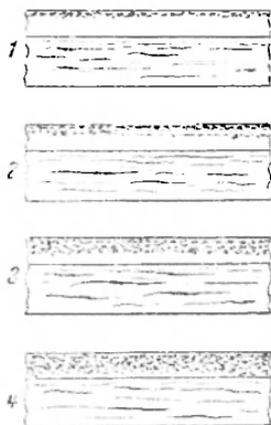


Рис. 5. Поперечные микросрезы участков пленки, одинаково экспонированных, но проявленных в разное время; проявление начинается у поверхности (1), продолжается в глубину (2, 3) и, наконец (4), захватывает весь слой

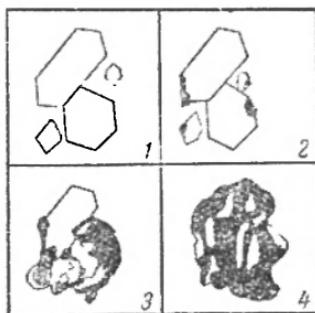


Рис. 6. Последовательные стадии проявления экспонированных эмульсионных зерен (1, 2, 3, 4 — сфотографированы через каждые 3 мин. проявления)

ными рядами, поэтому подсчет весьма приблизительный!).

Неравномерность распределения зерен в эмульсионном слое создает зернистую структуру фотографического изображения. На фотоувеличениях (10—20 $\times$ ) отдельные зерна не видны; пятнистость изображения, называемая зернистостью, вызывается не отдельными зернами, а теми почернениями, которые образуются неравномерным распределением их в эмульсионном слое. На рис. 5 можно видеть ход проявления в слое. Процесс идет от поверх-

ности в глубину и при достаточной продолжительности захватывает весь слой.

Процесс проявления отдельных микрокристаллов был зафиксирован в кинофильме. Кадры из этого фильма приведены на рис. 6. Процесс проявления отдельного микрокристалла начинается у центра проявления и постепенно захватывает весь микрокристалл.

Процесс проявления отдельных микрокристаллов бромистого серебра можно наблюдать в микроскоп при увеличении в 100 раз. Для этого готовят крупные кристаллы бромистого серебра. К раствору азотнокислого серебра (например, 2 г) прибавляют раствор бромистого калия (около 1,5 г). При смешивании растворов происходит реакция (см. стр. 5). Бромистое серебро готовят в конической колбе с притертой стеклянной пробкой. Получив в осадке бромистое серебро, его промывают несколько раз водой. Для этого прибавляют воду и встряхивают несколько раз колбу, закрыв ее пробкой. Затем осторожно сливают воду, стараясь не увлечь по возможности бромистое серебро. По окончании промывки прибавляют несколько миллилитров крепкого (25%-ного) раствора аммиака. Часть бромистого серебра растворяется, а часть остается в осадке (если аммиака взято не слишком много по отношению к бромистому серебру). Колбу с раствором и осадком хранят в темноте или заворачивают в черную бумагу.

В пробирку или капельницу берут немного аммиачного раствора бромистого серебра и разбавляют его водой 1:1. Затем на чистое предметное стекло помещают каплю приготовленного раствора и рассматривают в микроскоп. Легко обнаруживаются большие кристаллы в виде треугольников или шестиугольников. Встречаются и крупные прямоугольные таблички. Наблюдается также множество мелких кристаллов. Крупные кристаллы по своим размерам во много раз превосходят кристаллы фотографической эмульсии.

Для наблюдения процесса проявления каплю проявителя помещают на предметное стекло вблизи капли аммиачного раствора бромистого серебра. После чего острием карандаша приводят в соприкосновение каплю проявителя с границей капли аммиачного раствора бромистого серебра. Растворы при этом быстро смешиваются. Наблюдать надо немедленно после соприкосновения капель.

Вследствие того что весь опыт проводится на свету, кристаллы бромистого серебра сильно засвечиваются. Проявление начинается сразу во многих точках. Образовавшиеся черные точки металлического серебра быстро увеличиваются в размерах, и очень скоро весь микрокристалл становится черным.

Интересна картина проявления микрокристаллов разными проявителями. Обычно в случае быстрого проявителя форма кристалла при проявлении не нарушается или изменяется незначительно. В медленных проявителях форма кристалла изменяется до неузнаваемости.

Следует иметь в виду, что условия проявления отдельных крупных кристаллов бромистого серебра, полученных при кристаллизации их из аммиачного раствора, отличаются от условий проявления мелких эмульсионных кристаллов бромистого серебра, находящихся в желатиновом слое.

С открытием электронного микроскопа, позволяющего получать, например,  $100\,000\times$  увеличение, удалось проникнуть во внутреннее строение проявленного кристалла бромистого серебра. Оказалось, что оно состоит из тончайших нитей серебра.

## Глава V

### ПРОЯВИТЕЛИ

#### Характеристика проявителя

С химической стороны проявитель характеризуется своим химическим составом — качественным и количественным. Концентрации веществ в проявителях очень разнообразны. Обычная концентрация проявляющих веществ 5—8 г, в концентрированных проявителях она увеличивается до 30—50 г на 1 л. Одновременно увеличивается во столько же раз против нормального содержание щелочи (в данном случае едкой щелочи). С другой стороны, для медленного вертикального проявления в баках применяются сильно разбавленные проявители с содержанием проявляющих веществ в долях грамма и с соответственно уменьшенным количеством других веществ.

Различные химические особенности рецептов проявителей связаны с используемым проявляющим веществом, с количеством сульфита, который в некоторых случаях (в мелкозернистых проявителях) вводится в очень больших (5-кратных) количествах, с наличием или отсутствием бромистого калия, а также различных специальных веществ.

С фотографической стороны проявитель характеризуется многими признаками, главные из них следующие:

- избирательная способность и вуалирующая способность;
- быстрота работы;
- максимальный контраст;
- индукционный период;
- влияние на светочувствительность;
- влияние на зернистость и разрешающую способность;
- сохраняемость и истощаемость;
- влияние на цвет проявленного изображения.

**Избирательная способность проявителя.** Основным свойством проявителя, обуславливающим самую сущность про-

цесса проявления и получения высококачественного фотографического изображения, является избирательная способность проявителя. При проявлении восстанавливаются не только экспонированные, измененные светом, микрокристаллы, но и неэкспонированные микрокристаллы. Первые образуют изображение, вторые — вуаль. Вуаль вредит качеству изображения, в особенности в темных местах, где, во-первых, плотность ее больше, чем в местах, сильно экспонированных (там росту вуали препятствуют образующиеся ионы брома), и, во-вторых, плотность вуали очень близка к плотности изображения в этих местах. Следовательно, небольшой участок, где имеется только вуаль, и соседний участок, где проявилось очень слабое изображение (под действием недостаточной экспозиции), могут быть плохо или даже вовсе не различимы глазом.

Таким образом, основное требование к проявителю состоит в том, чтобы он обладал наибольшей избирательной способностью, или, иначе говоря, чтобы скорость проявления изображения была возможно большей по сравнению со скоростью проявления вуали. Отношением этих скоростей и выражают количественно величину избирательной способности проявителя.

**Вуалирующая способность проявителя.** Со степенью избирательной способности, очевидно, тесно связано вуалирующее действие проявителя; его можно характеризовать величиной вуали, которая получается при проявлении до определенного желаемого контраста.

Сравнение различных проявляющих веществ с применением аналогичной рецептуры показало, что вуалирующее действие и избирательная способность их не одинаковы. Например, парааминофенол и глицин обладают большей избирательной способностью и дают меньшую вуаль, чем метол и гидрохинон.

Значительное влияние на величину избирательной способности оказывает температура. При повышении температуры проявителя скорость проявления вуали увеличивается быстрее, чем скорость проявления изображения, избирательная способность уменьшается.

**Быстрота работы.** Быстрота работы проявителя определяется временем, необходимым для достижения нужного контраста изображения. Быстрота работы зависит от температуры, она увеличивается примерно вдвое при повышении температуры на каждые 10°C. Для различных рецептов

и температур она может варьировать в пределах от долей секунды до нескольких часов. Большая быстрота работы имеет существенное значение в специальных областях применения фотографии: в медицине, при регистрации промышленных процессов, в военном деле, в съемке спортивных состязаний и т. п.

**Максимальный контраст.** Максимальный контраст негатива для различных проявителей различен. Исследования, правда, показали, что для очень различных по составу проявителей — быстрых и энергичных, с высоким рН и медленных, с низким рН — максимальное значение контраста негатива одинаково. Однако многие проявители, например некоторые мелкозернистые, физические, не дают возможности даже при очень длительном проявлении получить контраст изображения, достигаемый в проявителях нормального типа. Для малоформатных негативов, как правило, применяются медленные проявители, которые позволяют получить малоконтрастные изображения. Для обычных негативов, с которых производится контактная печать, применяются обычно проявители со средней скоростью работы или быстроработающие.

**Индукционный период.** Индукционным периодом называется время проявления первых видимых глазом следов изображения. Он тесно связан с быстротой работы проявителя. Между величиной индукционного периода и продолжительностью полного проявления изображения существует определенное соотношение, однако неодинаковое для различных проявителей. Этим соотношением раньше широко пользовались для визуального контроля проявления. Определив продолжительность индукционного периода и зная из опыта упомянутое соотношение, проявление проводили в течение определенного времени. Наличие значительного индукционного периода, в особенности у медленно работающих проявителей, объясняется тем, что требуется определенное время для проникновения проявителя в слой и для образования некоторого количества металлического серебра. Проявление отдельных зерен вначале идет медленно, а затем все более ускоряется. Только по истечении определенного времени образующееся почернение становится заметным для глаза, в особенности в условиях лабораторного освещения.

**Влияние на светочувствительность.** С составом проявителя связана достигаемая величина светочувствительности

эмульсии. В большинстве случаев для очень различных по составу проявителей величины светочувствительности практически одинаковы. Однако очень малоэнергичные проявители (большинство мелкозернистых, физический, фиксирующий) дают уменьшенные значения светочувствительности. Значительное повышение светочувствительности достигается прибавлением гидразина и солей некоторых металлов. Уменьшение светочувствительности практически компенсируется увеличением экспозиции при съемке.

**Влияние на зернистость и разрешающую способность.** Этому вопросу было посвящено много исследований, цель которых заключалась в том, чтобы найти проявитель, уменьшающий зернистость и увеличивающий разрешающую способность светочувствительных слоев. Общий вывод состоит в том, что зернистость значительно уменьшается только в случае немногих мелкозернистых проявителей, в особенности парафенилендиаминовых. Уменьшение зернистости в проявителе типа «Д-76» подвергается сомнению. До сих пор не найден также проявитель, который заметно увеличивал бы разрешающую способность фотографических слоев.

**Сохраняемость и истощаемость.** Сохраняемость проявителей зависит главным образом от наличия сульфита и его концентрации и от величины рН. Особенно хорошо сохраняются проявители типа «Д-76» с повышенным количеством сульфита и низким значением рН. Бессульфитные проявители окисляются чрезвычайно быстро и должны использоваться немедленно после их составления. Сведения о сохраняемости некоторых проявителей были приведены ранее (стр. 42).

**Влияние на цвет проявленного изображения.** Цвет проявленного изображения зависит от двух условий: образования окрашенных продуктов окисления и размеров проявленных зерен серебра. Окрашенные продукты окисления образуются преимущественно при малом количестве сульфита или в отсутствие его. Размеры проявленных зерен определяются в первую очередь размерами непроявленных зерен эмульсии. Мелкозернистые эмульсии дают изображения с коричневатым оттенком. С обычными эмульсиями такой же оттенок получается при применении парафенилендиаминовых и некоторых других проявителей, обладающих способностью растворять бромистое серебро, вследствие чего размеры зерен уменьшаются.

## Классификация проявителей

Большое разнообразие типов проявителей и множество отдельных рецептов, опубликованных в литературе, объясняется разнообразием свойств фотографических материалов и требований, предъявляемых к проявителям, а также условиям проявления. Сюда относятся:

- желаемая быстрота работы;
- температурные условия проявления;
- требования к качеству изображения;
- условия экспонирования;
- разница в свойствах негатива и негативных материалов и в особенностях получаемых на них изображений.

В отношении быстроты работы проявители можно разделить на три категории: проявители нормального типа — с временем проявления в несколько минут при нормальной температуре и правильной экспозиции; быстрые и сверхбыстрые проявители — с уменьшением времени проявления до 1 мин. или до нескольких секунд и медленные проявители — с временем проявления 10—20 мин. и более. Хотя и обычные проявители можно применять при температурах, несколько отличающихся от нормальной (18—20° С), но для проявления в условиях жаркого и холодного климата рекомендуются специальные проявители, называемые иногда тропическими и арктическими.

В отношении требований к качеству изображения различаются проявители контрастно работающие и мягко работающие, что до известной степени соответствует быстрым и медленным проявителям. Проявители, рекомендуемые для получения изображений с уменьшенной зернистостью, называются мелкозернистыми. В случае неправильной выдержки применяют проявители для недодержек и передержек.

Деление проявителей на негативные и позитивные до известной степени условно, потому что многие проявители пригодны как для негативных материалов, так и для позитивных. С другой стороны, некоторые негативные проявители, а именно медленные для малоформатных негативов, непригодны для проявления фотобумаг и других позитивных материалов.

Кроме того, проявители можно классифицировать на химические и физические; в последних серебро, из которого строится изображение, не образуется восстановлением

из галоидного серебра, как при химическом проявлении, а осаждается из проявляющего раствора, содержащего серебряную соль. Далее, существуют так называемые фиксирующие проявители или растворы для одновременного проявления и фиксирования.

Из сказанного видно, что все многочисленные типы проявителей невозможно классифицировать по какому-то одному признаку.

В нашу задачу не входит подробное изложение рецептуры проявителей, она приводится в соответствующих руководствах и справочниках по фотографии. Ниже рассматриваются только основные типы проявителей и приводится минимальное количество рецептов.

### **Проявители нормального типа. Быстрые, медленные, выравнивающие, мелкозернистые**

**Проявители нормального типа.** Исходя из уравнения реакции проявления, а также из практического опыта, был предложен следующий рецепт нормального проявителя:

|  |                  |
|--|------------------|
| Проявляющее вещество . . .   | 0,05 М           |
| Углекислый натрий в количестве, необходимом для достижения рН=10,5 . . . . . | 0,20 М...20—25 г |
| Сульфит натрия безв. . . . .   | 0,20 М...20—25 » |
| Вода . . . . .   | до 1 л           |

Примером может служить проявитель К. В. Цибилова, применяемый для сенситометрического испытания пластинок разных сортов. Он является наилучшим и для фотографической практики. Состав его следующий:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Метол . . . . .                 | 1 г    |
| Гидрохинон . . . . .            | 5 »    |
| Сульфит натрия безв. . . . .    | 26 »   |
| Углекислый натрий безв. . . . . | 20 »   |
| Бромистый калий . . . . .       | 1 »    |
| Вода . . . . .                  | до 1 л |

Время проявления пластинок 6 — 8 мин.

Этот проявитель можно с успехом применять для проявления фотобумаг без разбавления или, если желательно более медленное проявление, то с разбавлением водой 1 : 1 — для диапозитивов, позитивных пленок и в других случаях, когда требуется получить изображение достаточно высокого контраста в течение сравнительно короткого времени.

Проявитель выпускается в готовом виде (сухой состав) в парафинированных картонных коробках, он состоит из двух смесей: в первой — метол 0,5 г, гидрохинон 2,5 г и во второй — сульфит безводный 13 г, углекислый натрий безв. 10 г и бромистый калий 0,5 г.

**Быстрые проявители** применяются главным образом в специальных работах. Проявители этого типа дают контрастное изображение очень быстро—в пределах времени от 1 мин. до нескольких секунд. В последние годы достигнуто рекордное время быстрого проявления — 1 сек. и даже доли секунды, но оно достигается только со специальными фотографическими материалами, эмульсионный слой которых позволяет производить обработку при температуре 50—60° С, так как ускорение проявления достигается не только подбором состава проявителя, но главным образом посредством повышения температуры.

В обычной фотографической практике для быстрого проявления можно применять обычный метолгидрохиноновый проявитель с содой, прибавив к нему примерно 5 г едкого натра на 1 л раствора.

В специальных быстрых и сверхбыстрых метолгидрохиновых или гидрохиновых проявителях применяются очень высокие концентрации проявляющих веществ и едкой щелочи, а также бромистого калия (во избежание слишком большой вуали). У таких проявителей величина рН достигает 11,5—12,0.

**Медленные, выравнивающие, мелкозернистые проявители.** Медленные проявители получили в настоящее время широкое распространение для проявления малоформатных негативов.

Основное преимущество их состоит в том, что они позволяют получить изображение малого контраста и избежать перепроявления. С увеличением времени проявления контраст увеличивается очень медленно.

Выравнивающее действие медленных проявителей объясняется тем, что эти проявители содержат малое количество щелочи. В сильно экспонированных участках изображения проявитель благодаря этому быстро истощается не только вследствие образования бромида, но и в результате уменьшения величины рН. Таким образом, в этих участках проявление замедляется и оно протекает не полностью. Наоборот, в слабо экспонированных участках проявитель расходуется немного, он не истощается и его оказывается

достаточно для полного проявления. Задержка в нарастании плотностей в сильно экспонированных участках и нормальные нарастания их в слабо экспонированных участках приводят к смягчению контраста. Лишь при очень продолжительном времени проявления контраст увеличивается значительно, если этому не препятствует сильный рост вуали.

К медленным проявителям с выравнивающим действием относятся так называемые мелкозернистые проявители. Существуют различные типы мелкозернистых проявителей. Выше уже упоминалось о парафенилендиаминовых проявителях. Современные мелкозернистые проявители — это главным образом метолгидрохиноновые и метоловые, слабощелочные и с большим количеством сульфита. Действие этих проявителей в смысле уменьшения зернистости объясняется тем, что сульфит частично растворяет бромистое серебро. Некоторые мелкозернистые проявители содержат кроме сульфита еще и другие, более энергичные растворители бромистого серебра, например роданистый калий, тиосульфат натрия.

Однако в настоящее время еще нельзя считать доказанным, что зернистость проявленного изображения обуславливается частичным растворением зерен галоидного серебра, в частности потому, что, как уже упоминалось, зернистость, наблюдаемая при увеличении, обуславливается не индивидуальными зернами серебра, а их неравномерным распределением в эмульсионном слое. Величина рН мелкозернистых проявителей различна в зависимости от их состава, но обычно достигает не более 8,5—9,0.

Общим недостатком мелкозернистых проявителей является их быстрая истощаемость. Многие из них требуют увеличения экспозиции при съемке. Приводим несколько рецептов, полезность которых доказана практикой.

**Проявитель «Агфа-12».** Этот проявитель применяется для стандартного испытания малоформатных пленок (проявитель «Н-1») и поэтому может быть рекомендован для любительской фотографии:

|                                 |      |   |
|---------------------------------|------|---|
| Метол . . . . .                 | 8    | г |
| Сульфит натрия безв. . . . .    | 125  | » |
| Углекислый натрий безв. . . . . | 5,75 | » |
| Бромистый калий . . . . .       | 2,5  | » |
| Вода . . . . .                  | до 1 | л |

Время проявления примерно 12 мин.

### Проявитель «Д-76»

Этот проявитель получил широкое распространение в фотографии и кинематографии для проявления малоформатных пленок:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Метол . . . . .              | 2 г    |
| Гидрохинон . . . . .         | 5 »    |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 100 »  |
| Бура . . . . .               | 2 »    |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Примерное время проявления 15 мин.

### Проявитель «ДК-20»

Этот проявитель характерен тем, что содержит кроме большого количества сульфита еще роданистый калий:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Метол . . . . .              | 5 г    |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 100 »  |
| Бура . . . . .               | 2 »    |
| Роданистый калий . . . . .   | 1 »    |
| Бромистый калий . . . . .    | 0,5 »  |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Примерное время проявления 15 мин.

### Проявитель «Д-25»

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Метол . . . . .              | 7,5 г  |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 100 »  |
| Бисульфит натрия . . . . .   | 15 »   |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Проявитель не содержит ускоряющего вещества; примерное время проявления—30 мин.

**Ортомикроль.** Химической промышленностью выпускается готовый сухой мелкозернистый проявитель ортомикроль. Расфасовывается в парафинированные картонные патроны в комплектах, рассчитанных на приготовление 300 и 600 мл раствора. В одном патроне, рассчитанном на 300 мл воды, содержится:

|   |        |
|---|--------|
| Оксэтилортоаминофенол сульфат . . . . . | 1,8 г  |
| Сульфит натрия безв. . . . .            | 30,0 » |
| Углекислый натрий безв. . . . .         | 3,0 »  |
| Бромистый калий . . . . .               | 0,15 » |

Время проявления малоформатных пленок при 18°C 25 мин. В 300 мл можно обработать 4 м пленки.

## Проявители для проявления при повышенной и пониженной температуре. Проявители для недодержек [и передержек

**Проявители для проявления при повышенной и пониженной температуре.** Для проявления при температуре до 25—27°C рекомендуется пользоваться достаточно энергичным проявителем с добавлением большого количества сернокислого натрия (глауберовой соли), обычно 100 г на 1 л. Сернокислый натрий не принимает участия в процессе проявления. Роль его состоит в том, что он уменьшает набухаемость эмульсионного слоя и тем самым увеличивает его прочность во время проявления. Приводим один из рецептов:

|                                    |        |
|------------------------------------|--------|
| Парааминофенол . . . . .           | 7 г    |
| Сульфит натрия безв. . . . .       | 50 »   |
| Углекислый натрий безв. . . . .    | 50 »   |
| Сернокислый натрий кристаллический | 100 »  |
| Вода . . . . .                     | до 1 л |

Так как сернокислый натрий действует только во время проявления, необходимо после ополаскивания задубить слой в растворе хромовых квасцов (30 г квасцов и 140 г сернокислого натрия на 1 л дубящего раствора), после чего фиксировать в дубящем фиксаже.

Для проявления при температурах до 25—26° С рекомендуется также проявитель «Д-25».

В случае сильно повышенной температуры, примерно до 40° С, необходимо сильное дубление эмульсионного слоя до проявления в специальной дубящей ванне или же введение в проявитель сильно дубящего вещества — формалина.

Предварительное или одновременное с проявлением дубление формалином очень эффективно, но применение формалина крайне неудобно из-за его сильного действия на слизистые оболочки и резкого запаха. Формалин представляет собой 38%-ный раствор формальдегида. Химическая формула формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ .

Удобнее пользоваться параформальдегидом (параформом) — твердой формой формальдегида, имеющего тот же химический состав, но утроенные молекулы  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ . Параформ, однако, выпускается пока в ограниченном количестве.

Для проявления при пониженной температуре применяются наиболее энергичные проявители. Для проявления

при 15—10° С к стандартному метолгидрохиноновому проявителю на 1 л прибавляют 10 мл при 15°С и 20 мл при 10° С 40%-ного раствора едкого кали или 30%-ного раствора едкого натра.

При температурах до 0°С рекомендуется такой проявитель:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Гидрохинон . . . . .         | 45 г   |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 90 »   |
| Едкий натр . . . . .         | 38 »   |
| Бромистый калий . . . . .    | 30 »   |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Применяется с разбавлением водой 1 : 1.

При температурах немного ниже 0°С проявляющие растворы замерзают. Во избежание этого прибавляется вещество, препятствующее замерзанию, обычно гликоль (органическое вещество, простейший двухатомный спирт  $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ ). Процесс проявления при температурах значительно ниже 0°С протекает очень медленно: десятками минут и даже часами.

**Проявители для недодержек.** Несмотря на многочисленные попытки разработать рецепт проявителя, который позволил бы получить нормальные негативы в случае недодержек при съемке, эта задача до настоящего времени не разрешена. Сильные недодержки нельзя исправлять подбором состава проявителя. Ограничимся приведением одного рецепта, дающего улучшение проработки деталей в теневых участках по сравнению с другими проявителями:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Метол . . . . .              | 14 г   |
| Гидрохинон . . . . .         | 14 »   |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 52,5 » |
| Едкий натр . . . . .         | 9 »    |
| Бромистый калий . . . . .    | 9 »    |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Средняя продолжительность проявления при 20°С—5 мин.

Для полного растворения проявляющих веществ прибавляется 50 г денатурированного спирта.

Из мелкозернистых проявителей наилучшим в отношении достижения величины светочувствительности является проявитель «Д-76».

Повышение чувствительности в 2—3 раза, т. е. улучшение проработки мало экспонированных теневых участков, может быть достигнуто прибавлением гидразина к метолгидрохиноновому проявителю, однако за счет качества

изображения — резкого увеличения зернистости и уменьшения разрешающей способности. Проявители этого типа пока не нашли применения в обычной фотографической практике, но имеют значение при специальных применениях фотографии, где упомянутые недостатки качества изображения считаются допустимыми.

**Проявители для передержек.** Передержку, если она не очень велика, можно исправить, применяя проявители с повышенным количеством бромистого калия, причем целесообразно пользоваться гидрохиноновым проявителем при пониженной температуре. Рекомендуется следующий рецепт для проявления при 12° С:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Гидрохинон . . . . .         | 7 г    |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 25 »   |
| Сода безводная . . . . .     | 12 »   |
| Бромистый калий . . . . .    | 5 »    |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Количество бромистого калия можно варьировать в зависимости от степени передержки.

### Проявители физические, фиксирующие и бессульфитные

**Физическое проявление и рецептура физических проявителей.** Процесс физического проявления, по существу, значительно отличается от обычного химического проявления. Он состоит в том, что экспонированный фотографический слой помещается в раствор, содержащий соль серебра ( $\text{AgNO}_3$ ) и проявляющее вещество. Последнее восстанавливает в растворе соль серебра в металлическое серебро, которое осаждается на центрах скрытого изображения, после чего изображение фиксируется. В литературе рекомендуется такой способ физического проявления:

#### Запасной раствор

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Метол . . . . .                | 20 г   |
| Лимонная кислота . . . . .     | 100 »  |
| Лимоннокислый натрий . . . . . | 15 »   |
| Вода . . . . .                 | до 1 л |

Для предупреждения образования плесени в раствор рекомендуется добавлять очень небольшое количество карболовой кислоты. Непосредственно перед проявлением на 100 мл раствора прибавляется примерно 7 мл 10%-ного раствора азотнокислого серебра. Проявление происходит

медленно, причем необходимо одну порцию проявителя заменять другой, свежей. При съемке необходима передержка. В работе требуются полная чистота посуды и чистые химические вещества.

Особый интерес представляет способ физического проявления после фиксирования. В этом способе пластинка сначала фиксируется.

В фиксаже она становится совершенно прозрачной, но тем не менее ее можно проявить. В результате экспонирования в ней остались центры скрытого изображения, состоящие из серебра. Фиксирование проводится в особых условиях. Известно, что кислый фиксаж обладает способностью несколько растворять мелкоизмельченное металлическое серебро. Поскольку центры проявления очень малы по размерам, кислый фиксаж полностью их растворяет. Ввиду этого фиксирование проводят в щелочной среде. Используют 25—30%-ный раствор тиосульфата натрия с прибавлением 10 мл аммиака. Фиксируют приблизительно 5 мин. и промывают в нескольких сменах воды, подщелоченной аммиаком. После окончания фиксирования обработку проводят на свету. Рецепт проявителя:

#### Р а с т в о р А

|   |        |
|---|--------|
| Сульфит натрия безв. . . . .                    | 180 г  |
| Азотнокислое серебро, 10%-ный раствор . . . . . | 75 мл  |
| Вода . . . . .                                  | до 1 л |

#### Р а с т в о р Б

|                                     |        |
|-------------------------------------|--------|
| Сульфит натрия безв. . . . .        | 20 г   |
| Парафенилендиамин (основание) . . . | 20 »   |
| Вода . . . . .                      | до 1 л |

Непосредственно перед проявлением смешивают 5 частей раствора А и одну часть раствора Б. Проявление длится несколько часов, раствор сменяется через каждый час. Изображение получается очень слабым. При съемке необходима сильная передержка.

**Фиксирующие проявители.** Это совершенно особый вид проявителей, дающих возможность проводить процесс проявления и фиксирования одновременно, как одну операцию. В фотографической практике строго запрещается заносить тиосульфат в проявитель. Однако это строгое правило имеет исключения. Выше уже был приведен рецепт мелкозернистого проявителя с роданистым калием. Однако

в нем процесс фиксирования происходит в очень слабой степени и преследует цель не собственно фиксирования, а лишь незначительного растворения галоидного серебра. В фиксирующих проявителях тиосульфат натрия вводится в больших количествах. Таким образом, одновременно с нормальной скоростью идут оба процесса — проявление и фиксирование. Чрезвычайно важно, чтобы фиксирование не опередило проявления, т. е. чтобы не растворилось слишком много галоидного серебра, так как в этом случае его останется недостаточно для построения фотографического изображения. Наоборот, если фиксирование идет слишком медленно, то, прежде чем оно закончится, изображение будет перепроявлено. Современные фиксирующие проявители рассчитаны на прибавление к энергичному метолгидрохиноновому проявителю едкого натра и значительного количества тиосульфата, примерно 100 г на 1 л.

Приводим один из рекомендованных рецептов:

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Метол . . . . .              | 15 г   |
| Гидрохинон . . . . .         | 8 »    |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 30 »   |
| Тиосульфат натрия . . . . .  | 90 »   |
| Едкое кали . . . . .         | 25 »   |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Рекомендуется добавить 60 г сахара. Время обработки устанавливается путем проб.

Выбор наиболее подходящего рецепта зависит от сорта фотографического материала и определяется посредством проб, исходя из рецепта, подобного приведенному выше, но с различным количеством тиосульфата, например 60, 80, 100, 120 г/л.

Недостаток способа одновременного проявления и фиксирования заключается в потере светочувствительности (т. е. требуется увеличение экспозиции при съемке) и повышении вуали. Последнее объясняется тем, что проявитель восстанавливает в растворе и в эмульсионном слое образовавшиеся серебрянотиосульфатные соли с выделением металлического серебра.

**Бессульфитные проявители.** Мы уже неоднократно упоминали о бессульфитных проявителях. Наилучшие результаты дают проявители с пирокатехином или пирогаллолом. Приводим один из рецептов, опубликованных в литературе:

|                          |           |
|--------------------------|-----------|
| А. Пирокатехин . . . . . | 5 г       |
| Вода . . . . .           | до 500 мл |

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| Б. Сода . . . . . | 40 г      |
| Вода . . . . .    | до 500 мл |

Растворы смешиваются непосредственно перед употреблением в равных объемах. Время проявления около 30 мин. (приблизительно). Если полученное изображение, состоящее из серебра и окрашенных продуктов окисления, обработать ослабителем, например фермеровским (см. стр. 120), то можно удалить все серебро, после чего остается изображение, состоящее только из красителя; с него можно производить печать.

### Процесс с диффузионным переносом изображения

Недавно разработан процесс с диффузионным переносом. Позитивное изображение получается одновременно с негативным, причем образование позитивного изображения происходит за счет негативного благодаря процессу диффузии. Этот способ был описан еще в 1923 г.

Экспонированный обычным образом слой А пропитывается проявителем и затем приводится в контакт с другим слоем Б, равномерно засвеченным; в слое А получается негативное изображение, а в слое Б — позитивное. Был рекомендован амидоловый проявитель следующего состава:

|  |        |
|--|--------|
| Амидол . . . . .                         | 3 г    |
| Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 20 »   |
| Вода . . . . .                           | 100 мл |

Проявитель быстро и равномерно наносится валиком на экспонированный слой А. Сейчас же с ним приводится в контакт слой Б, предварительно равномерно засвеченный рассеянным светом и обработанный 2 мин. в растворе:

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Уксусная кислота . . . . . | 1 г    |
| Вода . . . . .             | 400 мл |

Избыток воды отжимается. Время контакта слоев А и Б равно 3—6 мин. После этого слои разделяются, слой Б фиксируется, помещается в ванну с уксусной кислотой и промывается.

С физико-химической стороны сущность способа состоит в следующем. В слое А в сильно экспонированных местах расходуется большая часть проявителя, в то время как в слабо экспонированных местах проявителя расходуется немного. Благодаря контакту со слоем Б происходит диффузия проявителя в слой Б, в котором имеются сереб-

ряные центры, полученные путем предварительной за- светки; в слое Б происходит процесс проявления. Понятно, что в тех участках, которые находятся под сильно экспонированными деталями, из-за истощенного проявителя процесс восстановления пойдет в незначительной степени, т. е. под большим почернением негативного изображения получится слабое почернение. Наоборот, под слабо экспонированными участками благодаря проникновению неистощенного проявителя получится сильное почернение. Очевидно, таким образом, что под негативным изображением слоя в результате процесса диффузии и проявления получится позитивное изображение в слое Б.

Был предложен и ряд других аналогичных способов, которые, однако, не получили практического применения, хотя были очень интересны и оригинальны.

Значительно позже (1938) случайно был установлен следующий факт. При загрязнении проявителя фиксажем в баритовом слое бумаги (находящемся под эмульсионным слоем) возникает слабое негативное изображение, соответствующее тому позитивному изображению, которое было получено в эмульсионном слое.

Было предположено, что негативное изображение возникало вследствие того, что содержащийся в проявителе фиксаж растворял невосстановленное галоидное серебро; образовавшиеся комплексные соли диффундировали в баритовый слой и восстанавливались в нем под действием каких-либо веществ в металлическое серебро. Очевидно, что в слабо экспонированных участках, где проявления не было или оно протекало в очень незначительной степени, концентрация образовавшихся растворенных солей серебра была наибольшей и почернение в баритовом слое было также наибольшим. Наоборот, под сильно освещенными местами негатива должно было получиться наименьшее почернение или не получалось никакого почернения.

Этот факт послужил толчком для разработки соответствующих практических способов, в которых стали применяться два слоя, приводимые в контакт, причем в слой, где получалось позитивное изображение, было предложено вводить следы коллоидного серебра, частицы которого служили центрами образования изображения.

Разработанный в настоящее время процесс с диффузионным переносом осуществлен в отечественном фотоаппарате «Момент» и состоит в следующем.

Аппарат для съемки имеет обычное устройство. В нем имеются две катушки, расположенные в противоположных концах камеры; на одну из них намотана негативная бумага, на другую — специальная позитивная. Негативный материал после его экспонирования перематывается и вступает в контакт с позитивным материалом. Последний имеет расположенные через равные интервалы, соответствующие отдельным кадрам, ампулы с вязким проявляюще-фиксирующим раствором, т. е. с известным уже нам фиксирующим проявителем, но с прибавлением некоторых вязких органических веществ. Когда оба материала вступают в контакт, ближайшая ампула (или ампулы) раздавливается и вязкий раствор распространяется тончайшим слоем между лицевыми поверхностями обоих материалов. Затем бумага, состоящая из двух сложенных вместе материалов, вытягивается на один кадр по длине из аппарата, обрезается по краю кадра особым приспособлением и по истечении короткого времени, обычно около 1 мин., негативный и позитивный материалы разделяются. На одной пленке получается негативное, на другой — позитивное изображение.

### **Проявление с обращением негативного изображения в позитивное**

Существует способ обработки экспонированного материала, позволяющий непосредственно получить позитивное изображение сфотографированного сюжета. Этот способ называется процессом обращения. Его можно осуществить на любом светочувствительном материале, но наилучшие результаты получаются на специальных, так называемых обратимых (реверсивных) пленках. Существует также специальная реверсивная бумага.

Сущность процесса состоит в том, что после обычного проявления не производят фиксирования, т. е. галоидное серебро, оставшееся непроявленным, не удаляют, а, наоборот, растворяют металлическое серебро негативного изображения и затем засвечивают и проявляют оставшееся галоидное серебро, в результате получается позитивное изображение.

Сущность процесса наглядно поясняется на рис. 7.

Процесс обращения имеет важное значение для фото- и кинолюбителей. Узкую 16-мм кинопленку обрабатывают,

получая сразу позитив, благодаря чему исключается процесс печати. Понятно, что при этом можно получить позитив только в одном экземпляре. Для проявления негативного изображения на узкой обратимой пленке рекомендуется следующий рецепт:

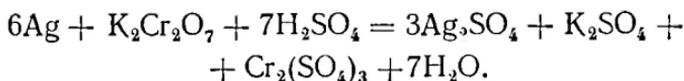
|                              |      |   |
|------------------------------|------|---|
| Метол . . . . .              | 2    | г |
| Гидрохинон . . . . .         | 14   | » |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 25   | » |
| Бромистый калий . . . . .    | 2    | » |
| Роданистый калий . . . . .   | 2,5  | » |
| Едкий натр . . . . .         | 2    | » |
| Поташ . . . . .              | 40   | » |
| Вода . . . . .               | до 1 | л |

Как видно из приведенного рецепта, проявитель берется очень энергичный, с добавлением небольшого количества растворителя галоидного серебра, а именно роданистого калия. Рекомендуемое время проявления 12 мин. Важно, чтобы проявление было полным. В сильно экспонированных местах (светах) негативного изображения надо получить возможно большее почернение, с тем чтобы в этих местах не осталось галоидного серебра. В противном случае оставшееся в этих местах галоидное серебро проявится при втором проявлении и света позитивного изображения не получатся достаточно прозрачными. Позитив будет непригоден для проекции.

Для той же цели, т. е. для получения прозрачных светов в позитиве, служит растворитель галоидного серебра; оставшееся не проявленным в светах негатива галоидное серебро частично или полностью растворяется (так как его в этих местах сравнительно мало). После проявления следует промывка (10 мин.), а затем обработка в обрабатывающем растворе:

|  |      |    |
|--|------|----|
| Двухромовокислый калий . . . . .           | 5    | г  |
| Серная кислота концентрированная . . . . . | 5    | мл |
| Вода . . . . .                             | до 1 | л  |

Обработка в этом растворе продолжается 5—7 мин. При этом происходит следующая химическая реакция, в результате которой серебро переходит в раствор в виде сернистого серебра:



После обращения и 5-минутной промывки производят осветление, состоящее в удалении желтой окраски, остающегося в слое двуххромовокислого калия. Осветление проводится 10%-ным раствором сульфита. Снова промывают 5 мин. Для того чтобы полностью проявить галоидное



Рис. 7. Схема процесса обращения

серебро, из которого состоит белое позитивное изображение, предварительно сильно засвечивают слой (после осветляющей и промывной ванн или в процессе промывки) в течение примерно 5—10 мин. лампой в 75 в с расстояния 1—2 м или рассеянным (не прямым) солнечным светом. Затем проводят второе проявление, для чего пригоден любой энергичный метолгидрохиноновый проявитель с углекислой щелочью (6—8 мин.). После кратковременной промывки производят фиксирование, поскольку некоторая часть галоидного серебра может оказаться непроявленной. После фиксирования следует окончательная промывка.

Процесс обращения имеет тот недостаток, что требует при съемке более точной выдержки. В случае недодержки,

т. е. когда негативное изображение будет иметь малую плотность даже в сильных светах, плотность позитивного изображения получится очень большой, оно как бы будет передержанным, что вполне понятно, потому что даже в сильных светах негативного изображения останется много галоидного серебра, которое проявится при втором проявлении. Наоборот, в случае передержки даже в слабо экспонированных участках негативного изображения проявится большое количество металлического серебра и останется сравнительно мало галоидного и, следовательно, после второго проявления получаются малые плотности.

Реверсивная бумага служит для копирования штриховых и полутоновых изображений. Для проявления ее рекомендуется очень энергичный проявитель следующего состава:

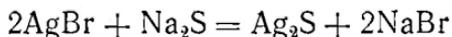
|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Гидрохинон . . . . .         | 40 г   |
| Сульфит натрия безв. . . . . | 80 »   |
| Едкое кали . . . . .         | 52 »   |
| Бромистый калий . . . . .    | 6 »    |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

Для работы раствор разбавляется 1 : 1. Время проявления 2 мин.

#### Состав обрабатывающего раствора

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| Двуххромовокислый калий . . . . . | 20 г   |
| Серная кислота . . . . .          | 40 мл  |
| Вода . . . . .                    | до 1 л |

Двуххромовокислый калий прибавляется к предварительно составленному раствору серной кислоты. Продолжительность обработки около 1 мин. Осветляющий раствор — 10%-ный раствор сульфита, продолжительность осветления около 1 мин. После каждой операции — промывка в течение 1 мин. Вместо второго проявления с предварительной засветкой применяют процесс чернения. Для чернения служит 1%-ный раствор сернистого натрия, под действием которого галоидное серебро по реакции



переходит в сернистое серебро.

Для чернения применяются иногда некоторые другие вещества, способные восстанавливать галоидное серебро в металлическое, например тиомочевина  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ .

## Глава VI

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФИКСИРОВАНИИ

### Цель фиксирования

AgBr

Выше мы установили, что в процессе проявления экспонированных фотоматериалов галоидное серебро светочувствительного слоя восстанавливается в металлическое не полностью, значительная часть его (до 75%) остается в слое и сохраняет чувствительность к свету. Убедиться в этом можно, вынеся проявленный негатив на свет: под действием его и оставшегося в слое проявителя негатив очень быстро темнеет. Если этот опыт повторить с негативом, предварительно промытым при неактивном освещении в воде, то процесс восстановления галоидного серебра также произойдет, но значительно медленнее. Наконец, сделаем третий опыт: при неактивном освещении промоем и высушим негатив, а затем сделаем с него отпечаток: позитивное изображение будет недостаточно контрастным (вялым).

Отсюда вывод: оставшееся после проявления галоидное серебро необходимо из слоя удалить. Для этой цели негатив подвергают фиксации.

В процессе фиксирования остаточное галоидное серебро удаляется из слоя негатива без разрушения металлического серебра, образующего изображение. Негатив, отфиксированный, а затем промытый и высушенный, сохраняется очень долго.

Фиксирование производится погружением негатива или позитива в раствор солей, образующих с галоидным серебром растворимую в воде комплексную соль. Такими веществами являются тиосульфат натрия или аммония, цианистый калий и ряд других соединений. В фотографии в качестве фиксирующего вещества почти исключительно употребляется тиосульфат натрия.

## Вещества, используемые при фиксировании

Для составления фиксирующих растворов используются следующие химические вещества: тиосульфат натрия, серная кислота, уксусная кислота, борная кислота, метабисульфит калия, бисульфит натрия, хлористый аммоний, алюминиево-калиевые квасцы и хромово-калиевые квасцы.

Тиосульфат натрия (гипосульфит), серноватистокислый натрий, является натриевой солью серноватистой кислоты. Тиосульфат натрия может быть кристаллическим и безводным. Кристаллический тиосульфат натрия наиболее распространен и представляет собой крупные или мелкие бесцветные прозрачные кристаллы состава  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллический тиосульфат натрия является устойчивым продуктом. Процесс выветривания, т. е. потеря кристаллизационной воды, протекает медленно и только в очень сухом месте. При выветривании химические свойства тиосульфата натрия не изменяются. Если кристаллы тиосульфата натрия нагревать в каком-либо сосуде, например в пробирке, то уже при температуре  $56^\circ\text{C}$  они начинают плавиться, а при более сильном и продолжительном нагревании кристаллизационная вода испарится и тиосульфат натрия превратится в безводную соль.

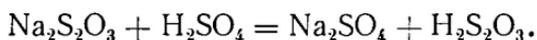
Безводный тиосульфат натрия имеет состав  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и представляет собой бесцветный рыхлый порошок. В фотографической практике он мало употребителен. Кристаллический продукт заменяется безводным в весовом отношении 1,5 : 1, т. е. 150 г кристаллического тиосульфата натрия соответствуют 100 г безводного.

Для целей фиксирования пригодны любые сорта тиосульфата натрия, он хорошо растворим в воде (при  $20^\circ\text{C}$  в 100 мл растворяются 41,8 г кристаллической соли), с повышением температуры его растворимость сильно увеличивается. При растворении тиосульфата натрия происходит сильное поглощение тепла, отчего температура воды понижается и процесс растворения замедляется. Поэтому растворять тиосульфат натрия следует в горячей воде ( $70\text{--}75^\circ\text{C}$ ).

Водный раствор тиосульфата натрия под влиянием света очень медленно разлагается с выделением серы. Однако в обычной фотографической практике это явление не имеет значения. Оно может уменьшить концентрацию тиосульфата натрия, если его раствор хранится без использования на свету в течение нескольких месяцев.

Тиосульфат натрия легко отличить от других веществ прибавлением к его раствору какой-либо сильной кислоты, например соляной или серной. В результате реакции выделится сернистый газ, легко определяемый по характерному запаху, и выпадет сера. Если концентрация растворов кислоты и тиосульфата натрия большая, то сера выпадает в осадок быстро, при растворах средней концентрации осадок образуется медленно, при растворах слабой концентрации раствор может только слегка помутнеть, приобретая молочную окраску. Необходимо иметь в виду, что при очень слабых концентрациях тиосульфата натрия или кислоты раствор может некоторое время оставаться совершенно прозрачным, и лишь постепенно мельчайшие частицы серы соединятся и станут видимыми для глаза. Чтобы ускорить выделение серы, рекомендуется встряхивать пробирку.

Разложение тиосульфата натрия под действием кислоты протекает по следующему уравнению:



Образовавшаяся серноватистая, или тиосерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , как соединение непрочное, немедленно разлагается на воду, сернистый газ и серу:



Если в каком-либо сосуде приготовить 35—40%-ный раствор тиосульфата натрия и приливать к части раствора разбавленную соляную или серную кислоту, то можно наблюдать процесс образования осадка серы. Отфильтруйте осадок, высушите его и, положив на кусочек жести, внесите в пламя горелки. Сера воспламенится, выделяя при горении удушливый сернистый газ. Разбавьте остаток раствора тиосульфата натрия 5 частями воды и влейте в него несколько капель серной кислоты. Через некоторое время раствор помутнеет вследствие выделения серы в очень мелкообразованном состоянии.

**Серная кислота**, называемая иногда купоросным маслом, имеет химическую формулу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чистая серная кислота представляет собой тяжелую бесцветную, малоподвижную жидкость, напоминающую масло. Уд. вес серной кислоты 1,84. Если серная кислота не бесцветна, то это указывает на то, что в ней имеются примеси.

Серная кислота жадно притягивает из воздуха влагу и потому обыкновенно содержит некоторое количество воды.

При работах с крепкой серной кислотой следует иметь в виду и обязательно выполнять следующие меры предосторожности.

1. При смешении серной кислоты с водой (для получения разведенной серной кислоты) надо серную кислоту лить в воду (запомните!); приливать ее следует небольшими порциями, потому что при смешении происходит сильное разогревание. Ни в коем случае нельзя приливать воду в серную кислоту, так как при этом происходит разбрызгивание, напоминающее взрыв.

2. При всех работах с крепкой серной кислотой надо быть особенно осторожным, не проливать кислоту и не допускать попадания ее на руки, одежду и другие предметы; после выливания серной кислоты из склянки край горлышка (если на нем осталась кислота) следует вытереть бумажкой (но не полотенцем).

3. Если крепкая серная кислота попадает на руки, одежду и т. п., то нужно хорошо обмыть их водой или еще лучше раствором соды.

4. Хранить серную кислоту надо в склянке со стеклянной притертой пробкой.

Крепкую серную кислоту легко отличить от других веществ по ее весу и внешнему виду. Кроме того, ее можно узнать при помощи следующего простого опыта.

Нальем в пробирку крепкой серной кислоты и опустим в нее чистую лучинку. Через некоторое время она почернеет, обуглится. Если взять 25 мл крепкой серной кислоты и приливать ее небольшими порциями к 100 мл воды, то будет происходить сильное разогревание.

**Уксусная кислота**  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , или  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . В чистом виде уксусная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления  $+17^\circ\text{C}$  и температурой кипения  $+118^\circ\text{C}$ . Такая кислота называется ледяной уксусной кислотой, потому что ее кристаллы похожи на лед. Жидкая концентрированная уксусная кислота содержит некоторое количество воды. Она представляет собой бесцветную летучую жидкость с очень сильным запахом и кислым вкусом. Уксусная кислота смешивается с водой в любых отношениях. Она горит слабо;

синеватым пламенем. Уксусная кислота ядовита: при приеме ее внутрь появляются боли в животе, рвота, при попадании на кожу образуются болезненные пузыри. В качестве противоядия рекомендуется прием питьевой соды внутрь или смачивание ею пораженных участков кожи.

В практике фотолюбителя удобнее пользоваться уксусной эссенцией как более доступным веществом, представляющим собой водный раствор уксусной кислоты различной концентрации (от 35 до 75%). Пищевая уксусная эссенция вполне пригодна для фотографических целей.

Если в рецепте указана ледяная уксусная кислота, а в распоряжении имеется уксусная эссенция, то легко сделать пересчет по следующей схеме:

$$X = \frac{a \cdot m\%}{n\%}, \quad \#\#\#$$

где  $X$  — искомое число миллилитров уксусной эссенции,  $a$  — весовое количество ледяной уксусной кислоты,  $m\%$  — ее концентрация в процентах,  $n\%$  — концентрация уксусной эссенции.

Пример: сколько миллилитров 35%-ной уксусной эссенции заменяет 10 мл ледяной уксусной кислоты ( $m\% = 100$ )? Решение:

$$X = \frac{10 \cdot 100}{35} = 28,2 \text{ мл.}$$

**Борная кислота**, или ортоборная кислота, имеет состав  $H_3BO_3$  и представляет собой соединение борного ангидрида ( $B_2O_3$ ) с водой. Борная кислота имеет вид блестящих полупрозрачных чешуйчатых кристаллов, жирных на ощупь. При хранении не изменяется. В холодной воде растворяется плохо (при  $20^\circ C$  в 100 мл растворяется 4 г), в горячей — хорошо (при  $70^\circ C$  в 100 мл растворяется 16 г). Борная кислота является антисептическим средством. Характерная реакция: спиртовый раствор борной кислоты горит зеленым пламенем.

**Лимонная кислота**  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ . Формула часто пишется так:  $C_3H_4(OH) \cdot (COOH)_3 \cdot H_2O$ .

Кислота представляет собой бесцветные, сильнокислые на вкус кристаллы, очень хорошо растворимые в воде, особенно в горячей. При хранении лимонная кислота не изменяется.

Лимонная кислота вводится в фиксирующие растворы в количестве 15—20 г на литр и в стоп-растворы в количестве 35—40 г на литр.

Все сорта лимонной кислоты, за исключением технической, пригодны для фотоработы.

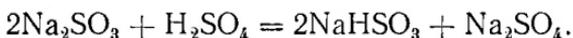
Характерная реакция: при действии серной кислоты на концентрированный раствор лимонной кислоты и последующем его нагревании выделяется углекислый газ и ацетон. Последний определяется по характерному запаху.

**Метабисульфит калия**  $K_2S_2O_5$  является как бы соединением сульфита калия и сернистого ангидрида, т. е. его химическую формулу можно написать так:  $K_2SO_3 \cdot SO_2$ . Метабисульфит калия представляет собой крупные или мелкие бесцветные кристаллы, сильно пахнущие сернистым газом. Соль весьма неустойчива и легко теряет сернистый газ, постепенно превращаясь в сульфат калия. Водный раствор метабисульфита калия имеет кислую реакцию и также сильно пахнет сернистым газом. Растворять метабисульфит калия в горячей воде нельзя, так как при этом он теряет много сернистого газа. Он хорошо растворим в воде: при  $15^\circ C$  в 100 мл растворяется 33 г соли. Хранить его надо в банках из желтого стекла, пробки которых залиты парафином, иначе соль быстро выветривается. Соль и раствор непригодны для введения в фиксаж, если запах сернистого газа исчез.

**Бисульфит натрия**, натрий кислый сернистокислый,  $NaHSO_3$ , представляет собой белый порошок, сильно пахнущий сернистым газом. Хорошо растворим в воде: при  $15^\circ C$  в 100 мл растворяется 39,2 г. Бисульфит натрия на воздухе выделяет сернистый газ и, поглощая кислород, переходит в сульфат натрия. Бисульфит натрия можно растворять только в холодной воде, иначе соль разлагается.

Из-за малой сохраняемости промышленность не вырабатывает бисульфит натрия в виде соли.

В фотографической практике бисульфит натрия готовят, пользуясь сульфитом натрия и серной кислотой. Для того чтобы при взаимодействии сульфита натрия с серной кислотой образовался бисульфит натрия, а не произошло разложения сульфита натрия, их необходимо взять в определенном соотношении, определяемом уравнением:



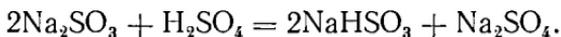
Молекулярный вес кристаллического сульфита натрия равен 252, а серной кислоты 98. Из уравнения видно, что для получения двух молекул бисульфита натрия надо взять одну молекулу серной кислоты и две молекулы сульфита нат-

рия. Таким образом, на 504 г сульфита натрия необходимо взять 98 г серной кислоты. (Этот расчет ведется на концентрированную кислоту с уд. весом 1,84. Такая кислота не содержит заметного количества воды.)

Нетрудно вычислить, что на 100 г кристаллического сульфита натрия серной кислоты надо взять 19,4 г, так как

$$\frac{90 \cdot 100}{504} = 19,446 \text{ г.}$$

При уд. весе 1,84 объем этого количества серной кислоты составит 10,6 мл. Разбавим водой серную кислоту до 50 мл (вливать надо серную кислоту в воду, а не наоборот), а 100 г сульфита натрия растворим в 350 мл воды. Если приливать серную кислоту небольшими порциями при постоянном помешивании в раствор сульфита, то реакция пойдет по такому уравнению:



Таким образом, в результате реакции получаются бисульфит натрия и сернокислый натрий. Оба эти вещества хорошо растворимы в воде. Таким раствором можно пользоваться вместо готового бисульфита натрия, так как сульфат натрия, находящийся в растворе, не влияет на фиксирование. Необходимо только при составлении фиксирующего раствора учитывать воду, в которой растворен бисульфит натрия, и, следовательно, растворять тиосульфат натрия в объеме воды, меньшем на число миллилитров раствора бисульфита натрия.

Приготавливая бисульфит натрия, рекомендуется брать не точно 10,6 мл серной кислоты, а 9,5—10,0 мл, так как обычно некоторая часть сульфита натрия бывает окислена в сульфат натрия, который в реакции не участвует. Избыток же серной кислоты вызовет выпадение серы вследствие разложения ею тиосульфата натрия.

Таким образом, в 400 мл раствора получим:

|                            |                          |
|----------------------------|--------------------------|
| при 10,6 мл серной кислоты | 22,5 г бисульфита натрия |
| » 10,0 » » »               | 21,2 » » »               |
| » 9,5 » » »                | 20,16 » » »              |

**Хлористый аммоний**, или нашатырь,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  является аммонийной солью хлористоводородной кислоты. Он бывает в виде белых твердых волокнисто-кристаллических кусков или белого порошка. Для фотографических целей можно употреблять только чистый реактив или более

высокие сорта. Технический хлористый аммоний непригоден для составления быстрых фиксажей.

Хлористый аммоний хорошо растворим в воде: при 20° С в 100 мл растворяется 27 г соли; при растворении он значительно понижает температуру раствора. Раствор имеет кислую реакцию. Как в твердом виде, так и в растворах хлористый аммоний хорошо сохраняется.

Характерной реакцией на хлористый аммоний является действие едкой щелочи, отчего выделяется аммиак, определяемый по запаху. Поскольку многие аммонийные соли выделяют аммиак при действии на них едкой щелочи, то для уточнения определения можно подействовать азотно-кислым серебром, что приведет к образованию хлористого серебра, быстро темнеющего на свету. Отметим еще одно характерное свойство. Если на кончике ножа небольшое количество хлористого аммония внести в пламя горелки и нагреть, то образуется белый дым, состоящий из мельчайших частичек хлористого аммония.

**Алюмо-калиевые квасцы**, часто для краткости называемые алюминиевыми квасцами, являются двойной солью сернокислого калия и сернокислого алюминия состава  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ . Эта формула часто пишется и иначе:  $Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ , или  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Алюминиевые квасцы представляют собой бесцветные кристаллы различной величины, имеющие характерный вязущий сладковатый вкус. Они довольно трудно растворимы в холодной воде и легко растворимы в горячей: при 15° С в 100 мл растворяется 9,5 г соли. На воздухе выветриваются, поэтому их необходимо хранить в банке с притертой пробкой. Начавшееся выветривание определяется по рыхлому матово-белому налету на поверхности кристаллов. При выветривании алюминиевые квасцы не теряют своих химических свойств. При значительном выветривании необходимо учитывать происходящее при этом уменьшение веса, так как кристаллизационная вода занимает 45,5% от молекулярного веса.

Водный раствор алюминиевых квасцов имеет кислую реакцию вследствие гидролиза. Характерной реакцией на алюминиевые квасцы является действие раствора едкой щелочи, в результате чего выпадает студенистый осадок гидрата окиси алюминия ( $Al(OH)_3$ ):



Если к раствору прибавить новую порцию едкой щелочи, то осадок гидрата растворится с образованием алюмината калия:



**Хромовокалиевые квасцы**, или хромовые квасцы,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  представляют собой темнофиолетовые кристаллы, выветривающиеся на воздухе, отчего они покрываются серосиреневым налетом. Выветрившиеся хромовые квасцы не теряют своих химических свойств. Хранить продукт необходимо в банках с притертой пробкой. Хромовые квасцы хорошо растворимы в воде (при  $15^\circ \text{C}$  в 100 мл растворяется 20 г), их раствор имеет кислую реакцию вследствие гидролиза. Их формулу, подобно алюминиевым квасцам, часто пишут в сокращенном виде.

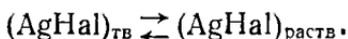
Характерной реакцией на хромовые квасцы является действие едкой щелочи, в результате чего выпадает студенистый осадок гидрата окиси хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  серозеленого цвета. Под действием новых порций едкой щелочи гидрат окиси хрома растворяется. Кроме того, определить хромовые квасцы можно нагреванием их раствора до кипения, при котором синефиолетовый цвет раствора переходит в чисто зеленый.

Хромовые квасцы обладают большими дубящими свойствами, чем алюминиевые, поэтому при замене хромовых квасцов алюминиевыми их надо брать на 10—12% больше, а при замене алюминиевых квасцов хромовыми — на 10—12% меньше, чем указано в рецепте.

### Сущность процесса фиксирования с химической стороны

Галоидные соединения серебра очень трудно растворимы в воде, причем наибольшей растворимостью обладает хлористое серебро, а иодистое — наименьшей, растворимость бромистого серебра занимает промежуточное положение.

Когда фотоматериал (проявленный или непроявленный) положен в воду, то около каждого эмульсионного микрокристалла растворится ничтожная часть галоидного серебра и между твердым и растворенным веществом наступит равновесие:



Вследствие крайне незначительной концентрации молекулы галоидного серебра, перешедшие в раствор, будут полностью диссоциированы:

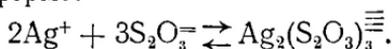


Если ввести в воду раствор какого-либо вещества, связывающего ионы серебра в комплексную соль, и тем самым уменьшить их концентрацию, то это вызовет растворение еще некоторого количества галоидного серебра. Оно будет продолжаться до тех пор, пока не израсходуются молекулы вещества, связывающего ионы серебра в комплексную соль. Таким образом, роль фиксирующих веществ заключается в образовании комплексных солей, прочно связывающих ионы серебра.

При использовании тиосульфата натрия в качестве фиксирующего вещества образование комплекса будет протекать по схеме:



или в ионной форме:



Комплексная соль  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$  является соединением, очень легко растворимым в воде, поэтому она быстро удаляется из желатины светочувствительного слоя фотоматериала.

Из практики известно, что иодистое серебро очень плохо растворяется тиосульфатом натрия. Это объясняется тем, что вышеприведенная реакция обратима и комплексный ион  $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$  может в некоторой степени диссоциировать с образованием исходных ионов. При фиксировании тиосульфатом натрия ионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , взаимодействуя с ионами  $\text{Ag}^+$ , образовавшимися от растворения  $\text{AgJ}$ , дают соединения, немедленно диссоциирующие на исходные ионы, отчего концентрация  $\text{Ag}^+$  не понижается и растворение иодистого серебра не происходит. Этим и объясняется более медленное фиксирование негативных фотоматериалов, большинство которых содержит помимо бромистого серебра еще примесь иодистого, по сравнению с позитивными, особенно хлоробромистыми слоями.

Отсюда вывод: только те соли растворяют галоидное серебро, комплексные серебряные соли которых, диссоциируя, дают концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  значительно меньшую,

чем их концентрация, образующаяся вследствие растворения  $\text{AgHal}$  в воде.

Фиксирующее вещество не должно растворять металлическое серебро, так как это ухудшит качество изображения. Тиосульфат натрия, хотя и является наиболее употребительным веществом, не удовлетворяет этому требованию: при длительном воздействии на серебряное изображение он несколько уменьшает его плотность. В кислой среде растворяющая способность тиосульфата натрия значительно увеличивается. Растворы тиосульфата аммония растворяют серебро изображения значительно сильнее, чем растворы тиосульфата натрия. Однако за нормальное время фиксирования тиосульфаты растворяют серебро в количестве, не имеющем значения для практики.

Ослабление серебряного изображения объясняется тем, что серебро, отнимая серу у тиосульфата натрия, превращается в сернистое серебро, которое окисляется кислородом воздуха в серноокисное серебро, легко растворимое тиосульфатом натрия.

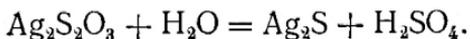
Образование при фиксировании растворимой комплексной соли происходит только при значительном избытке тиосульфата натрия по отношению к растворяемому галогениду серебра. Если избытка нет, то образуется нерастворимая комплексная соль натрия и серноватистокислого серебра; когда он мал, то образуется слабо растворимая комплексная соль, а потому с трудом удаляемая из желатины проявленного слоя.

Убедиться в этом легко, проделав ряд опытов.

Если налить в пробирку 5%-ный раствор тиосульфата натрия и прибавить к нему 10%-ного раствора азотнокислого серебра с таким расчетом, чтобы оно было в избытке по отношению к тиосульфату натрия (азотнокислое серебро берется нами для удобства проведения опыта), то сейчас же выпадает белый осадок, представляющий собой серноватистокислое серебро:



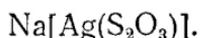
Осадок немедленно начинает изменять свой цвет: он желтеет, буреет, становится все более темным и, наконец, черным. Цвет осадка изменяется потому, что серноватистокислое серебро разлагается с образованием сернистого серебра по уравнению:



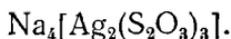
Таким образом, мы видим, что при взаимодействии тиосульфата натрия с азотнокислым серебром, взятым в большем количестве по сравнению с тиосульфатом натрия, получается сернистое серебро — вещество еще более трудно растворимое в воде, чем галоидные соли.

Аналогично протекает процесс и в том случае, когда незначительное количество тиосульфата натрия взаимодействует с галоидным серебром: реакция пойдет по вышеприведенной схеме. Из сказанного становится ясным, что если для фиксирования взять недостаточное количество тиосульфата натрия, то процесс фиксирования не произойдет.

Для получения слабо растворимой комплексной соли серноватокислого серебра и натрия в пробирку наливают несколько миллилитров 5%-ного раствора тиосульфата натрия и добавляют к нему по каплям 10%-ный раствор азотнокислого серебра, каждый раз встряхивая пробирку. Образующийся осадок серебра при встряхивании растворяется. Когда будет прибавлено достаточное количество азотнокислого серебра, осадок перестанет растворяться. В этом опыте при прибавлении  $\text{AgNO}_3$  сначала образуется  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , которое, соединяясь с избытком тиосульфата натрия, дает трудно растворимую соль состава:



Для получения хорошо растворимой комплексной соли серебра и натрия наливают в пробирку несколько миллилитров 40%-ного раствора тиосульфата натрия и прибавляют к нему небольшими порциями азотнокислое серебро. Появляющийся осадок серноватистокислого серебра быстро растворяется. Будем продолжать добавление азотнокислого серебра, постепенно уменьшая размер порции до капли. Прибавление азотнокислого серебра по каплям продолжим до тех пор, пока образующееся помутнение перестанет растворяться. Прделав эту операцию, мы получим раствор, в котором содержится растворимая комплексная соль серебра и натрия, уже известного нам состава:



Соль легко выделить из раствора прибавлением спирта, в котором она нерастворима. Отфильтруем ее, высушим и ознакомимся с ее свойствами. Она представляет собой вещество белого цвета, сладковатого вкуса и хорошо растворима в воде.

**Некоторые практические советы.** 1. Процесс фиксирования будет протекать нормально с образованием хорошо растворимой соли только в том случае, если в растворе будет находиться достаточное количество тиосульфата натрия.

2. Фиксирование будет протекать замедленно и неполно, если пользоваться истощенным фиксирующим раствором.

3. Проявленный фотоматериал перед погружением в фиксаж надо обязательно ополаскивать в чистой воде, а еще лучше в подкисленной.

4. Использовать два фиксирующих раствора: в первом фиксировать фотоматериал до его осветления, во втором заканчивать процесс. Двухрастворное фиксирование обеспечивает более быстрое и полное удаление галоидного серебра, чем однорастворное (см. стр. 86).

Если два первых правила вытекают из предшествующего изложения, то третье требует пояснения. Во-первых, окислившийся проявитель, находящийся на поверхности светочувствительного слоя, попадая в фиксаж, его окрасит. Окрашенный фиксирующий раствор, в свою очередь, будет окрашивать желатину слоя и тем самым ухудшать фотографические свойства изображения. Во-вторых, фотоматериал, вынутый из проявляющего раствора, еще некоторое время проявляется за счет проявителя, находящегося в слое и на его поверхности. При употреблении быстроработающих проявителей это может привести к перепроявлению. В-третьих, проявляющий раствор содержит значительное количество бромидов ( $\text{NaBr}$  или  $\text{KBr}$ ), которые, попадая в фиксаж, увеличивают в нем количество ионов брома ( $\text{Br}^-$ ), отчего концентрация ионов серебра ( $\text{Ag}^+$ ) понижается и, следовательно, скорость растворения галоидного серебра уменьшается. Однако эта закономерность имеет место, когда в фиксаж попадает значительное количество бромидов; небольшое количество их не влияет на скорость фиксирования. Иодистый калий, образующийся во время проявления негативных фотоматериалов, поступая в фиксирующий раствор даже в небольшом количестве, очень сильно замедляет процесс растворения галоидного серебра.

### Скорость фиксирования

Продолжительность фиксирования зависит от скорости процесса, который в основном определяется диффузией, т. е. скоростью поступления к микрокристаллам галоид-

ного серебра свежих порций тиосульфата натрия. Поэтому перемешивание раствора значительно ускоряет скорость фиксирования, так как способствует замене у поверхности слоя истощенного раствора более свежим. Обычно продолжительность фиксирования определяется по времени осветления слоя фотоматериала, наступающего после растворения основной массы галоидного серебра.

Практикой установлено, что фиксирование можно считать законченным, когда фотоматериал находится в растворе удвоенное время с момента наступления осветления.

Кроме фактора перемешивания на продолжительность фиксирования оказывают влияние тип фотоматериала, концентрация тиосульфата натрия, температура раствора, присутствие в растворе других солей и истощение фиксажа.

Позитивные и мелкозернистые негативные фотоматериалы фиксируются значительно быстрее, чем грубозернистые светочувствительные негативные материалы, так как, чем мельче кристаллы галоидного серебра, тем больше площадь их соприкосновения с раствором тиосульфата натрия.

Фотоматериалы, имеющие толстый светочувствительный слой, фиксируются медленнее, чем фотоматериалы с тонким слоем. Эта закономерность объясняется диффузионными явлениями, протекающими в слое.

Из химии известно, что, чем больше концентрация одного из реагирующих веществ, тем скорее протекает реакция. Поэтому более концентрированные растворы тиосульфата натрия фиксируют быстрее, чем менее концентрированные. Однако это правило справедливо до некоторого предела: оптимальной концентрацией для фиксирования негативных материалов является 40%-ный раствор, а для позитивных — 30%-ный. На практике обычно используют растворы менее концентрированные, так как загрязнение фиксажа продуктами разложения проявления происходит быстрее, чем его истощение.

Использование в качестве фиксирующего вещества серноватистокислого аммония значительно ускоряет процесс растворения галоидного серебра. При равной концентрации тиосульфата натрия и аммония фиксирование в растворе последнего протекает в три раза быстрее, чем в растворе первого. Особенно выгодно применять фиксаж с тиосульфатом аммония для фиксирования негативных фотоматериалов, потому что иодистое серебро, входящее в состав таких

светочувствительных слоев, растворяется тиосульфатом аммония значительно лучше, чем тиосульфатом натрия.

При фиксировании хлоросеребряных фотобумаг вместо ускорения наблюдается замедление процесса, и притом тем большее, чем больше добавлено хлористого аммония в раствор тиосульфата натрия. Это явление связано с наличием в светочувствительном слое хлористого серебра.

С увеличением температуры раствора время осветления фиксируемого слоя уменьшается. Однако происходящее при этом сильное набухание желатины и связанная с ней потеря механической прочности ограничивают интервал температур. Считается, что наилучшая рабочая температура лежит между 16 и 24°C.

По мере использования фиксажа время осветления слоя становится все продолжительнее, что вызывается, с одной стороны, уменьшением в растворе концентрации ионов серебра, а с другой стороны, диффузией комплексных солей серебра. Принято считать, что увеличение времени осветления на  $\frac{1}{3}$  по сравнению со свежим раствором является пределом для использования фиксирующего раствора.

### Истощение фиксирующих растворов

Из вышеизложенного читателю ясно, что полнота фиксирования является существенным фактором, влияющим на сохраняемость фотографического изображения. Поэтому знание того, сколько можно отфиксировать в данном растворе квадратных сантиметров различных фотоматериалов, имеет значительный практический интерес. Это количество зависит от концентрации тиосульфата натрия в фиксирующем растворе и от количества бромистого серебра в 1 см<sup>2</sup> фотоматериала. Однако опыт показывает, что на основании химических расчетов нельзя определять, сколько можно отфиксировать в растворе фотопластинок, фотопленок и фотобумаги, так как необходимые свойства фиксирующих растворов падают значительно раньше, чем истощается фиксирующая способность тиосульфата натрия.

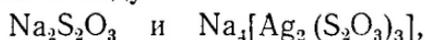
Если рассчитать по вышеприводимым формулам, то легко установить, что в 100 мл 15%-ного раствора тиосульфата натрия можно растворить 6,8 г бромистого серебра. Но при столь полном использовании тиосульфата натрия уже будет образовываться плохо растворимая комплексная соль серебра и натрия, которая не будет удалена из слоя

промывкой и с течением времени разложится, вызывая пожелтение изображения. Опытным путем установлено, что последующее пожелтение изображения при длительном хранении не наступает, когда в 100 мл 15%-ного раствора тиосульфата натрия будет растворено только 3,8 г бромистого серебра.

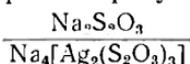
Также установлено, что в кислом и дубящем фиксаже при полном их использовании можно растворить в 100 мл 15%-ного раствора тиосульфата натрия и 1,5%-ного раствора бисульфита натрия только 6,1 г бромистого серебра, а в таком же растворе с добавлением 0,5%-ных хромовых квасцов — 5,9 г. На практике же в первом растворе нельзя растворять более 1,65 г бромистого серебра, а во втором — 2,2 г. Иначе при хранении изображение покрывается пятнами из сернистого серебра.

Чтобы избежать неполного фиксирования, рекомендуется процесс проводить в двух растворах. В этом случае первый фиксирующий раствор можно употреблять до истощения, если после наступления осветления переносить на 5—7 мин. фиксируемый негатив или позитив в свежий раствор. Когда наступает истощение первого раствора, его заменяют вторым, вместо которого готовят новый свежий раствор, и т. д.

Этот метод основан на следующих физико-химических явлениях: когда полностью отфиксированный негатив или позитив переносят в воду, то из желатины слоя начинают диффундировать в воду



причем тиосульфат натрия, как вещество с меньшим молекулярным весом, переходит в воду быстрее, чем комплексная соль серебра и натрия. В результате отношение в слое



будет уменьшаться, и, когда оно упадет до некоторой величины, комплексная соль  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$  начнет переходить в комплексные соли, менее богатые  $(\text{S}_2\text{O}_3)$  и, следовательно, менее растворимые. Этот процесс может идти до перехода комплексной соли  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$  в комплексную соль  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ , которая вследствие крайне слабой растворимости не будет уже вымыта из слоя и при хранении разложится.

Когда фотоматериал переносится во второй фиксирующий раствор, то вследствие содержания в нем значительного

количества тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , находящегося в слое желатины, он не будет диффундировать, его концентрация не уменьшится, и, следовательно, условия для образования нерастворимой комплексной соли серебра и натрия не будут созданы. Считается, что во втором свежем растворе необходимо фиксировать  $\frac{1}{3}$  времени от продолжительности полного фиксирования.

При долгом хранении работавшего фиксирующего раствора без употребления на его поверхности появляется налет с металлическим блеском. Он состоит из сернистого серебра, образовавшегося из-за присутствия в воздухе ничтожного количества сероводорода. Наличие налета не указывает на порчу фиксажа, но его надо удалять, проводя по поверхности раствора куском фильтровальной бумаги, так как он очень трудно удаляется с поверхности желатины.

Наступление истощения фиксажа можно определить по внешнему виду раствора и химическим способом.

Цвет и мутность фиксажа являются критерием для определения его пригодности. Легкое помутнение и слабозелтая окраска указывают на начало истощения, значительная мутность и его коричневый цвет — на почти полное истощение. Выпадение желтого осадка серы, образование белого студенистого осадка гидрата окиси алюминия или зеленоватого осадка гидрата окиси хрома указывают на необходимость смены фиксажа.

Простейший химический способ определения пригодности фиксажа заключается в пробе на действие света. Капля фиксажа наносится на белую фильтровальную бумагу и выставляется на солнечный прямой свет. Если пятно окрасится в коричневый цвет, то пользоваться далее фиксажем нельзя.

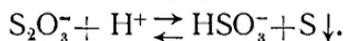
## Рецепты фиксирующих растворов

**Обыкновенный фиксаж.** Из вышеприведенных химических формул явствует, что в качестве фиксирующего раствора можно применять водный раствор одного тиосульфата натрия. Такой раствор называется обыкновенным фиксажем. Для фиксирования негативных фотоматериалов обычно используется 25 — 35%-ный раствор тиосульфата натрия, для позитивных — 15 — 20%-ный. Обыкновенный фиксаж употребляется сравнительно редко, так как он,

взаимодействуя с продуктами окисления проявляющего вещества, легко окрашивается сам и постепенно начинает окрашивать желатину слоя фотоматериала, быстро обогащается щелочью проявителя, что вызывает значительное набухание желатины слоя и, следовательно, приводит к уменьшению его механической прочности. Наконец, повышенная щелочность используемого фиксажа приводит к тому, что положенный в него фотоматериал продолжает параллельно с фиксированием еще проявляться.

Продолжительность фиксирования при 18—20°C негативных фотоматериалов 15—20 мин., диапозитивных фотопластинок и позитивных фотопленок 12—15 мин., фотобумаг 8—10 мин. В 1 л фиксажа можно отфиксировать без окрашивания раствора не более 50 штук фотопленок, фотопластинок и фотобумаг размерами 9 × 12 см.

**Кислый фиксаж.** Кислым называется фиксаж, в состав которого введена кислая соль или слабая кислота. При введении этих веществ концентрация водородных ионов (рН) в растворе тиосульфата натрия снижается, и он приобретает кислую реакцию. Однако снижение рН допустимо до известного предела (рН ≈ 4): при наличии большого количества кислоты происходит уже известное нам разложение тиосульфата натрия с выпадением серы. Чтобы предотвратить его, в раствор обычно вводится сульфит натрия, который связывает ионы водорода и тем самым делает фиксаж устойчивым. С химической стороны его действие легко понять, если реакцию разложения тиосульфата натрия выразить в ионной форме:



Из этого уравнения видно, что увеличение  $\text{H}^+$  ионов ведет к разложению тиосульфата натрия, а увеличение  $\text{HSO}_3^-$  ионов препятствует ему. Сульфит натрия, будучи введен в раствор, диссоциирует на  $\text{Na}^+$ -ионы и  $\text{SO}_3^{2-}$ -ионы, последние, взаимодействуя с  $\text{H}^+$ -ионами, образовавшимися от разложения тиосульфата натрия, образуют  $\text{HSO}_3^-$ -ионы, которые и тормозят разложение тиосульфата натрия ( $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-$ ). Таким образом, прибавляя в фиксаж кислоту, необходимо вводить и сульфит натрия, причем важен также и порядок введения: сначала смешивают раствор сульфита натрия с кислотой, а затем вливают его в раствор тиосульфата натрия. В качестве кислоты используют серную, уксусную и борную.

Вместо кислоты часто употребляют кислый сернисто-кислый натрий или бисульфит натрия и метабисульфит калия, которые, диссоциируя, образуют  $\text{HSO}_3^-$ -ионы, задерживающие разложение тиосульфата натрия.

При изготовлении кислых фиксажей надо учитывать, что сера может выделяться из раствора и в присутствии сульфита натрия. Это явление называется сульфуризацией. Сульфуризация наступает при высокой температуре раствора, избытке кислоты или недостатке сульфита натрия. Сульфуризация уменьшает концентрацию тиосульфата натрия, а сера, находящаяся в растворе, откладывается на желатине негатива или позитива; ее снимают ватным тампоном.

Преимуществами кислого фиксажа по сравнению с обыкновенным являются:

1) прекращение в фиксирующем растворе процесса проявления из-за кислой среды раствора;

2) более медленное окрашивание в работе как фиксажа, так и желатинового слоя фотоматериала. Замедление этого процесса происходит из-за нейтрализации щелочи проявителя кислотой, входящей в состав фиксажа.

При значительной кислотности фиксажа ( $\text{pH} < 4$ ) наблюдается ослабление изображения тем больше, чем мелкозернистее фотоматериал; ослабление особенно заметно при фиксировании фотоотпечатков.

#### Фиксаж с сульфитом и серной кислотой

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| I. Вода . . . . .                    | 500 мл |
| Сульфит натрия кристаллический . . . | 50 г   |
| Серная кислота, 10%-ный раствор .    | 50 мл  |
| II. Вода . . . . .                   | 500 мл |
| Тиосульфат натрия . . . . .          | 250 г  |

При составлении кислого фиксажа по этому способу необходимо соблюдать определенный порядок его составления. Повторяем, что нельзя, растворив в одной порции воды тиосульфат натрия и сульфит натрия, прибавить в него серную кислоту. В этом случае она станет действовать одновременно на эти два вещества, причем тиосульфат натрия будет разлагаться с выделением серы. Необходимо к раствору сульфита натрия прибавлять небольшими порциями серную кислоту, а полученный раствор бисульфита натрия через 15—20 мин. влить в раствор тиосульфата натрия.

В отсутствие серной кислоты ее можно заменить другими кислотами, руководствуясь следующими данными: 50 мл 10%-ного раствора серной кислоты заменяются 50 мл 30%-ной уксусной кислоты или 40 г борной кислоты.

Порядок составления растворов этих фиксажей такой же, как и для фиксажа с серной кислотой.

#### Фиксаж с метабисульфитом калия

|                               |        |
|-------------------------------|--------|
| Тиосульфат натрия . . . . .   | 250 г  |
| Метабисульфит калия . . . . . | 30 »   |
| Вода . . . . .                | до 1 л |

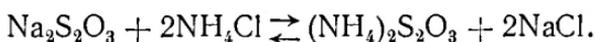
Продолжительность фиксирования при 18—20°C для приведенных рецептов: негативных фотоматериалов 15—20 мин., диапозитивных фотопластинок и позитивных фотопленок 12—15 мин., фотобумаг 8—10 мин.; в 1 л кислого фиксажа можно отфиксировать не более 65 штук фотопленок, фотопластинок и фотобумаг размером 9×12 см.

**Быстрый фиксаж.** Быстрым называется фиксаж, состоящий из серноватистокислого аммония (тиосульфата аммония) или смеси его с тиосульфатом натрия. Скорость фиксирования таких фиксажей выше, чем фиксажей других типов. Механизм ускорения фиксирования при наличии в растворе иона аммония в настоящее время еще недостаточно выяснен. Имеется предположение, что ионы аммония принимают участие в комплексобразовании, отчего скорость растворения галогенного серебра увеличивается. Установлено, что скорость фиксирования зависит от соотношения в растворе этих двух солей. Максимальной скоростью обладает 15%-ный раствор тиосульфата натрия с 25%-ным раствором хлористого аммония.

Химические реакции при использовании быстрых фиксажей аналогичны вышеописанным. Только в этом случае в растворе одного тиосульфата аммония образуется комплексная соль состава  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ , а при использовании смешанных растворов еще и  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ . Комплексная соль серноватистокислого аммония и серноватистокислого серебра менее устойчива, чем аналогичная комплексная соль натрия и серебра. Она довольно легко разлагается на свету, поэтому фотоматериалы после их фиксирования быстрым фиксажем необходимо более тщательно промывать.

Непосредственно тиосульфат аммония в фотографической практике применяется очень редко из-за дороговизны

и сильной гигроскопичности (на воздухе он быстро расплывается). Обычно тиосульфат аммония получают непосредственно в растворе, действуя на тиосульфат натрия хлористым аммонием. Происходит следующая реакция обменного разложения:



Эта реакция не идет до конца: в растворе тиосульфат аммония и хлористый натрий начинают реагировать, давая исходные вещества. Следовательно, при любом соотношении тиосульфата натрия и хлористого аммония в растворе будут присутствовать четыре вещества: тиосульфат натрия, хлористый аммоний, тиосульфат аммония и хлористый натрий.

#### Быстрый фиксаж

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Тиосульфат натрия . . . . . | 200 г  |
| Хлористый аммоний . . . . . | 40 »   |
| Вода . . . . .              | до 1 л |

Очень часто в быстрые фиксажи вводят кислую соль или кислоту, соблюдая при этом уже описанные предосторожности и порядок соединения растворов.

#### Быстрый кислый фиксаж

|  |           |
|--|-----------|
| I. Тиосульфат натрия . . . . .               | 300 г     |
| Хлористый аммоний . . . . .                  | 50 »      |
| Вода . . . . .                               | до 600 мл |
| II. Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 30 г      |
| Уксусная кислота . . . . .                   | 45 мл     |
| Вода . . . . .                               | до 400 »  |

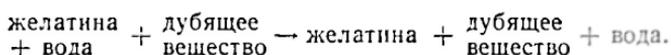
Продолжительность обработки в этих двух фиксажах на 20% меньше, чем в вышеописанных кислых фиксажах. Нормы использования те же самые. Необходимо указать, что при очень продолжительном фиксировании изображение, особенно на хлоро-бромосеребряных фотобумагах, может начать отбеливаться.

**Дубящие фиксажи.** Дубящим называется фиксаж, в состав которого введено дубящее вещество. Фиксаж этого типа употребляется при высокой температуре раствора с целью устранения чрезмерного набухания желатины слоя и связанного с ним сильного уменьшения его механической прочности.

Дубление желатинового слоя негатива или отпечатка может быть временным и постоянным. Вещества, произво-

длительное временное дубление, повышают точку плавления желатинны и предотвращают ее разбухание только во время соприкосновения желатинны с дубящим раствором. К числу таких веществ относится сернокислый натрий (глауберова соль).

При постоянном дублении способность желатинны впитывать воду и набухать остается уменьшенной и во время последующей обработки. Механизм дубления заключается в вытеснении дубящими веществами из желатинны воды, впитанной при набухании. Это можно выразить следующей схемой:



Для постоянного дубления из органических веществ используются формалин, таннин. Из неорганических веществ наиболее сильными дубящими свойствами обладают сернокислые соли алюминия, хрома и железа, из которых алюминиевые и хромовые квасцы наиболее употребительны, потому что с проявляющими веществами они не дают окрашенных соединений. Они дубят желатинну в кислой среде.

Кислый дубящий раствор фиксажа содержит следующие составные части:

растворитель галонидного серебра — тиосульфат натрия;  
противоокрашивающее вещество — кислота;  
вещество, задерживающее сульфурризацию, — сульфит;  
дубящее вещество — квасцы.

Таким образом, кислый дубящий фиксаж имеет несколько более сложный состав, чем обыкновенный, быстрый и кислый.

При составлении кислых дубящих растворов нужно соблюдать следующие правила:

1) Нельзя прямо в раствор тиосульфата натрия вливать раствор квасцов, так как от этого он разлагается с выделением серы, в результате чего происходит обеднение раствора тиосульфатом и загрязнение его серой.

2) Перед добавлением квасцов необходимо вводить в раствор ту или иную слабую органическую кислоту (например, борную, уксусную) или раствор кислой соли (бисульфит натрия или метабисульфит калия).

3) При смешивании подкисленного раствора тиосульфата натрия с раствором квасцов температура раствора не должна быть выше 30°С, так как при более высокой темпера-

туре может произойти частичное разложение тиосульфата натрия с выделением серы.

Дубящие свойства дубящего фиксажа увеличиваются с возрастанием концентрации квасцов и уменьшаются с увеличением концентрации кислоты. При данном количестве кислоты и квасцов в фиксаже дубление возрастает с увеличением концентрации сульфита натрия, доходя до некоторого максимума, после чего дубление начинает уменьшаться.

Сохраняемость дубящего фиксирующего раствора, выражаемая временем до наступления сульфуризации, увеличивается с увеличением концентрации сульфита натрия, она медленно уменьшается с возрастанием концентрации квасцов и очень быстро с увеличением количества кислоты.

Чрезмерное дубление вызывает иногда опалесценцию желатины (блеск), особенно при повышенной температуре фиксирующего раствора. Опалесценция обычно исчезает во время промывки и высушивания, если она не устранилась, то ее удаляют купанием негатива в 10%-ном растворе углекислого натрия при температуре раствора не выше 18°C.

Кислые дубящие фиксажи могут вызывать пузырение желатинового слоя фотоматериала.

Это явление объясняется выделением внутри желатинового слоя углекислого газа и, возможно, также сернистого газа, образующихся в результате взаимодействия кислоты с содой и поташем или с сульфитом натрия. Способность фиксирующего раствора образовывать пузыри зависит помимо концентрации кислоты еще и от количества сульфита натрия и щелочи, перенесенных вместе с обрабатываемым материалом из проявителя в фиксаж, а также от скорости обмывания фиксажем поверхности обрабатываемого материала, которое способствует удалению проявителя с поверхности желатины. Поэтому покачивание, производимое в начале фиксирования в течение нескольких секунд, является одним из действительных средств для предотвращения образования пузырей. Пузырение зависит также и от толщины желатинового слоя: у толстых слоев оно происходит чаще, чем у тонких. Продолжительность промывки между проявлением и фиксированием в подкисленной воде также уменьшает возможность пузырения.

#### Дубящий фиксаж

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| I. Вода . . . . .           | 1000 мл |
| Тиосульфат натрия . . . . . | 350 г   |

|  |        |
|--|--------|
| II. Вода . . . . .                       | 200 мл |
| Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 50 г   |
| Серная кислота, уд. вес 1,84 . . . . .   | 5 мл   |
| III. Вода . . . . .                      | 150 мл |
| Квасцы хромовые . . . . .                | 12 г   |
| или алюминиевые . . . . .                | 14 »   |

Раствор составлять в указанном порядке во избежание выпадения серы.

Продолжительность фиксирования и нормы использования те же, что и для кислых фиксирующих растворов.

### Химия извлечения серебра из фиксирующих растворов

Истощенные фиксирующие растворы содержат в своем составе значительное количество серебра в виде растворимой комплексной соли серебра и натрия. Поскольку серебро является драгоценным металлом, его необходимо извлекать из фиксирующего раствора и сдавать обратно в производство. В условиях работы фотолюбителя можно использовать два способа.

**Первый способ.** Раствор кислого и дубящего фиксажа нейтрализуется 20%-ным раствором едкой щелочи. Реакция раствора определяется лакмусовой бумажкой. Когда раствор нейтрализован, то на каждый литр фиксажа дополнительно вводится еще 20—25 мл раствора едкой щелочи. Ее назначение—нейтрализация сероводорода ( $H_2S$ ), выделяющегося при осаждении серебра сернистым натрием.

Осаждение серебра производится добавлением к щелочному раствору истощенного фиксажа 20%-ного раствора сернистого натрия ( $Na_2S$ ). Его необходимо вводить очень медленно, тонкой струйкой, при постоянном помешивании раствора. Если не соблюдать этих указаний, то при осаждении будет выделяться сероводород, имеющий сильный запах. Сернистый натрий реагирует с комплексной солью серебра и натрия, давая сернистое серебро ( $Ag_2S$ ) по уравнению



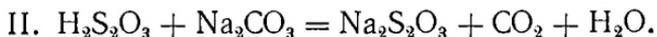
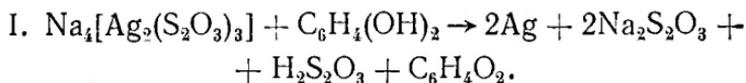
Осаждение сернистого серебра произойдет через сутки. Осветленную жидкость сливают с осадка, который высушивают любым способом.

Как видно из уравнения, извлекая из фиксажа серебро, мы одновременно регенерируем фиксаж. Таким восстановлен-

ным фиксажем можно повторно пользоваться, если в его состав добавить 10—15% тиосульфата натрия.

**Второй способ.** Смешивают равные объемы отработанного проявителя и фиксажа. Затем раствор подщелачивают из расчета 50 мл 30%-ного едкого натра или калия на 1 л смеси. Восстановленное серебро осаждается медленно, и только через двое суток раствор осветляется. Осадок отделяют от жидкости и высушивают.

Химические процессы, происходящие при осаждении серебра проявителем из отработанного фиксажа, можно выразить следующей схемой:



При извлечении серебра этим способом оно выделяется в очень мелкодисперсном состоянии, а поэтому для его осаждения требуется значительное время.

### Стабилизация проявленных фотографических изображений

В полевых условиях, во время экспедиций, не всегда возможно провести фиксирование и промывку проявленных фотоматериалов. Чтобы устранить эти два процесса, было предложено стабилизировать после проявления невосстановленное галоидное серебро кислым раствором тиомочевины.

Растворы для стабилизации приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Стабилизирующие растворы**

| Вещества                               | Для фото-<br>бумаги | Для фото-<br>пластинок | Для фото-<br>пленок |
|--|---------------------|------------------------|---------------------|
| Тиомочевина, г . . . . .               | 20                  | 20                     | 20                  |
| Уксусная кислота ледяная, мл . . . . . | 10                  | 10                     | 10                  |
| Хромовые квасцы, г . . . . .           | —                   | 10                     | 10                  |
| Глицерин, мл . . . . .                 | —                   | —                      | 60                  |
| Вода, л . . . . .                      | до 1                | до 1                   | до 1                |

Продолжительность обработки фотоотпечатков 3 мин., негативов 6 мин.

В 1 л раствора можно обработать 150 отпечатков размером  $9 \times 12$  см, 75 негативов размером  $9 \times 12$  см и 12—15 м перфорированной пленки.

После проявления остаток проявителя удаляют с поверхности слоя коротким купанием в воде и погружают в раствор стабилизатора.

В процессе стабилизации малоцентрированный кислый раствор тиомочевины, взаимодействуя с непроявленным бромистым серебром, образует устойчивый комплекс.

В случае разбавленных растворов тиомочевины этот комплекс нерастворим и остается в виде тонкого слоя на поверхности непроявленных микрокристаллов, защищая их от разложения под действием света.

Раствор тиомочевины обязательно должен быть кислым, так как в щелочной среде реакция будет протекать с образованием сернистого серебра за счет серы, входящей в состав тиомочевины, вследствие чего изображение позитива или негатива будет испорчено. Поэтому за кислотностью стабилизирующего раствора надо тщательно следить.

После стабилизации избыток раствора удаляется и позитив или негатив без промывки высушивается. Необходимо заметить, что при высокой температуре и повышенной влажности воздуха стабилизированный фотоматериал быстро приходит в негодность.

В литературе указывается, что позитивы и негативы, обработанные таким способом, могут сохраняться до одного года. Стабилизированные фотоматериалы в дальнейшем для сохранности в лабораторных условиях фиксируются в обычном кислом фиксаже, тщательно промываются и высушиваются.

В процессе фиксирования нерастворимый в воде комплекс бромистого серебра и тиомочевины растворяется в тиосульфате натрия. Кислая среда фиксажа необходима для предотвращения образования сернистого серебра.

## Глава VII

# ПРОМЫВКА И СУШКА НЕГАТИВОВ И ПОЗИТИВОВ

### Промывка

После проявления и фиксирования негатив или фотоотпечаток должен быть тщательно промыт. При неполной промывке изображение с течением времени «выцветает» — покрывается пятнами, изменяет цвет, тускнеет — вследствие взаимодействия оставшегося тиосульфата натрия с серебром. Следует указать, что на практике выцветание изображения часто происходит не в результате недостаточной промывки, а вследствие неполного фиксирования, разложения оставшихся в слое комплексных солей серебра.

К промывке предъявляют два основных требования: быстрота и полнота; кроме того, иногда требуется ограничиться минимальным количеством воды.

Сущность процесса промывки состоит в том, что тиосульфат натрия и другие вещества (присутствующие в фиксаже в сравнительно малых количествах) диффундируют в промывную воду, в которой находится промываемый негатив или позитив.

Сначала рассмотрим процесс промывки в последовательных сменах воды.

Предположим, что объем фиксирующего раствора в эмульсионном слое пластинки равен  $v$  и что количество тиосульфата в этом объеме равно  $X_0$ . Добавим некоторый объем промывной воды  $V$ . В силу диффузии тиосульфат из слоя переходит в воду. Скорость диффузии, как нам известно, зависит от разности концентраций тиосульфата в слое и снаружи, т. е. в промывной воде. Концентрация тиосульфата в слое очень высокая, например 200—400 г из расчета на 1 л, а в воде она равна нулю. Вследствие такой большой разности концентраций диффузия вначале идет очень быстро. Постепенно она замедляется, потому что концентрация

тиосульфата в слое убывает, а в воде возрастает. Наконец, диффузия прекращается в тот момент, когда концентрации выравняются.

Для нормальной диффузии необходимо, чтобы слой воды, непосредственно соприкасающийся с эмульсионным слоем негатива, быстро сменялся свежими порциями воды; это достигается перемешиванием, покачиванием кюветы и т. п.

Нетрудно видеть, по какому закону уменьшается концентрация тиосульфата в слое при последовательных сменах воды.

Начальное количество тиосульфата в слое в объеме, равном  $v$ , мы обозначили через  $X_0$ . После прибавления объема воды  $V$  и выравнивания концентрации то же самое количество находится в объеме  $v + V$ . Значит, количество тиосульфата в слое стало во столько раз меньше, во сколько раз объем  $v + V$  больше  $v$ . Оставшееся в слое количество  $X_1$  выразится формулой

$$X_1 = X_0 \frac{v}{v + V}.$$

Сливаем использованную воду и вновь приливаем объем воды  $v$ . Опять промываем столько времени, сколько требуется для выравнивания концентраций. В результате оставшееся после первой промывки количество тиосульфата  $X_1$  уменьшится опять во столько раз, во сколько раз объем  $v + V$  больше  $v$ . Остаток тиосульфата  $X_2$  будет равен

$$X_2 = X_1 \frac{v}{v + V}.$$

Если в это выражение подставить вместо  $X_1$  его значение из предыдущего выражения, то получим

$$X_2 = X_0 \left( \frac{v}{v + V} \right)^2.$$

Нетрудно понять, что если провести  $n$  промывок, то после последней,  $n$ -й, промывки количество оставшегося в слое тиосульфата выразится формулой

$$X_n = \left( \frac{v}{v + V} \right)^n.$$

Так как выражение  $\frac{v}{v + V}$  есть величина постоянная для данных условий промывки, ее можно обозначить через  $A$ , следовательно

$$X_n = X_0 A^n.$$

Отсюда ясно, что количество  $X_n$  уменьшается в геометрической прогрессии  $n$  — по мере увеличения числа промывок.

Для того чтобы представить себе, насколько быстро происходит процесс вымывания тиосульфата, рассмотрим следующий пример. Пусть в эмульсионном слое пластинки или пленки осталось 5 мл раствора фиксажа, содержащего 1 г тиосульфата, и предположим, что мы приливаем каждый раз 95 мл воды. Тогда  $v = 5$ ,  $v + V = 100$  мл и  $\frac{v}{v + V} = 1/20$ . После каждой смены количество тиосульфата будет уменьшаться в 20 раз.

Нетрудно рассчитать следующую таблицу:

|  |  |
|--|--|
| Начальное количество тиосульфата . . . . . | 1 г  |
| После первой промывки 1 г                  | $\frac{5}{100} = 0,05$ г                     |
| После второй промывки 1 г                  | $\left(\frac{5}{100}\right)^2 = 0,0025$ г    |
| После третьей промывки 1 г                 | $\left(\frac{5}{100}\right)^3 = 0,000125$ г  |
| После четвертой промывки 1 г               | $\left(\frac{5}{100}\right)^4 = 0,0000625$ г |

Уже после второй промывки оставшееся количество тиосульфата очень мало, а после третьей и четвертой оно совершенно ничтожно.

Специально поставленные опыты показали, что выравнивание концентраций, которое можно считать практически полным, достигается очень быстро, менее чем за 5 мин.

Четыре-пять последовательных промывок по 5 мин. считается достаточным для практически полного удаления тиосульфата из светочувствительного слоя при обычных фотографических работах.

Процесс промывки в проточной воде, по существу, сходен с промывкой в сменах воды. За некоторое время, например за 5 мин., здесь также остается в слое небольшая доля начального количества тиосульфата, величина которой зависит от условий промывки. Следует указать, что быстрый ток воды является бесполезным, так как он не увеличивает скорости поступления тиосульфата из слоя. Надо пользоваться очень умеренной скоростью тока воды. Обычно время промывки в проточной воде увеличивают по сравнению с промывкой в сменах воды, потому что концентрация тиосульфата в сосуде убывает довольно медленно.

Промывка немного замедляется, когда несколько листов промываемого материала находится вместе в промывном сосуде и когда они покрывают друг друга, например при промывке нескольких отпечатков. При таких условиях обязательным является частое перекалывание отпечатков.

Кроме того, надо иметь в виду, что тиосульфат склонен задерживаться волокнами бумаги. Поэтому продолжительность промывки отпечатков значительно больше, чем негативов, и достигает 40—60 мин. и более в зависимости от условий промывки и толщины подложки.

Для ускорения процесса промывки было предложено в разное время большое количество разрушителей тиосульфата, однако при их применении также требуется последующая длительная промывка для удаления тех веществ, которые образуются в результате их взаимодействия с тиосульфатом, и потому разрушители тиосульфата не представляют существенной выгоды.

Полнота промывки определяется следующим образом. Приготавливают раствор: 1 г марганцевокислого калия ( $\text{KMnO}_4$ ) и 2 г соды в 1 л воды. Раствор имеет интенсивный фиолетовый цвет. Собирают в небольшой сосуд, например в пробирку, капли промывной воды непосредственно с промываемых пластинок, пленок или отпечатков. В другую пробирку берут равное количество воды, используемой для промывки. В каждую пробирку прибавляют из капельницы по одной капле приготовленного раствора. Если розовый цвет марганцевокислого калия сохранится в испытуемом растворе так же долго, как и в воде для промывки, то промывку можно считать законченной. Если в пробирке с промывной водой после прибавления одной капли раствора  $\text{KMnO}_4$  происходит обесцвечивание (вследствие присутствия в воде органических веществ), то прибавляют раствор дальше; капля за каплей, пока не прекратится обесцвечивание; столько же капель прибавляют в первую пробирку. После этого производят сравнение.

Для определения эффективности промывки в разных условиях приготавливают приведенный выше раствор марганцевокислого калия и соды, затем проводят по 5 мин. промывку одного негатива или отпечатка в последовательных сменах воды. Определяют полноту промывки после 1, 2, 3, 4, 5 смен воды.

Аналогичный опыт проводят для промывки в проточной воде, делая испытания через каждые 5 мин. Можно проде-

вать опыт с различными скоростями тока воды, а также промывая несколько отпечатков одновременно.

В заключение укажем, что при обработке кино- и фотоматериалов в производственных условиях, в особенности когда получаемые негативы и позитивы предназначаются для очень длительного (архивного) хранения, требования к полноте удаления тиосульфата сильно повышаются. В связи с этим вместо реакции с марганцевокислым калием применяются более чувствительные способы для установления полноты промывки. Для удаления последних следов тиосульфата применяются (после соответствующей продолжительной промывки) разрушители, содержащие аммиак и перекись водорода.

### Сушка

Как и промывка, сушка представляет собой очень продолжительный процесс. Для ускорения сушки в производственных условиях применяют теплый воздух, циркулирующий через то помещение, в котором производится сушка. В случае сильно задубленных пленок можно применять очень высокие температуры воздуха, например до 100° С. Отпечатки сушат на горячих металлических барабанах. Перед процессом сушки применяются различные отжимные устройства, удаляющие избыток воды с поверхности пленки.

В фотолюбительской практике сушку проводят в естественных условиях, т. е. при обыкновенной температуре.

Сущность процесса сушки состоит в испарении воды с поверхности материала в воздух и диффузии воды из внутренних частей эмульсионного слоя к поверхности с последующим испарением новых порций воды, достигшей поверхности.

Воздух при определенной температуре может содержать в единице объема не больше строго определенного количества водяных паров.

Относительной влажностью называется отношение количества содержащихся в единице объема воздуха и водяных паров к тому количеству, которое соответствует состоянию насыщения при данной температуре. Относительная влажность выражается в процентах. При пониженной температуре воздуха относительная влажность увеличивается и при достаточном понижении температуры происходит конденсация паров, воздух становится насыщенным водяными

парами. При повышении температуры относительная влажность уменьшается. Величина относительной влажности имеет большое значение для скорости сушки. Скорость сушки приблизительно обратно пропорциональна величине относительной влажности. Понятно, что сушку нельзя производить в сыром помещении.

Сушка ускоряется, если окружающий воздух находится в движении, так как это способствует смене воздуха у поверхности материала, где прилегающий к материалу слой воздуха насыщается водяными парами.

При данных условиях относительной влажности эмульсионный слой вследствие гигроскопичности удерживает в себе некоторое количество влаги. Она будет тем меньше, чем меньше относительная влажность воздуха.

Для ускорения сушки иногда применяются химические средства, обычно этиловый спирт, чистый или денатурированный. Для сушки негативов не рекомендуется применять абсолютный (не разбавленный) спирт, потому что он иногда вызывает помутнение желатинового слоя и, кроме того, оказывает неблагоприятное действие на свойства целлюлозной основы пленки. Следует применять несколько разбавленный (70—80%) спирт. После купания в спирте в течение нескольких минут негативы сушатся обычным образом, причем процесс значительно ускоряется благодаря поглощению воды спиртом при купании.

Существует также способ купания в насыщенном растворе той или иной соли, обычно поташа. Насыщенный раствор энергично отнимает чистую воду из слоя.

После купания избыток раствора удаляется пропускной бумагой, затем обе поверхности негатива протираются чистой мягкой материей, после чего с негатива можно производить печать. Такой способ называется «временной сушкой». При таком способе можно сократить время промывки, с тем чтобы в дальнейшем негатив вновь тщательно промыть и высушить нормальным способом. При промывке пластинки или пленки, эмульсионный слой которой пропитан поташем, необходимо брать сначала очень немного промывной воды, для того чтобы концентрация поташа в слое не изменилась слишком быстро. При слишком быстром изменении концентрации может произойти явление ретикуляции желатинового слоя — образование своеобразного сетчатого узора (неустраняемого).

## Глава VIII

# ХИМИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО УСИЛЕНИЯ

### Сущность усиления

Процесс усиления относится к числу вспомогательных фотографических операций и применяется, когда требуется увеличить оптическую плотность и контраст изображения. Усилению подвергается негативное изображение, позитивы обычно не усиливают, а производят повторную печать на другом сорте фотобумаги или с другим временем экспонирования.

К усилению прибегают, когда проявление нормально экспонированного фотоматериала было закончено несколько ранее, чем это необходимо. Такие негативы имеют детали в тенях и светах и поэтому легко поддаются усилению. При небольшой недодержке негатив обычно имеет мало-заметные детали в тенях и хорошо заметные детали в светах, такие негативы также поддаются исправлению усилением.

Таким образом, задачей усиления является увеличение общей плотности негатива, его контраста и выявление слабо заметных деталей на негативе. При этом надо иметь в виду, что усиление не может вызвать новые детали, т. е. появление изображения в тех местах, где после проявления не произошло никакого изображения вследствие очень малого действия света. Надо также учитывать, что при усилении вырастает и вуаль, поэтому завуалированные негативы подвергать этому процессу нельзя. В таком случае необходимо предварительно снять вуаль каким-либо ослабителем, а затем применять усиление. Усиление происходит за счет увеличения оптической плотности, что может быть достигнуто двумя способами: наращиванием металла или какого-либо соединения на частицы серебра изображения

и изменением окраски изображения в неактивные цвета, отчего эффективная (печатная) плотность негатива увеличивается. Усиление во всех случаях вызывает повышение контраста изображения.

По характеру изменения плотностей исходного изображения усилители делятся на пропорциональные, сверхпропорциональные и субпропорциональные.

Действие пропорциональных усилителей заключается в том, что оптические плотности почернения увеличиваются пропорционально плотностям негатива. Следовательно, пропорциональные усилители увеличивают контраст изображения (рис. 8, а). Этот вид усилителей наиболее распространен. Типичным для этого вида усилителей является усилитель с дихромовокислым калием и соляной кислотой.

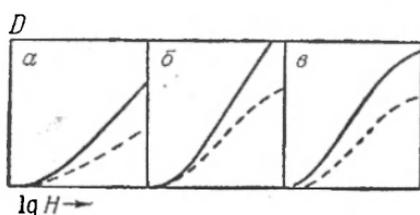


Рис. 8. Схема действия усиливающих растворов:

пунктирная кривая — до усиления, сплошная — после усиления; а — пропорциональное усиление; б — сверхпропорциональное усиление; в — субпропорциональное усиление

Сверхпропорциональные усилители изменяют оптические плотности таким образом, что процент увеличения плотностей растет с увеличением почернений, т. е. малоплотные части изображения усиливаются менее значительно, чем более плотные.

Значит, этот вид усилителей сильно увеличивает контраст изображения (рис. 8, б). Сверхпропорциональным усилителем является медный усилитель.

Субпропорциональные усилители увеличивают малые оптические плотности значительно, чем большие плотности, вследствие чего контраст изображения почти не изменяется (рис. 8, в). К этому типу усилителей относится урановый усилитель.

Усиление химическим способом обычно состоит из двух стадий: сначала серебро изображения переводится в соединение, нерастворимое в воде, этот процесс называется отбеливанием, а затем негатив каким-либо способом чернится или окрашивается. Чтобы при усилении получить хорошие результаты, негативы должны быть хорошо отфиксированы и промыты, так как иначе во время усиления образуются пятна.

## Вещества, употребляемые при усилении

**Аммоний роданистый**  $\text{NH}_4\text{CNS}$  представляет собой бесцветные сильно гигроскопические кристаллы в виде таблеток, легко растворимые в воде: при  $20^\circ \text{C}$  в 100 мл воды растворяется 170 г соли. Растворение роданистого аммония сопровождается сильным поглощением тепла, поэтому его надо растворять в теплой воде; из-за гигроскопичности хранить в банках с притертой пробкой.

Характерной реакцией служит действие хлорного железа: раствор окрашивается в интенсивный красный цвет вследствие образования роданистого железа.

**Калий иодистый**  $\text{KJ}$  представляет собой прозрачные или матовые кубические кристаллы. Очень легко растворим в воде: при  $20^\circ \text{C}$  в 100 мл воды растворяется 144 г соли.

Иодистый калий и его водные растворы нестойки и с течением времени разлагаются с выделением свободного иода. Соль надо хранить в банках из желтого стекла.

Водный раствор иодистого калия растворяет иод, образуя непрочное соединение состава  $\text{KJ}_3$ . Это свойство иодистого калия может служить характерной реакцией. Другой такой реакцией является действие азотнокислого серебра, в результате чего выпадает желтый творожистый осадок иодистого серебра, темнеющий на прямом солнечном свете.

**Иод**  $\text{J}$  представляет собой темные с металлическим блеском кристаллы. В воде растворим очень мало (1 : 2000), хорошо в спирте и в растворе иодистого калия. Спиртовый 10%-ный раствор иода продается в аптеках под названием иодная тинктура. Ее можно употреблять вместо твердого иода из расчета содержания 1 г иода в 10 мл тинктуры.

Характерной реакцией на иод является посинение под его действием крахмального клейстера.

**Лимоннокислый калий**  $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет собой бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Очень легко растворим в воде. Хранить в банках с притертой пробкой.

Характерной реакцией на лимоннокислый калий является растворение им железосинеродистой меди.

**Соляная кислота**, хлористоводородная кислота,  $\text{HCl}$ , молекулярный вес 36,4, представляет собой раствор хлористого водорода в воде.

Концентрированная соляная кислота — бесцветная или слегка окрашенная примесями в желтоватый цвет жидкость

с содержанием хлористого водорода 37% и уд. весом 1,2. Она называется дымящей соляной кислотой, потому что дымит на воздухе вследствие выделения хлористого водорода, который, притягивая пары, содержащиеся в воздухе, образует с ними мельчайшие капельки соляной кислоты в виде тумана.

Концентрированная соляная кислота ядовита. В обращении с ней надо быть осторожным и, в частности, избегать вдыхания выделяющегося хлористого водорода. Хранить ее следует в склянке с притертой пробкой.

**Формалин** ~ 40%-ный водный раствор формальдегида. Формальдегид  $\text{CH}_2\text{O}$  представляет собой бесцветный газ с резким запахом, легко растворимый в воде. Формалин является очень хорошим дубителем желатины.

**Аурамин** — краситель, образующий выкраски очень чистого желтого цвета. Аурамин является непрочным красителем: его водный раствор при нагревании выше  $70^\circ \text{C}$  обесцвечивается. Аурамин можно приобрести в аптеке, где он известен под названием *Ruostanium aureum*.

**Хинолиновый желтый** является кислотным красителем, дающим очень прочную желтую выкраску. Производные хинолина являются оптическими сенсбилизаторами и применяются при изготовлении ортохроматических и панхроматических фотоматериалов. Для этой цели используются цианлиновые, изоцианилиновые и карбоцианилиновые производные. Этот краситель изготавливается отечественной химической промышленностью под названием «хинолиновый желтый КТ».

Характерные реакции: соляная кислота обесцвечивает раствор хинолинового желтого, а серная кислота не вызывает выпадения из раствора осадка.

**Хризондин, диаминоазобензол** — порошок или мелкие кристаллы красновато-коричневого цвета. Дает выкраску желтого цвета, на свету малопрочен. Среда, окрашенная хризоидином, очень сильно поглощает фиолетовые и синие лучи света, отчего эффективная (печатная) плотность негатива значительно увеличивается. Краситель производится отечественной химической промышленностью.

Характерная реакция: из раствора хризоидина под действием едкой щелочи выпадает осадок.

**Двухромовокислый калий, бихромат калия,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**  представляет оранжево-красные безводные кристаллы, хорошо растворимые в воде: при  $20^\circ \text{C}$  в 100 мл растворяется

13 г соли. Водный раствор имеет красножелтый цвет и кислую реакцию, сохраняется хорошо. При нагревании кристаллы двуххромовокислого калия, не изменяясь, плавятся и только при очень высокой температуре разлагаются на желтую хромовокислую соль, окись хрома и кислород.

Водный раствор ядовит. При приеме внутрь вызывает сильные боли и рвоту; при наружном действии (через порезы, царапины) вызывает злокачественные опухоли, болезненные нарывы и сыпь. Противоядием служат молоко, яичный белок. При появлении сыпи следует избегать дальнейшего обращения с растворами этих солей. Для облегчения зуда рекомендуется обмывать руки 2%-ным раствором карболовой кислоты и смазывать руки глицерином. После работы с двуххромовокислым калием нужно тщательно мыть руки мылом.

Характерная реакция: из водного раствора двуххромовокислого калия при прибавлении азотнокислого серебра выпадает осадок темнокрасной хромосеребряной соли, растворимой в аммиаке и азотной кислоте.

**Бромная медь**  $\text{CuBr}_2$  представляет собой черные кристаллы, легко растворимые в воде: при  $20^\circ\text{C}$  в 100 мл растворяется 23 г соли. Концентрированный водный раствор соли окрашен в темнорусый цвет. При растворении выделяется значительное количество тепла. Ядовита.

Характерная реакция: бромная медь при нагревании отдает бром и переходит в бромистую медь, осаждающуюся в виде белого нерастворимого осадка.

В фотографии в чистом виде употребляется редко. Бромную медь получают в результате взаимодействия медного купороса с бромистым калием.

**Сернокислая медь**, сульфат меди, медный купорос,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  представляет собой прозрачные стекловидные синие кристаллы, легко растворимые в воде: при  $20^\circ\text{C}$  в 100 мл растворяется 31,6 г соли. На воздухе кристаллы несколько выветриваются. Растворы имеют синий цвет, кислую реакцию и неприятный металлический вкус. Водные растворы очень стойки.

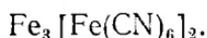
Характерная реакция: раствор едкой щелочи осаждает синий гидрат окиси меди; аммиак (нашатырный спирт) действует так же, причем от прибавления избытка аммиака осадок растворяется и получается раствор темносинего цвета.

**Азотнокислая окись урана**, или азотнокислый уранил, имеет состав  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В этой соли роль металла

играет группа  $UO_2$ , называемая уранилом. Молекулярный вес кристаллической соли 502. Азотнокислый уранил представляет собой кристаллы желтого цвета с зеленоватым отблеском, легко растворимые в воде. Водный раствор имеет кислую реакцию и обладает свойством дубить желатину. Ядовит. При нагревании кристаллы плавятся и выделяют азотную кислоту и воду. Кристаллы азотнокислого уранила легко выветриваются, теряя свою кристаллизационную воду, но при этом азотнокислый уранил не изменяет своих химических свойств. Характерная реакция: при действии аммиака образуется желтый осадок урановокислого аммония.

**Железосинеродистый калий**, красная кровяная соль,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , калиевая соль железосинеродистой кислоты, представляет собой не изменяющиеся на воздухе темнокрасные кристаллы, легко отличимые по своему внешнему виду и цвету от других веществ. Легко растворима в воде: при  $12^\circ$  в 100 мл растворяется 27,8 г соли. Водные растворы на свету непрочны, для увеличения стойкости к ним прибавляется поваренная соль в двойном количестве по отношению к красной кровяной соли.

Характерной реакцией является действие железного купороса (и вообще солей закиси железа), причем образуется синий осадок, называемый турнбулевой синью, представляющей собой железную соль (закисную) железосинеродистоводородной кислоты состава



### Хинонтиосульфатный усилитель

Хинонтиосульфатный усилитель дает очень большое увеличение эффективной (печатной) плотности (до 900%), поэтому он особенно пригоден для усиления очень слабых изображений. Усиливающий раствор готовится из трех запасных растворов.

|  |            |
|--|------------|
| I. Вода . . . . .                      | до 1000 мл |
| Кислота серная, уд. вес 1,84 . . . . . | 30 »       |
| Калий двуххромовокислый . . . . .      | 22,5 г     |
| II. Вода . . . . .                     | до 1000 мл |
| Бисульфит натрия . . . . .             | 3,8 г      |
| Гидрохинон . . . . .                   | 15 »       |
| III. Вода . . . . .                    | до 1000 мл |
| Тиосульфат натрия . . . . .            | 22,5 г     |

Для употребления берут 1 часть I запасного раствора и вливают в него при помешивании 2 части II запасного раствора, а затем 2 части III запасного раствора, потом при непрерывном помешивании добавляют еще 1 часть I запасного раствора. При несоблюдении порядка составления раствора усилитель плохо действует. Рабочий раствор сохраняется около двух часов.

Перед усилением негатив обязательно размачивается в воде (не менее 10 мин.) и дубится в следующем растворе:

#### Дубящий раствор

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| Вола . . . . .                        | 1000 мл |
| Формалин 40%-ный . . . . .            | 10 »    |
| Углекислый натрий безводный . . . . . | 5 г     |

Подвергать негатив усилению более 10 мин. нельзя, так как при более длительном действии раствора сильно возрастает вуаль. После усиления негатив промывается и высушивается. Надо заметить, что степень усиления зависит от объема раствора, поэтому надо всегда пользоваться определенным его количеством, иначе результаты усиления будут несопоставимы.

Химическая сторона процесса усиления недостаточно изучена. Считается, что при усилении серебро изображения сначала окисляется в двуххромовокислое серебро ( $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), которое затем восстанавливается гидрохиноном опять до металлического. Гидрохинон же, восстанавливая двуххромовокислое серебро, окисляется и образует окрашенные соединения, которые откладываются на частицах серебра. Полагают, что окрашенные вещества представляют собой комплексное соединение серебра, оксихинона и тиосульфокислоты.

#### Усиление двуххромовокислым калием и соляной кислотой

Этот способ усиления наиболее распространен, потому что дает достаточно интенсивное усиление и устойчивое изображение, позволяет производить повторное усиление.

Сущность усиления двуххромовокислым калием и соляной кислотой выражается следующим уравнением:



Рассматривая эту реакцию, мы видим, что водород соляной кислоты окисляется кислородом двуххромовокислого калия, в результате чего получается вода. Хлор же хлористого водорода соединяется с калием, хромом и серебром, превращая их в хлористые соединения — хлористый калий, хлорный хром и хлористое серебро.

Образующийся хлорный хром, в свою очередь, вступает в реакцию с двуххромовокислым калием, причем образуется бурая двуокись хрома  $\text{CrO}_2$  и другие трудно растворимые соединения хрома, например  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ , которые отлагаются в местах, где имеется серебро, и вызывают усиление негатива. Отложение этого соединения происходит при отбеливании и чернении изображения.

Для усиления рекомендуется пользоваться следующими двумя растворами, которые хорошо сохраняются:

I — 10%-ный раствор двуххромовокислого калия;

II — раствор соляной кислоты 1 : 10.

Степень усиления зависит от концентрации веществ: чем больше кислотность раствора, тем меньше усиление.

|                          | Усиление<br>интенсивное | Усиление<br>среднее | Усиление<br>слабое |
|--------------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| Раствор I, мл . . . . .  | 10                      | 20                  | 20                 |
| Раствор II, мл . . . . . | 2                       | 10                  | 40                 |
| Вода, мл . . . . .       | 100                     | 100                 | 100                |

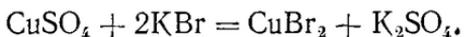
Негатив перед погружением в раствор усилителя должен быть тщательно промыт, а если усиливают сухой негатив, то его следует предварительно размочить. При погружении в усилитель негатив белеет вследствие образования хлористого серебра. Процесс отбеливания считается законченным, когда побеление распространится на всю толщину слоя, о чем судят, рассматривая негатив на просвет. После этого негатив промывают до тех пор, пока желтоватая окраска желатины не исчезнет совершенно.

Чернение отбеленного изображения производят любым энергично действующим проявителем, например позитивным, но с небольшим содержанием сульфита натрия, с целью уменьшения растворимости хлористого серебра. Можно также пользоваться амидоловым проявителем любого состава. Под действием проявителя хлористое серебро восстанавливается в металлическое.

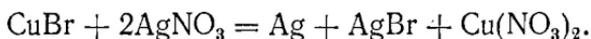
## Усиление бромной медью

Этот способ дает очень интенсивное усиление.

Перед усилением сначала получают бромную медь смешиванием растворов медного купороса и бромистого калия:



В полученном растворе отбеливают негатив. При отбеливании бромная медь вступает в реакцию с серебром, давая бромистое серебро и бромистую медь. После окончания отбеливания негатив промывают и помещают в раствор азотнокислого серебра<sup>1</sup>, причем происходит следующая реакция:



В результате реакции к количеству металлического серебра изображения прибавляется бромистое серебро, образовавшееся за счет азотнокислого серебра. Азотнокислая медь, как соединение растворимое, удаляется из слоя во время короткой промывки. Промытый негатив обрабатывают проявителем, который восстанавливает бромистое серебро в металлическое. Таким образом, к одному атому металлического серебра прибавляются три, и количество серебра, составляющего изображение, утраивается. Если вторично проделать весь процесс, то количество серебра вновь утроится. Обычно процесс усиления не повторяют более двух раз из-за значительного увеличения вуали.

---

<sup>1</sup> Азотнокислое серебро легко приготовить самому, для чего в 10%-ной азотной кислоте растворяют кусочек серебра или какое-либо серебряное изделие. Серебро легко растворяется в азотной кислоте с образованием азотнокислого серебра. Так как серебряные изделия содержат в качестве примеси медь, то одновременно образуется и азотнокислая медь. При растворении серебра выделяются бурные пары окислов азота, вредно действующие на органы дыхания, поэтому процесс надо вести в вытяжном шкафу или на воздухе, вне комнаты. После окончания растворения раствор выпаривают досуха и осадок осторожно длительно нагревают. При прокаливании азотнокислая медь разлагается, образуя нерастворимую в воде окись меди, а азотнокислое серебро остается без изменения. К осадку приливают дистиллированную воду, в которой азотнокислое серебро растворяется. Этот раствор сливают с осадка окиси меди и вновь медленно выпаривают, в результате чего выпадают кристаллы азотнокислого серебра. Если вода окрашивается в голубоватый цвет, то раствор вновь выпаривают и подвергают прокаливанию.

### Медный усилитель

|   |                  |    |
|---|------------------|----|
| I. Сернокислая медь . . . . .                 | 5                | г  |
| Бромистый калий . . . . .                     | 5,5              | »  |
| Вода . . . . .                                | 200              | мл |
| II. Азотнокислое серебро . . . . .            | 10               | г  |
| Вода . . . . .                                | 100              | мл |
| Аммиак . . . . .                              | несколько капель |    |
| III. Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 5                | г  |
| Вода . . . . .                                | 100              | мл |
| IV. Какой-либо проявитель                     |                  |    |

Отбеливание производят в первом растворе и затем негатив недолго промывают во избежание растворения бромистой меди. После промывки негатив помещают в раствор азотнокислого серебра (II) и вновь промывают и погружают на несколько минут в раствор сульфита натрия (III). Затем промывают и чернят любым проявителем и, наконец, снова промывают.

### Усиление ураном

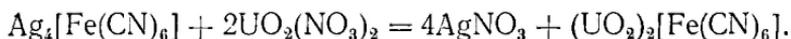
Усиление ураном является наиболее эффективным способом усиления изменением окраски негатива. В состав уранового усилителя входит азотнокислый уранил, железосинеродистый калий и уксусная кислота.

С химической стороны сущность действия уранового усилителя заключается в следующем. Железосинеродистый калий вступает в реакцию с металлическим серебром изображения, которое окисляется в железистосинеродистое серебро, а железосинеродистый калий переходит в железистосинеродистый калий, что выражается уравнением



Железистосинеродистый калий реагирует с азотнокислым уранилом, давая железистосинеродистый уран красно-коричневого цвета, осаждающийся на зернах серебра.

Реакция протекает по уравнению



Как видно из уравнения реакции, при усилении азотнокислым уранилом не происходит увеличения вещества, образующего изображение, а, наоборот, его уменьшение, которое наступает из-за вымывания азотнокислого серебра

из слоя. Поэтому изображения, усиленные уранилом, кажутся визуально слабее исходного. Усиление происходит за счет поглощения железистосинеродистым уранилом значительной части фиолетовых и синих лучей спектра, которые являются наиболее активными для позитивных фотоматериалов.

#### Запасные растворы

|                                     |           |
|-------------------------------------|-----------|
| I. Азотнокислый уранил . . . . .    | 1 г       |
| Уксусная кислота 30%-ная . . . . .  | 30 мл     |
| Вода . . . . .                      | до 200 »  |
| II. Красная кровяная соль . . . . . | 1 г       |
| Вода . . . . .                      | до 200 мл |

Для усиления берут равные объемы запасных растворов.

Уксусная кислота вводится в раствор для уменьшения дубления желатины слоя, производимого азотнокислым уранилом.

Перед усилением негативы должны быть тщательно промыты.

После усиления негативы промываются в слабом потоке воды, однако при продолжительной промывке они снова несколько ослабляются. Присутствие в воде небольшого количества щелочи уже значительно ослабляет негатив. Этим свойством можно пользоваться для исправления усиленных негативов.

При работе с указанным усилителем иногда на негативе образуются пятна или усилитель начинает выделять кристаллический осадок на желатине. Эти явления не наступают, если предварительно положить негатив минуты на три в 2%-ный раствор щавелевой кислоты и затем, хорошо сполоснув его, подвергнуть усилению.

Урановый усилитель представляет собой малопрочный раствор, поэтому его следует составлять непосредственно перед работой. Запасные растворы красной кровяной соли и азотнокислого уранила сохраняются хорошо.

#### Протравные усилители

Усиление протравными усилителями заключается в том, что в результате химических реакций серебро изображения окрашивается каким-либо органическим красителем, имеющим неактивную окраску. Такая окраска может очень сильно увеличивать эффективную (печатную) плотность

негатива, хотя визуально увеличение плотностей и не будет заметно.

Физико-химическая сторона процесса заключается в том, что металлическое серебро изображения окисляется в соединение, способное прочно удерживать (адсорбировать) на своей поверхности органический краситель и тем самым окрашиваться. Такое соединение называют протравой. Соответственно растворы, вызывающие окисление серебра, называются протравливающими растворами. Наиболее распространены роданистая и иодная протравы.

Протравы могут придавать окисленному серебру положительный или отрицательный электрический заряд. В первом случае окрашивание производится основными красителями<sup>1</sup>, так как только такие красители будут адсорбироваться окисленным серебром; во втором случае используются кислотные красители.

**Усилители на роданистой протраве.** Одной из устойчивых роданистых протрав является следующая:

#### Роданистая протрава

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| Вода . . . . .                     | до 1000 мл |
| Сернистая медь . . . . .           | 5 г        |
| Лимоннокислый калий . . . . .      | 50 »       |
| Уксусная кислота ледяная . . . . . | 20 мл      |
| Роданистый аммоний . . . . .       | 20 г       |

Большее значение имеет порядок растворения веществ: сначала растворяют сернистую медь в небольшом количестве воды (150 мл), причем для ускорения растворения воду можно слегка подогреть. После полного растворения сернистой меди прибавляют лимоннокислый калий и уксусную кислоту. В 850 мл растворяют роданистый аммоний и вливают его небольшими порциями, непрерывно помешивая, в первый раствор. Иной порядок приготовления ведет к немедленному выпадению осадка, что сильно отражается на протравной способности раствора.

Протравлять изображение надо до исчезновения слабых деталей в тенях, причем общий вид протравленного изображения должен быть светлокорицевым. Только в этом случае

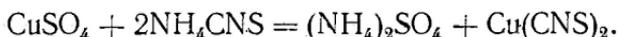
---

<sup>1</sup> Основными красителями называются красители, в составе которых имеются основные группы —  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и др. — и отсутствуют кислотные группы. Кислотные красители имеют в своем составе только кислые группы —  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{COOH}$  и др.

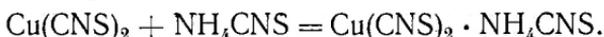
последующее окрашивание изображения с целью усиления происходит пропорционально серебряным плотностям.

Окрашивание производится в 0,3%-ных растворах аурамина или хризоидина, подкисляемых уксусной кислотой. Уксусная кислота добавляется в раствор до полного его осветления. Процесс окрашивания протравленного изображения заканчивается через 2—3 мин. Затем следует промывка (не меньше 20 мин.); если света не отмываются от красителя, то негатив осветляют в 3%-ном растворе соляной кислоты. Затем следует сушка.

Химическая сторона процесса заключается в том, что серноокислая медь реагирует с роданистым аммонием:



В избытке роданистого аммония образуется растворимая двойная соль роданистой меди и аммония:



Эта двойная соль взаимодействует с серебром изображения по уравнению:



Двойная соль одновалентной меди и серебра нерастворима и служит протравой, легко адсорбирующей органический краситель.

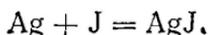
**Усилители на иодной протраве.** Эта протрава пригодна для основных красителей; лучшие результаты дает хризоидин.

#### Иодная протрава

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Вода . . . . .                     | 1000 мл |
| Калий иодистый . . . . .           | 100 г   |
| Иод кристаллический . . . . .      | 2 »     |
| Кислота уксусная 40%-ная . . . . . | 4 мл    |

При погружении негатива в раствор изображение начинает отбеливаться, становясь прозрачным. Степень отбеливания определяется визуально. Протрава обладает дубящими свойствами, отчего образуется ясно видимый рельеф.

Химическая сторона протравливания заключается в окислении металлического серебра в иодистое серебро, которое происходит в кислой среде. Уравнение реакции:



Иодистое серебро адсорбирует ион иода, образуя протраву.

Протравленное изображение окрашивается в 0,3%-ном растворе хризоидина, который необходимо подкислить уксусной кислотой до получения полной прозрачности раствора. Затем негатив промывается до полного удаления из желатины иода и сушится.

### Усилители с хромированной желатиной

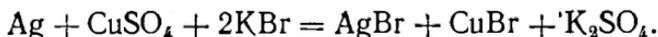
Физико-химическая сущность этого способа усиления заключается в том, что под действием хромовых соединений происходит избирательное задубливание желатины. Образовавшийся рельеф изображения окрашивается кислотным красителем.

#### Дубящий раствор

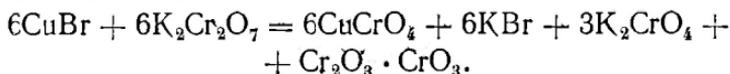
|                                    |      |    |
|------------------------------------|------|----|
| Вода . . . . .                     | 1000 | мл |
| Медь сернокислая . . . . .         | 50   | г  |
| Калий бромистый . . . . .          | 50   | »  |
| Калий двуххромовокислый . . . . .  | 3,5  | »  |
| Кислота уксусная 40%-ная . . . . . | 10   | мл |

В этом растворе изображение отбеливается, причем происходят следующие реакции:

1. В присутствии серебра изображения сернокислая медь и бромистый калий образуют бромистую медь по уравнению:



2. Бромистая медь, взаимодействуя с двуххромовокислым калием, дает сложное окисное соединение хрома состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$  по уравнению:



Соединение хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$  избирательно дубит желатину негатива пропорционально количеству серебра изображения.

Окрашивание задубленных мест производится 0,5%-ным раствором хинолинового желтого. Для увеличения эффективной (печатной) плотности негатива фиксирование после окрашивания не производится, но негатив тщательно промывается для удаления красителя из незадубленных мест.

## Глава IX

# ХИМИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ОСЛАБЛЕНИЯ

### Сущность ослабления

Процесс ослабления относится к числу вспомогательных фотографических операций и применяется, когда требуется уменьшить оптическую плотность изображения. Ослаблению подвергается преимущественно негативное изображение, так как позитивы обычно не ослабляют, а производят повторную печать на другом сорте фотобумаги или с другим режимом экспонирования.

Ослабление оптических плотностей изображения происходит из-за частичного растворения серебра, поэтому в состав всех ослабителей входит вещество, окисляющее металлическое серебро в соединение, растворимое в воде или в растворе тиосульфата натрия. Ослабление применяют в следующих случаях: когда негатив перепроявлен, т. е. имеет большие оптические плотности, когда он завуалирован и когда фотоматериал переэкспонирован при фотосъемке. Изображения на таких негативах лишены контраста, но детали у них хорошо проработаны как в светах, так и в тенях.

По действию на изображение ослабители делятся на три вида: поверхностные, или субтрактивные, пропорциональные и суперпропорциональные.

Особенность действия поверхностных ослабителей заключается в том, что серебро удаляется в одинаковой степени со всех частей изображения. В результате этого те места негатива, где серебра мало, ослабляются сильнее по сравнению с более плотными его частями. Понятно, что если такой ослабитель будет действовать достаточно долгое время, то в прозрачных частях негатива изображение может совершенно исчезнуть.

Из сказанного становится ясным, что поверхностные ослабители не изменяют или почти не изменяют контраст

изображения (рис. 9, а). Представителем таких ослабителей является фармеровский ослабитель.

Пропорциональные ослабители действуют иначе: они в большей степени растворяют серебро в плотных частях негатива и в меньшей степени — в малоплотных. Вследствие этого контраст изображения снижается (рис. 9, б). Пропорциональные ослабители применяются для ослабления перепроявленных негативов.

Наконец, суперпропорциональные ослабители действуют наиболее сильно на очень плотные части изображения и слабо на малоплотные. Поэтому такие ослабители значительно уменьшают контраст изображения (рис. 9, в). Они употребляются в тех случаях, когда подлежащий ослаблению негатив слишком контрастен вследствие контрастности сюжета.

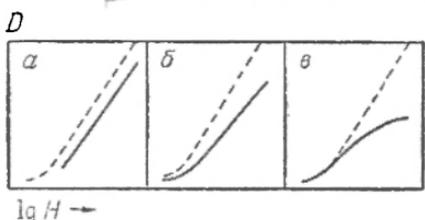


Рис. 9. Схема действия ослабляющих растворов:

пунктирная кривая — до ослабления, сплошная — после ослабления; а — поверхностное ослабление; б — пропорциональное ослабление; в — суперпропорциональное ослабление

Представителем суперпропорциональных ослабителей является ослабитель с персульфатом аммония.

Негативы перед ослаблением необходимо тщательно промыть для максимального удаления следов тиосульфата натрия, иначе могут образовываться полосы и пятна. Исключение составляет ослабление красной кровяной солью, в этом случае после фиксирования негатив, слегка ополоснув, можно непосредственно погружать в ослабитель.

Ослабление лучше начинать тотчас же после промывки негатива. Сухой негатив перед ослаблением следует погружать на  $1/2$ —1 час в воду, так как в сухой слой желатины ослабитель проникает неравномерно и, следовательно, ослабление также протекает неравномерно.

### Вещества, применяемые при ослаблении

Щавелевожелезокалиевая соль  $K_2Fe(C_2O_4)_3$  представляет собой кристаллы зеленоватого цвета, легко растворимые в воде. На солнечном свете раствор разлагается с выделением углекислого газа, причем происходит обес-

цвечивание раствора и выпадение осадка лимонно-желтого цвета, представляющего собой железистощавелевую соль (соль закиси железа и щавелевой кислоты).

Характерной реакцией на щавелевожелезокалиевую соль является синее окрашивание раствора при действии на него желтой кровяной солью вследствие образования берлинской лазури.

**Персульфат аммония**, или надсерноокислый аммоний,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  является аммониевой солью надсерной кислоты  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Представляет собой бесцветные, хорошо растворимые в воде кристаллы: при  $0^\circ \text{C}$  в 100 мл растворяется 58,2 г соли. Персульфат аммония притягивает влагу из воздуха и постепенно превращается в серноокислый аммоний, а потому его следует хранить в банке, хорошо закрытой притертой стеклянной пробкой. Водный раствор персульфата аммония также непрочен, а потому его надо готовить только перед употреблением.

Характерная реакция: при прибавлении к раствору персульфата аммония азотнокислого серебра через некоторое время образуется белый осадок персульфата серебра, который переходит затем в перекись серебра серочерного цвета.

**Марганцевоокислый калий**, перманганат калия,  $\text{KMnO}_4$  кристаллизуется в блестящих темнубурых ромбических призмах или иглах с чернофиолетовым отливом и представляет собой соль марганцевой кислоты  $\text{HMnO}_4$ . Кристаллы сладковато терпки на вкус и хорошо растворимы в воде: при  $20^\circ \text{C}$  в 100 мл растворяется 6,4 г соли. Концентрированный раствор марганцевоокислого калия имеет темнопурпурный цвет с фиолетовым оттенком, который при разведении водой переходит сначала в красный, потом в розовый цвет, заметный даже при очень сильном разбавлении (1 : 500 000). Водный раствор нейтрален на лакмусовую бумажку. Растворы перманганата калия, соприкасаясь с органическими веществами, обесцвечиваются, причем соль разлагается. Поэтому его раствор нельзя фильтровать через бумагу или вату. Перманганат калия принадлежит к сильнейшим окислителям.

Характерная реакция: от прибавления раствора марганцевоокислого калия к слегка подкисленному раствору сульфита натрия происходит быстрое его обесцвечивание.

**Калий щавелевоокислый**, щавелевокалиевая соль,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Щавелевоокислый калий представляет собой

бесцветные кристаллы, постоянные на воздухе. Легко растворимы в воде: при 50° С в 100 мл растворяется 33 г соли. Хранение обычное. Сильный яд. Смертельная доза 4 г. Противоядие — тертый мел, взболтанный в воде.

Характерной реакцией на щавелевокислый калий является действие азотнокислым свинцом или другой его солью, в результате чего осаждается белый щавелевокислый свинец, растворимый в азотной кислоте.

**Хлорное железо**  $\text{FeCl}_3$  — кристаллы гранатово-красные в проходящем свете, зеленые с металлическим блеском — в отраженном. На воздухе жадно притягивает влагу и расплывается. В воде легко растворимо со значительным выделением тепла: в 100 мл при 20° С растворяется 91,9 г соли.

Гидрат хлорного железа  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  представляет собой желтобурые кристаллы или куски. Также очень легко растворим в воде. 100 частей безводной соли соответствуют 136 частям гидрата.

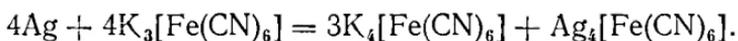
Характерной реакцией на хлорное железо является образование гидрата окиси железа под действием едкой щелочи (KOH или NaOH). Гидрат окиси железа бурого цвета, нерастворим в избытке щелочи и аммиаке, но легко растворяется в серной кислоте.

### Ослабитель с красной кровяной солью

Ослабление раствором тиосульфата натрия и красной кровяной соли, или фармеровским ослабителем, производится в их смеси или последовательным погружением негатива сначала в раствор красной кровяной соли, а затем в раствор тиосульфата натрия.

Характер действия фармеровского ослабителя зависит от концентрации красной кровяной соли: при небольшой концентрации (порядка 0,5%) происходит пропорциональное ослабление, а при большой — поверхностное.

Когда ослабление производится отдельно, то в растворе красной кровяной соли происходит уже известная нам реакция:



В результате ее изображение отбеливается и в слое желатины получается два вещества: желтая кровяная соль, или железистосинеродистый калий, растворимый в воде, и железистосинеродистое серебро, в воде не растворимое,

но растворимое в растворе тиосульфата натрия. Отбеливание при ослаблении не доводят до конца, а производят только частичный перевод металлического серебра в железистосинеродистую соль. По истечении необходимого времени негатив кладется в раствор тиосульфата натрия, в котором эти вещества переходят в раствор, а затем совершенно удаляются из слоя промывкой.

В смешанном растворе процесс образования железистосинеродистого серебра и его растворение в растворе тиосульфата натрия протекают одновременно. За ходом ослабления изображения в этом случае можно следить в течение всего процесса.

#### Рецепт ослабителя

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| I. Вода . . . . .               | 100 мл |
| Тиосульфат натрия . . . . .     | 10 г   |
| II. Вода . . . . .              | 100 мл |
| Красная кровяная соль . . . . . | 10 г   |

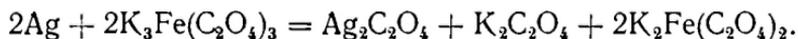
Для употребления берут 100 мл первого раствора и 8 мл второго.

Растворы порознь сохраняются хорошо, в смеси быстро разлагаются, почему составлять ослабитель надо непосредственно перед самым его употреблением. Как только смесь теряет свою окраску, действие ее ослабевает. Тогда необходимо добавить новую порцию красной кровяной соли.

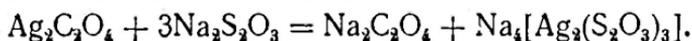
#### Щавелевожелезный ослабитель

По характеру действия щавелевожелезный ослабитель, часто называемый ослабителем Белицкого, очень походит на ослабитель с красной кровяной солью. В его состав входят щавелевожелезокалиевая соль и тиосульфат натрия.

С химической стороны процесс ослабления заключается в следующем: щавелевожелезокалиевая соль вступает в реакцию с металлическим серебром, превращая его в щавелевокислое, по уравнению:



Образовавшееся щавелевокислое серебро в воде почти нерастворимо, но хорошо растворимо в растворе тиосульфата натрия, взаимодействуя с которым образует комплексную растворимую соль серебра:



### Рецепт ослабителя

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| I. Щавелевожелезокалиевая |           |
| соль . . . . .            | 10 г      |
| Сульфит натрия кристал-   |           |
| лический . . . . .        | 8 »       |
| Вода . . . . .            | до 200 мл |

Сульфит натрия прибавляется для увеличения сохранности раствора. После полного его растворения прибавляется

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| II. Щавелевая кислота . . . . . | 2,5 г |
|---------------------------------|-------|

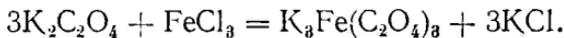
Растворяя кислоту, необходимо встряхивать раствор до приобретения им яркозеленой окраски. Затем добавляют

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| III. Тиосульфат натрия . . . . . | 50 г |
|----------------------------------|------|

Полученный раствор непосредственно пригоден для ослабления, хорошо сохраняется и может работать до полного истощения.

Когда щавелевая кислота не растворяется полностью, то осадок перед добавлением тиосульфата натрия удаляют.

Чаще вместо щавелевожелезокалиевой соли используют щавелевокислый калий и хлорное железо. При смешивании их образуется щавелевожелезокалиевая соль по уравнению



В этом случае пользуются рецептом

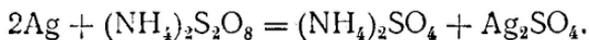
|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| Хлорное железо . . . . .       | 6,5 г     |
| Щавелевокислый калий . . . . . | 12,5 »    |
| Вода . . . . .                 | до 200 мл |

После полного растворения добавляют щавелевую кислоту и тиосульфат натрия, соблюдая вышеприведенные правила.

### Ослабитель с персульфатом аммония

Ослабитель с персульфатом аммония относится к суперпропорциональным ослабителям, и, следовательно, характерной его особенностью является значительно большее ослабление плотных частей негатива, чем малоплотных.

С химической стороны процесс ослабления персульфатом аммония выражается уравнением:



Получившееся сернокислое серебро сравнительно трудно растворимо в воде, но в присутствии сернокислого аммония, также образующегося при реакции, растворимость его сильно повышается и оно переходит из слоя в раствор. Значительное влияние на процесс ослабления оказывает присутствие в растворе солей соляной кислоты, например поваренной соли. Эти соли увеличивают склонность персульфата аммония действовать на плотные части изображения, не затрагивая малоплотные. Так как водопроводная вода обычно содержит соли соляной кислоты, количество которых может меняться, то характер действия ослабителя в зависимости от концентрации этих солей будет также несколько изменяться. Поэтому ослабитель необходимо готовить на дистиллированной воде.

#### Рецепт ослабителя

|   |            |
|---|------------|
| Персульфат аммония . . . . .                  | 2 г        |
| Хлористый натрий, 1%-ный<br>раствор . . . . . | 1,5—2,5 мл |
| Вода дистиллированная . . . . .               | до 100 »   |

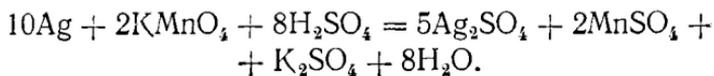
Негатив перед погружением в ослабитель тщательно промывается до полного удаления следов тиосульфата натрия.

Сначала негатив ослабляется медленно, затем процесс происходит все быстрее, поэтому за ним необходимо внимательно наблюдать, иначе можно переослабить негатив. Если негатив вынимается из раствора для определения степени ослабления, то его осматривать надо быстро, так как иначе на нем образуются пятна. По окончании ослабления негатив ополаскивают в воде и кладут на несколько минут в 10%-ный раствор сульфата натрия, отчего ослабление немедленно прекращается. Затем негатив промывают и сушат.

#### Ослабитель с марганцевокислым калием

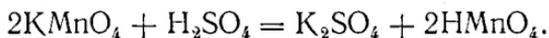
Ослабитель с марганцевокислым калием относится к типу пропорциональных ослабителей. Он представляет собой раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой.

Ослабление происходит в результате следующей реакции:

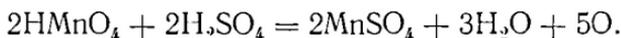


Эту сложную реакцию, в которой принимают участие три вещества, можно представить себе как сумму нескольких более простых реакций.

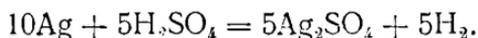
Сначала происходит реакция между марганцевокислым калием и серной кислотой:



Образующаяся марганцевая кислота сейчас же вступает в реакцию с серной кислотой по уравнению:



Одновременно серебро реагирует с серной кислотой по уравнению:



Выделяющийся водород сейчас же окисляется кислородом, образовавшимся в результате предшествующей реакции, давая воду.

Сумма всех этих реакций, как нетрудно видеть, и даст уравнение, приведенное в самом начале. Все вещества, получающиеся в результате действия на негатив описанного ослабителя, растворимы в воде (труднее других  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ).

#### Рецепт ослабителя

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| Вода . . . . .                   | 1 л  |
| Марганцевокислый калий . . . . . | 1 г  |
| Серная кислота . . . . .         | 5 мл |

В ослабитель кладут негатив после тщательной промывки: при плохой промывке почти всегда происходит окрашивание желатины и образование пятен. Появившиеся при ослаблении пятна или равномерная окраска слоя удаляются следующим раствором:

|  |       |
|--|-------|
| Вода . . . . .                           | 1 л   |
| Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 150 г |
| Щавелевая кислота . . . . .              | 30 »  |

## Глава X

# ХИМИЯ ТОНИРОВАНИЯ

### Сущность тонирования

Черно-белое фотографическое изображение можно при помощи ряда химических реакций окрашивать в различные цвета. Процессы окрашивания в фотографической литературе называются вирированием, или тонированием. Они разделяются на *п р я м ы е*, позволяющие переводить серебро изображения в окрашенные соединения в результате одной химической реакции, и *н а н е п р я м ы е*, или косвенные, при которых металлическое серебро изображения предварительно окисляется, отбеливается, а затем уже тонируется. При отбеливании металлическое серебро изображения окисляется в зависимости от применяемого окислителя в железистосинеродистое, роданистое и галоидное серебро. При использовании солей свинца получается комплексная свинцово-серебряная соль.

Методы обработки хлоросеребряных фотоматериалов без проявления отличны от тонирования фотоматериалов с проявлением. Хлоросеребряные, или дневные, фотобумаги обычно вирируются в процессе фиксирования в так называемых вираж-фиксажах; к вирированию их до фиксирования прибегают довольно редко. Фотоматериалы с проявлением окрашиваются только после фиксирования и тщательной промывки.

Позитивы, предназначенные для тонирования, должны быть правильно экспонированы и нормально проявлены: не иметь вуали, тщательно отфиксированы и промыты. Позитивы перепроявленные или недопроявленные для тонирования непригодны, так как в этом случае на них образуются окрашенные света или возникают пятна. Исключение из этого правила составляют только некоторые тонирующие растворы, обладающие способностью усиливать

или ослаблять изображение. В таких случаях в рецепте раствора указывается на необходимость получать при проявлении более плотное или менее плотное изображение. Однако надо следить за тем, чтобы в первом случае на позитиве не было вуали, а во втором случае — недовыработки деталей. Если на позитиве образовалась слабая вуаль, то ее надо снять очень разбавленным фермеровским ослабителем, после чего необходима тщательная промывка.

### Вещества, применяемые при тонировании

**Сернистый натрий**, сульфид натрия,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  представляет собой бесцветные, желтоватые, желтовато-коричневые кристаллы, хорошо растворимые в воде: в 100 мл воды при  $20^\circ\text{C}$  растворяется 19 г соли. Кристаллы на воздухе расплываются, поэтому сернистый натрий надо хранить в банках с притертой пробкой. Неразложившаяся соль имеет слабый запах тухлых яиц. Концентрированный раствор (1 : 5) сохраняется лучше, чем соль, но его надо хранить в темноте или в коричневой склянке, так как на свету в водном растворе сернистый натрий разлагается с выделением серы. При надлежащем хранении раствор сохраняется до года. Сернистый натрий ядовит.

Характерная реакция: от прибавления разведенной соляной кислоты выделяется сероводород, определяемый по запаху. (Ядовит — не вдыхать!)

**Аммиачное лимоннокислое железо**  $4\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3(\text{NH}_4)_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{Fe}(\text{OH})_3$  кристаллизуется в прозрачных краснобурых чешуйках, легко растворимых в воде. Из-за гигроскопичности хранить в банках с притертой пробкой.

Характерная реакция: при действии на раствор аммиачного лимоннокислого железа желтой кровяной солью образуется берлинская лазурь, окрашивающая раствор в синий цвет.

**Железоаммиачные квасцы**  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  светло-фиолетовые кристаллы, очень легко растворимые в воде. Рекомендуется перед растворением кристаллы слегка ополоснуть водой. Хранение обычное.

Характерная реакция: при действии на раствор железоаммиачных квасцов желтой кровяной солью образуется берлинская лазурь, окрашивающая раствор в синий цвет.

**Виннокаменная (винная) кислота**  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2$  представляет собой бесцветные кристаллы, легко раство-

римые в воде: при 20° С в 100 мл растворяется 126 г кислоты. Хранение обычное.

Характерной реакцией является действие при нагревании серной кислотой, вследствие чего происходит ее оугливание и выделение сернистого ангидрида.

**Хлористый никель**, хлорид никеля, безводная соль имеет состав  $\text{NiCl}_2$ , кристаллическая — состав  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Безводный хлористый никель представляет собой желтый кристаллический порошок; кристаллы травянисто-зеленого цвета, выветривающиеся в сухом воздухе и расплывающиеся во влажном. Легко растворим в воде: при 20° С в 100 мл растворяется 39 г безводной соли. Хранить в банках с притертой пробкой. 100 частей безводной соли соответствуют 180 частям кристаллической.

Характерной реакцией на хлористый никель является действие диметилглиоксима в щелочной среде, в результате чего раствор окрашивается в красномалиновый цвет.

**Свинец азотнокислый**, нитрат свинца,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  представляет собой белые тяжелые кристаллы, легко растворимые в воде: при 20° С в 100 мл растворяется 52,2 г соли. Растворять необходимо в дистиллированной воде, так как имеющиеся в обыкновенной воде соли образуют с азотнокислым свинцом осадок хлористого свинца. Раствор разлагается на свету, поэтому его надо хранить в склянках темного стекла. Азотнокислый свинец ядовит.

Характерная реакция: от прибавления к водному раствору азотнокислого свинца серной кислоты выпадает белый осадок серноокислого свинца.

### Тонирование фотобумаг с видимой печатью

Тонирование фотобумаг с видимой печатью является обязательным процессом, так как после одного фиксирования они имеют очень некрасивую окраску. В качестве окрашивающего вещества обычно употребляют соли свинца.

Тонирование фотобумаг с видимой печатью можно производить, например, в вираж-фиксаже следующего состава:

#### Вираз-фиксаж

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| Тиосульфат натрия . . . . .   | 250 г      |
| Роданистый аммоний . . . . .  | 25 »       |
| Калий лимоннокислый . . . . . | 7 »        |
| Азотнокислый свинец . . . . . | 10 »       |
| Вода . . . . .                | до 1000 мл |

Растворять в указанной последовательности. Использовать через сутки после изготовления.

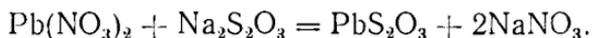
Фабрика фотобумаг № 4 рекомендует следующий рецепт такого вираж-фиксажа:

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| I. Азотнокислый свинец . . . . . | 50 г   |
| Вода кипяченая . . . . .         | 400 мл |
| II. Тиосульфат натрия . . . . .  | 200 г  |
| Вода кипяченая . . . . .         | 600 мл |

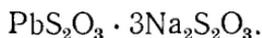
Первый раствор вливается во второй и после отстаивания в течение суток жидкость отделяется от осадка.

Отпечатки обрабатываются 5—15 мин., до получения желаемого тона.

При составлении вираж-фиксажа азотнокислый свинец реагирует с тиосульфатом натрия, давая серноватистокислый свинец по уравнению:

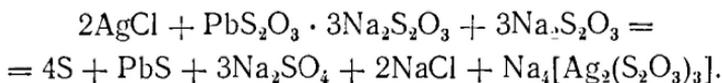


С избытком тиосульфата натрия образуется двойная растворимая соль серноватистокислого свинца и натрия:



Роданистый аммоний, реагируя с азотнокислым свинцом, дает осадок роданистого свинца  $[\text{Pb}(\text{CNS})_2]$ , растворимый в избытке тиосульфата натрия.

Во время фиксирования двойная соль серноватистокислого свинца и натрия разлагается с образованием сернистого свинца (PbS) и серы по уравнению:



Одновременно с этой операцией происходит растворение хлористого серебра.

Роданистый свинец также участвует в реакции с образованием сернистого свинца.

Выделившаяся сера, взаимодействуя с металлическим серебром изображения, дает сернистое серебро ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), на частицы которого осаждается сульфид свинца — соединение черного цвета. Сернистое серебро у фотобумаг с видимой печатью из-за большой дисперсности галогенного серебра придает отпечатку рыжеватый цвет. Эти же частицы сернистого серебра с сульфидом свинца окрашивают отпечатки в более приятные тона.

Комплексная соль  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ , бромистый натрий и сернокислый натрий, как соединения, растворимые в воде, удаляются из желатинового слоя во время фиксирования и последующей промывки.

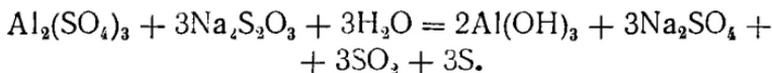
### Тонирование осернением

Тонирование бромосеребряных отпечатков осернением дает коричневатые тона и бывает прямым и косвенным. Первый способ заключается в том, что сера, выделяющаяся из тиосульфата натрия под действием какого-либо вещества, вступает во взаимодействие с металлическим серебром изображения, превращая его в сернистое серебро — соединение коричневого цвета. По второму способу серебро изображения сначала отбеливается, а затем превращается в сернистое серебро под действием солей сероводорода, преимущественно сернистого натрия.

Необходимо заметить, что в обоих способах на оттенок цвета очень сильно влияет зернистость металлического серебра, составляющего изображение. Изображения, состоящие из крупных частиц серебра, дают глубокие коричневые тона, а из мелких — рыжеватые тона. Поэтому тонировать осернением рекомендуется только бромосеребряные фотобумаги, а не хлоробромосеребряные, так как первые имеют более крупные микрокристаллы галоидного серебра, чем вторые.

На оттенок тона сильно влияет величина выдержки: нормальная выдержка способствует получению чистых и теплых тонов, передержка дает желтовато-коричневые или краснокоричневые тона, недодержка — шоколадно-коричневый тон. Однако следует заметить, что даже разные номера эмульсий одного и того же сорта фотобумаги могут давать различные оттенки тона изображения.

Одним из прямых способов тонирования серой является обработка отпечатков раствором тиосульфата натрия с алюминиевыми квасцами. В таком растворе выделение серы происходит по следующей схеме:



Выделившаяся сера находится в коллоидальном состоянии и очень легко вступает во взаимодействие с серебром изображения, давая сернистое серебро  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Тонирование можно производить непосредственно горячим раствором или отпечатки помещать в раствор, который постепенно нагревается. В первом случае позитивы необходимо предварительно дубить в 10%-ном растворе формалина, во втором — производить дублирование не надо, так как квасцы, находящиеся в растворе, успевают задубить эмульсионный слой до разогревания раствора.

#### Рецепт для прямого осернения

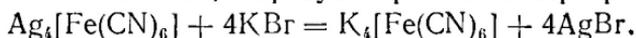
|                              |        |
|------------------------------|--------|
| Тиосульфат натрия . . . . .  | 250 г  |
| Алюминиевые квасцы . . . . . | 46 »   |
| Вода . . . . .               | до 1 л |

При косвенном способе тонирования осернением отбеливание производится в растворе красной кровяной соли и бромистого калия, а окрашивание — раствором сернистого натрия.

Для отбеливания применяется следующий раствор:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Вода . . . . .                  | 500 мл |
| Красная кровяная соль . . . . . | 15 г   |
| Бромистый калий . . . . .       | 5 »    |

При отбеливании красная кровяная соль реагирует с серебром изображения, давая железистосинеродистое серебро по уже известному читателю уравнению. Получившееся железистосинеродистое серебро, взаимодействуя с бромистым калием, образует бромистое серебро:



После промывки изображение тонируется в следующем растворе:

|  |        |
|--|--------|
| Вода . . . . .                           | 100 мл |
| Сернистый натрий . . . . .               | 3 г    |
| Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 10 »   |

При этом происходит образование сернистого серебра по уравнению



После тонирования позитив вновь промывают и сушат.

#### Тонирование солями железа

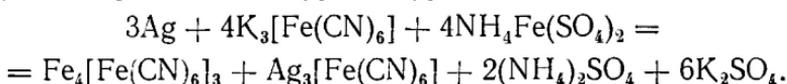
Соли железа тонируют изображение в синие тона различных оттенков. Процесс бывает прямым и косвенным.

Для прямого тонирования используются красная кровяная соль и лимоннокислое железо или красная кровяная

соль и железоаммиачные квасцы. Тонирование происходит в кислой среде, поэтому в раствор добавляют какую-либо органическую или неорганическую кислоту.

Позитивы, предназначенные для тонирования, должны быть несколько недопечатаны, так как окрашивание слегка усиливает изображение.

При тонировании железоаммиачными квасцами образуется берлинская лазурь по уравнению:



#### Окрашивающий раствор

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| Красная кровяная соль . . . . .  | 2 г    |
| Лимоннокислый калий . . . . .    | 2 »    |
| Борная кислота . . . . .         | 5 »    |
| Алюминиевые квасцы . . . . .     | 5 »    |
| Железоаммиачные квасцы . . . . . | 3 »    |
| Вода . . . . .                   | до 1 л |

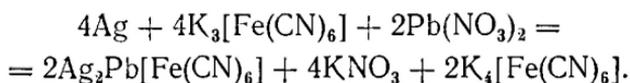
Процесс тонирования заканчивается через 10—12 мин. Света изображения легко отмываются в проточной воде.

Лимоннокислый калий и алюминиевые квасцы вводятся в раствор для увеличения сохраняемости.

Тонирование железными солями с предшествующим отбеливанием является более гибким процессом, чем прямое тонирование, так как позволяет получать цвета от голубого до темносинего. Отбеливание обычно производится красной кровяной солью непосредственно или с добавлением в раствор аммиака, углекислого натрия, хлористого натрия и других веществ. Дополнительные вещества стабилизируют раствор, но существенной роли на процесс отбеливания не оказывают, поэтому их можно и не вводить в раствор.

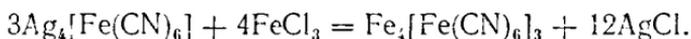
При отбеливании красной кровяной солью происходит уже известная реакция с образованием железистосинеродистого серебра.

В некоторых рецептах отбеливающий раствор состоит из красной кровяной соли и азотнокислого свинца. В этом случае происходит образование железистосинеродистой свинцово-серебряной соли по уравнению:



Последующей промывкой из отпечатка удаляются азотнокислый калий и непрореагировавшая красная кровяная соль.

Тонирование отбеленного изображения производится хлорным железом или железоаммиачными квасцами. С первым веществом происходит образование берлинской лазури по схеме:



Когда отбеливатель содержит в своем составе азотнокислый свинец, то берлинская лазурь образуется по уравнению:



Берлинская лазурь светочувствительна и на прямом солнечном свете довольно быстро выцветает. Кроме того, берлинская лазурь обесцвечивается щелочью, поэтому окрашенные отпечатки нельзя наклеивать на паспарту щелочным клеем.

Приводим рецепт непрямого окрашивания:

#### Отбеливающий раствор

|   |        |
|---|--------|
| Красная кровяная соль . . . . .           | 25 г   |
| Аммиак (25% ный водный раствор) . . . . . | 10 мл  |
| Вода . . . . .                            | до 1 л |

Продолжительность отбеливания 3—4 мин.

#### Окрашивающий раствор

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Вода дистиллированная . . . . . | 500 мл |
| Хлорное железо . . . . .        | 10 г   |

Продолжительность процесса 2—3 мин., после чего отпечатки должны быть хорошо промыты.

### Тонирование солями урана

Урановые растворы окрашивают изображение в краснокоричневые тона. Процесс окрашивания может быть прямым и косвенным. Наиболее употребителен первый способ. Тонирование происходит в кислой среде, поэтому в окрашивающий раствор обычно вводится какая-либо кислота.

Урановые виражи очень нестойки, и их необходимо готовить непосредственно перед работой.

### Запасные растворы

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| I. Вода . . . . .               | 100 мл |
| Азотнокислый уранил . . . . .   | 1 г    |
| II. Вода . . . . .              | 100 мл |
| Красная кровяная соль . . . . . | 1 г    |
| III. Уксусная кислота . . . . . | 100 мл |

Перед тонированием растворы смешиваются в следующем соотношении и последовательности:

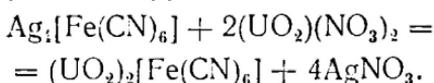
|                       |          |
|-----------------------|----------|
| I раствор . . . . .   | 5 частей |
| III раствор . . . . . | 1 часть  |
| II раствор . . . . .  | 5 частей |

Тонирование продолжается 5—7 мин., затем промывка в проточной воде 20 мин. Окрашенные света осветляются в следующем растворе:

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| Вода . . . . .                | 1 л  |
| Тиосульфат натрия . . . . .   | 25 г |
| Метабисульфит калия . . . . . | 10 » |

Затем следует окончательная промывка.

Процесс тонирования происходит в две стадии: сначала образуется железистосинеродистое серебро, которое немедленно начинает реагировать с азотнокислым уранилом, причем получается окрашенный в краснокоричневый цвет железистосинеродистый уранил:



### Тонирование солями меди

Тонирование солями меди придает изображению краснокирпичные или краснофиолетовые тона. В практике преимущественно употребляется прямой способ из-за его простоты и получаемого хорошего цвета изображения. Одним из лучших является следующий рецепт:

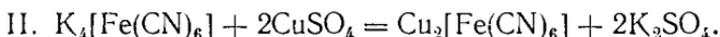
#### Тонирующий раствор

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| Щавелевокислый аммоний . . . . . | 16 г   |
| Сернистая медь . . . . .         | 5 »    |
| Красная кровяная соль . . . . .  | 4 »    |
| Углекислый калий . . . . .       | 4 »    |
| Вода . . . . .                   | до 1 л |

При растворении веществ может образоваться небольшой осадок, который растворяется после прибавления

нескольких капель аммиака. Окраска раствора должна быть синезеленой. Продолжительность окрашивания 10—15 мин. Во время промывки света отмываются полностью.

Течение реакции тонирования протекает в две стадии: сначала образуются железистосинеродистое серебро и железистосинеродистый калий, который, вступив во взаимодействие с сернокислой медью, дает железистосинеродистую медь и сернокислый калий. Уравнения реакции:



Щавелевокислый аммоний и углекислый калий в реакции не участвуют, они увеличивают стабильность раствора. Железистосинеродистая медь окрашивает изображение.

Как видно из уравнений, вместо 4 атомов серебра образуется 1 молекула железистосинеродистой меди, поэтому позитивы, предназначенные для тонирования соединениями меди, должны быть сильно перепечатаны.

### Тонирование солями никеля

Этот способ придает изображению яркочерные тона вследствие образования диметилглиоксима никеля — вещества красного цвета. Процесс протекает в две стадии: отбеливания и окрашивания. Отбеливающий раствор очень нестойк, поэтому его следует готовить из запасных растворов непосредственно перед употреблением.

#### Запасные растворы

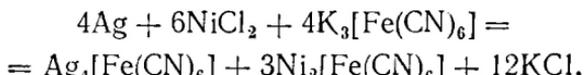
|                                 |     |    |
|---------------------------------|-----|----|
| I. Вода . . . . .               | 100 | мл |
| Лимоннокислый калий . . . . .   | 20  | г  |
| II. Вода . . . . .              | 100 | мл |
| Хлористый никель . . . . .      | 3,5 | г  |
| Формалин . . . . .              | 5   | мл |
| III. Вода . . . . .             | 100 | мл |
| Красная кровяная соль . . . . . | 10  | г  |

Для работы берут:

|                                |   |       |
|--------------------------------|---|-------|
| I запасной раствор . . . . .   | 3 | части |
| II запасной раствор . . . . .  | 3 | части |
| III запасной раствор . . . . . | 1 | часть |

Смешивать в указанной последовательности. Отбеливание происходит около 2 мин., причем серебро окисляется

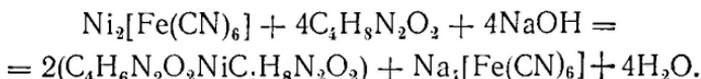
в железистосинеродистое серебро и образует железисто-синеродистый никель и хлористый калий по уравнению:



#### Окрашивающий раствор

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| Вода . . . . .            | 100 мл |
| Диметилглиоксим . . . . . | 1,5 г  |
| Едкий натр . . . . .      | 1,5 »  |

Отбеленное изображение в тонирующем растворе, взаимодействуя в щелочной среде с диметилглиоксимом, образует диметилглиоксим никеля:



Железистосинеродистый натрий растворяется в воде при промывке. Окрашивание продолжается 2—3 мин.

### Тонирование солями свинца

Тонирование солями свинца дает желтое окрашивание вследствие образования хромовокислого свинца, имеющего желтый цвет. Процесс состоит из двух стадий: отбеливания и тонирования.

#### Отбеливающий раствор

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Вода дистиллированная . . . . . | 100 мл |
| Красная кровяная соль . . . . . | 7 г    |
| Азотнокислый свинец . . . . .   | 7 »    |

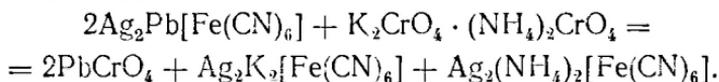
При отбеливании, как указывалось на стр. 131, образуется железистосинеродистый свинец. Отбеливание необходимо производить до полного исчезновения изображения. После тщательной промывки производят тонирование.

#### Окрашивающий раствор

|   |        |
|---|--------|
| Вода . . . . .  | 200 мл |
| Двуххромовокислый калий . . . . .   | 1 г    |
| Аммиак — до перехода цвета раствора в светложелтый, прибавлять по каплям. |        |

Аммиак, реагируя с двуххромовокислым калием, образует двойную хромовокислую соль калия и аммония состава  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ .

Во время тонирования позитив окрашивается в ярко-желтый цвет вследствие образования хромовокислого свинца  $PbCrO_4$  по уравнению:



Как видно из уравнения, при окрашивании происходит усиление изображения, поэтому черно-белые позитивы, подлежащие обработке, должны быть несколько недопечатаны.

При тонировании сильно окрашиваются в желтый цвет света, их окраска удаляется обработкой позитива в 1%-ном растворе тиосульфата натрия. В заключение необходима окончательная промывка.

Если отбеливающий раствор слегка подкислить азотной кислотой, а затем промытый отпечаток обработать в растворе, содержащем двуххромовокислый калий и железоаммиачные квасцы, то изображение окрашивается в ярко-зеленый цвет. Зеленая окраска возникает вследствие совместного образования берлинской лазури (вещества синего цвета) и хромовокислого свинца (вещества желтого цвета).

#### Окрашивающий раствор

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| Вода . . . . .                    | 200 мл |
| Железоаммиачные квасцы . . . . .  | 2 г    |
| Двуххромовокислый калий . . . . . | 1 »    |
| Бромистый калий . . . . .         | 1 »    |

Удаление с изображения желтого налета производится 15%-ным раствором азотной кислоты.

## Г л а в а X I

### ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ УСТРАНЕНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ДЕФЕКТОВ

В силу ряда причин, главным образом из-за неаккуратной работы и употребления загрязненной посуды, на негативе или позитиве возникают пятна. Особенно досадны пятна на негативе. Поэтому важно знать причины их возникновения, уметь предотвращать их появление, а также уметь их устранять. Рассмотрению этих вопросов и посвящены следующие страницы.

#### Белые и желтовато-белые пятна

**Белый порошкообразный налет.** Если налет удаляется промывкой в воде, значит, он состоит из тиосульфата натрия, выкристаллизовавшегося на поверхности желатины в результате недостаточной промывки. Если налет не растворяется в воде, но растворяется в растворах уксусной кислоты или соды, значит, он состоит из сульфита алюминия  $Al_2(SO_3)_3$ .

Сульфит алюминия может образоваться только в том случае, когда фиксирование производилось раствором, содержащим алюминиевые квасцы. Его образование происходит, если фиксирующий раствор содержит недостаточное количество кислоты. В этом случае сульфит натрия реагирует с алюминиевыми квасцами, образуя сульфит алюминия, вызывающий помутнение раствора и отлагающийся на поверхности негатива:



Для предотвращения образования пятна сульфита алюминия следует возможно тщательнее споласкивать негативы и позитивы между проявлением и фиксированием для полного удаления с их поверхности проявителя.

Еще лучше применять останавливающий раствор между проявлением и фиксированием. В качестве такого раствора рекомендуется для фотопластинок и фотопленок 2,5%-ный раствор бисульфита натрия или метабисульфита калия, а для бумаг — 1,5%-ный раствор уксусной кислоты.

Удаление пятен сульфита алюминия производится купанием негативов и позитивов в течение нескольких минут в 5%-ном растворе соды с последующей тщательной промывкой водой. При температуре растворов выше 18° С рекомендуется перед удалением пятна произвести дублирование негатива или позитива в 3%-ном растворе формалина в течение 2—3 мин. с тщательной последующей промывкой.

**Желтовато-белое пятно серы.** Оно заметно только на негативе и придает ему вид опалового стекла. Пятно состоит из мельчайших частичек серы, которая нерастворима в воде, кислотах и соде; таким образом, это пятно нетрудно отличить. Желтовато-белое пятно серы образуется, если кислый фиксирующий раствор содержит большое количество кислоты и мало сульфита натрия.

Пятно серы также возникает, когда для дублирования негатива после фиксирования кладут без промывки в раствор квасцов, так как они разлагают тиосульфат натрия.

Пятно серы удаляется теплым (45—50° С) 10%-ным раствором сульфита натрия. Предварительно негатив надо дубить 2—3 мин. 3%-ным раствором формалина и после дублирования тщательно промыть.

Сульфит натрия, взаимодействуя с серой, превращается в тиосульфат натрия, переходящий в раствор, вследствие чего налет серы удаляется:  $S + Na_2SO_3 = Na_2S_2O_3$ .

**Серебристо-белое опалесцирующее пятно.** Это пятно образуется, когда негатив обезвоживается спиртом и затем сушится при повышенной температуре. Спирт, действуя на желатину, отнимает от нее воду, в результате чего образуется пятно.

Образование таких пятен наблюдается также, когда негатив помещается в концентрированный раствор некоторых солей, например тиосульфата натрия или сульфита натрия, а также при удалении пятен серы теплым раствором сульфита, как это было описано выше.

Удаление пятна производится погружением негатива или отпечатка в воду и высушиванием при нормальной температуре.

**Желтовато-белое пятно.** Оно образуется постепенно и вызывается превращением серебряного изображения в желтовато-белое сернистое серебро. Позитивы более склонны давать это пятно, чем негативы. Оно бывает общим и местным. Образование пятна объясняется наличием следов тиосульфата натрия, комплексных солей серебра, оставшихся в отпечатке вследствие недостаточной промывки. Под действием воздуха и влаги эти вещества медленно разлагаются с выделением сернистого серебра по известным уже читателю уравнениям.

Сернистое серебро также образуется в результате соединения серебра изображения с серой, если использовался фиксирующий раствор, склонный выделять серу в силу причин, о которых говорилось выше.

Наконец, газы, находящиеся в воздухе, могут вызвать пятна, например сернистый газ.

Предотвращение образования желтовато-белого пятна сернистого серебра достигается тщательным фиксированием в свежем кислом фиксирующем растворе, а также тщательной промывкой до полного удаления тиосульфата натрия и комплексных солей серебра, образующихся при фиксировании.

Только очень слабое пятно в редком случае может быть удалено отбеливанием и последующим проявлением.

### **Желтые пятна**

Они бывают следующих видов: пятно окисления, или проявления, и серебряное пятно.

**Пятно проявления.** Когда при проявлении некоторая часть фотоматериала остается не погруженной в проявитель, то на ней в результате окисления проявителя кислородом воздуха образуется желтое пятно. Чтобы предотвратить появление таких пятен, необходимо полностью погружать фотоматериалы в проявляющий раствор. Другой причиной появления желтых пятен являются использование щелочного фиксирующего раствора и плохое споласкивание негатива или позитива после проявления. Когда плохо споласнутые негативы и особенно отпечатки соприкасаются в фиксаже поверхностями друг с другом, то в местах соприкосновения диффузия растворов замедляется и остаток проявителя в этих местах быстро окисляется, давая местное желтое пятно проявления.

Такие пятна легко обесцвечиваются в кислом растворе марганцевокислого калия, но этот раствор обладает также способностью растворять серебро и, следовательно, ослаблять изображение. Чтобы этого избежать, к раствору прибавляют хлористый натрий, а именно:

|   |        |
|---|--------|
| I. Марганцевокислый калий . . .                 | 2 г    |
| Вода . . . . .                                  | до 1 л |
| II. Хлористый натрий . . . . .                  | 25 г   |
| Серная кислота концентриро-<br>ванная . . . . . | 5 мл   |
| Вода . . . . .                                  | до 1 л |

Для работы смешивать равные части растворов.

В этом растворе при взаимодействии с серебром изображения образуется не сернокислое серебро, как это имело место при ослаблении, а хлористое серебро, нерастворимое в воде, и одновременно с этим процессом обесцвечивается желтое пятно проявления.

При отбеливании поверхность негатива или отпечатка покрывается коричневым налетом соединений марганца, который удаляется 2%-ным раствором бисульфита натрия. После осветления и промывки выставляют негатив на сильный свет, пока изображение не сделается пурпурным. Затем изображение проявляют.

**Желтое пятно серебра.** Это пятно грязножелтого цвета представляет собой металлическое серебро, образующееся, когда используются старые, истощенные проявляющий и фиксирующий растворы.

Желтое серебряное пятно нельзя удалить отбеливанием и последующим проявлением, потому что при отбеливании получается хлористое серебро, которое после проявления снова превратится в металлическое серебро. Удалить такое пятно можно только 1%-ным раствором цианистого калия, который, растворяя пятно, в то же время действует на серебро изображения, за чем нужно внимательно следить в процессе работы.

### Дихроичная вуаль

Дихроичная вуаль имеет вид сияния желтоватого или красновато-зеленого, с металлическим оттенком при рассматривании в отраженном свете и розоватого — в проходящем свете. Поэтому описываемое явление и получило название дихроичной, или двухцветной, вуали. Исследо-

вание под ультрамикроскопом показало, что дихроичная вуаль состоит из мельчайших частиц металлического серебра. Дихроичная вуаль образуется в проявляющем и фиксирующем растворах.

В первом случае дихроичная вуаль возникает, если в проявителе имеется какой-нибудь растворитель бромистого серебра, например тиосульфат натрия, аммиак или значительное количество сульфита натрия и углекислой щелочи. Галоидное серебро, растворенное этими веществами, восстанавливается проявителем в металлическое в очень дисперсном состоянии, особенно в тенях или недоэкспонированных частях светочувствительного слоя. Дихроичная вуаль образуется на поверхности желатинового слоя негатива.

Мелкозернистые фотоматериалы, у которых микрокристаллы галоидного серебра очень малы и, следовательно, более способны к растворению, очень склонны к образованию такой вуали. Наиболее часто дихроичная вуаль образуется при фиксировании, особенно если пользуются обычным фиксажем или кислым истощенным фиксажем. Комплексная растворимая соль серебра и натрия, находящаяся в растворе фиксажа, частично диффундирует в слой желатины и восстанавливается в металлическое серебро проявителем, пропитывающим этот слой. В результате серебро выделяется в мелкодисперсном состоянии. Возникновению дихроичной вуали способствует присутствие аммиака, который образуется при использовании быстрого фиксирующего раствора, содержащего хлористый аммоний, от действия щелочи, переносимой из проявителя.

Дихроичная вуаль также легко возникает, когда два негатива или два отпечатка слипаются светочувствительным слоем, в результате чего получается замкнутое пространство, содержащее проявитель.

Для предотвращения дихроичной вуали необходимо пользоваться фиксирующим раствором, у которого все время сохраняется кислая реакция. Чтобы в фиксаж заносилось минимальное количество проявителя, необходимо тщательно споласкивать негативы и позитивы перед фиксированием или же пользоваться останавливающим раствором между проявлением и фиксированием. Кроме того, вуаль предотвращает регулярное перемешивание раствора во время проявления и фиксирования. Наконец, в качестве более специального средства является прибавление к про-

явителю иодистого калия из расчета около 1,5 г на 1 л. Он превращает бромистое серебро, растворенное проявителем, в иодистое, которое восстанавливается в металлическое серебро только с трудом, благодаря чему возможность образования дихроичной вуали уменьшается. К этому приему необходимо прибегать только тогда, когда другими способами устранить образование дихроичной вуали невозможно.

Дихроичная вуаль состоит из частиц серебра более мелких, чем частицы, составляющие изображение, поэтому ее можно удалять растворителями серебра без ослабления изображения.

Удаление вуали производится тиомочевинной (тиокарбамидом), которая лучше действует в кислом растворе, например в следующем:

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Тиомочевина . . . . .      | 1,5 г     |
| Лимонная кислота . . . . . | 1,4 »     |
| Вода . . . . .             | до 125 мл |

Дихроичная вуаль, получившаяся при перепроявлении негатива в проявителе, довольно легко удаляется следующим образом: предварительно дубят негатив в 5%-ном растворе формалина, промывают и обрабатывают в течение 5 мин. 0,5%-ным нейтральным раствором марганцевокислого калия; затем промывают и фиксируют 5 мин. в 30%-ном растворе тиосульфата натрия; наконец, осветляют в 10%-ном растворе бисульфита натрия, промывают и сушат.

Обыкновенный кислый фиксаж медленно растворяет металлическое серебро, особенно в теплом растворе, ослабляя изображение. Следовательно, такой фиксаж можно использовать для устранения дихроичной вуали, причем для ускорения процесса его надо слегка подогреть.

### Синезеленые и голубые пятна

**Синезеленые пятна** возникают, когда при повышенной температуре используют истощенный дубящий фиксирующий раствор с хромовыми квасцами. Пятно состоит из гидрата окиси хрома и может получиться из-за: 1) недостаточного ополаскивания негатива или отпечатка в останавливающем растворе, 2) использования истощенного или недостаточно кислого фиксирующего раствора и 3) использования проявителя, содержащего слишком много щелочи.

Если такое пятно появилось на негативе, его удаляют до сушки ватой. Когда негатив высушен, то пятно неустранимо.

Если используемый сорт фотоматериала склонен к образованию синезеленых пятен, то необходимо в фиксирующем растворе заменить хромовые квасцы алюминиевыми.

**Голубые пятна и точки.** Этот дефект часто получается на фотоотпечатках после обработки их ослабителем с красной кровяной солью. Пятна возникают от частиц окислов железа, попадающих в желатину из водопроводной воды. В результате взаимодействия окислов железа с красной кровяной солью образуется берлинская лазурь.

Такие синие пятна и точки легко удаляются обработкой в 2—3%-ном растворе едкой щелочи, которая обесцвечивает берлинскую лазурь с выделением гидрата окиси железа.

## Глава XII

# ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

### Физико-химические основы цветной фотографии

Чтобы понять сущность цветной фотографии, необходимо познакомиться с физическими явлениями, вызывающими у нас восприятие цвета. Излучение многих источников света имеет сложный состав. На наш глаз действуют лучи света с длиной волны от 400 до 700  $\mu$ . Этот участок длин волн соответствует видимой области солнечного спектра. Если разделить его на три зоны — от 400 до 500  $\mu$ , от 500 до 600  $\mu$  и от 600 до 700  $\mu$ , — то совокупность лучей каждой зоны будет оказывать определенное физиологическое действие на наш глаз. Лучи первой зоны, если их отбрасывать на белую поверхность, образуют при смешении синий цвет, второй зоны — зеленый, а третьей зоны — красный. Цвета, полученные смешиванием лучей, лежащих внутри каждой из трех зон, называются основными цветами.

Если смешивать лучи, входящие в состав двух основных зон, то образуются дополнительные цвета: голубой, желтый и пурпурный. Голубой цвет получается от смешивания лучей синей и зеленой зон, желтый — зеленой и красной, пурпурный — синей и красной.

Смешивание основного цвета с дополнительным в зависимости от их пропорции дает серый или белый цвет, или цветовой тон с преобладанием того или иного оттенка.

Способ смешивания самостоятельных потоков лучей отбрасыванием их на белую поверхность называется *аггративным*, или *аддитивным*, синтезом цвета, а цвет, полученный в результате смешивания, — *результатирующим*.

Результирующий цвет возможно получить не только сложением лучей двух или нескольких зон спектра, но и поглощением из белого светового потока одной или двух

зон основных цветов. Поглощение цветов производится при помощи светофильтров. Например, наложим голубой и желтый светофильтры один на другой и посмотрим через них на лист белой бумаги, освещенной солнечным светом. Через эти два светофильтра мы увидим зеленый цвет. Это возможно потому, что из лучей, составляющих белый свет и отражаемых листом бумаги, голубой светофильтр полностью поглощает красные и желтые лучи, зеленые и фиолетовые проходят насквозь несколько ослабленными, синие же лучи почти совершенно не поглощаются. Следовательно, к желтому светофильтру, соприкасающемуся с голубым, пройдут зеленые, синие и фиолетовые лучи, из которых желтым светофильтром полностью поглотятся синие и фиолетовые лучи, а зеленые лучи будут пропущены. Последние и дадут ощущение зеленого цвета при рассматривании белого листа бумаги.

Таким образом, голубой светофильтр вычитает из белого света красные и желтые лучи, а желтый светофильтр — синие и фиолетовые; поэтому этот способ получения результирующего цвета называется **вычитательным**, или **субтрактивным**. Приведем ряд примеров субтрактивного синтеза цветов:

|            |                         |                           |                        |              |            |
|------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|--------------|------------|
| белый свет | — { голубой светофильтр | + { пурпурный светофильтр | } —————→               | синий цвет   |            |
| белый свет | — { голубой светофильтр | + { желтый светофильтр    | } —————→               | зеленый цвет |            |
| белый свет | — { желтый светофильтр  | + { пурпурный светофильтр | } —————→               | красный цвет |            |
| белый свет | — { голубой светофильтр | + { пурпурный светофильтр | + { желтый светофильтр | } —————→     | черный тон |

На субтрактивном образовании цветов основана цветная фотография на многослойных фотоматериалах с цветным проявлением. Субтрактивным методом возможно получить всю гамму цветовых тонов.

### Окрашенность как физическое явление

Установлено, что мы видим предметы и отличаем их друг от друга потому, что они поглощают и отражают различное количество лучей разной длины волны. Многочисленные исследования, проведенные для определения состава лучей, отражаемых предметами, показали, что в громадном большинстве случаев имеет место широкая полоса

отражения. На рис. 10 приведены кривые спектрального отражения четырех красок. Они показывают, что краски отражают одни лучи в большей степени, чем другие. Максимальное спектральное отражение обуславливает восприятие цветового тона.

Такие кривые отражения красок получены при освещении их солнечным светом. Из этого света вещество краски

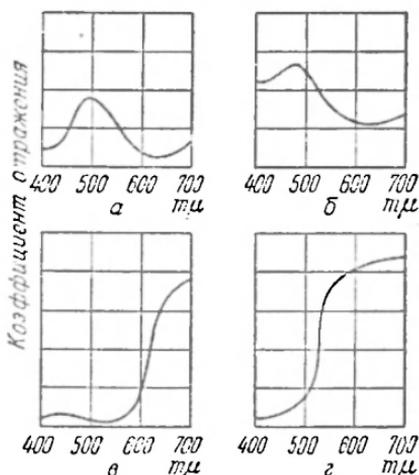


Рис. 10. Кривые отражения:

а — зеленой краски; б — синей краски; в — красной краски; г — желтой краски

поглощило одни лучи почти полностью, а другие незначительно и соответственно этому отразило непоглощенные лучи в очень малом или в значительном количестве. Следовательно, можно сказать, что любая краска или любое вещество вычитает из падающего на него света лучи, им поглощаемые. Если в составе падающего света есть только лучи, поглощаемые веществом, и нег лучей, которые им отражаются, или их содержится меньше, чем в белом свете, то в первом случае объект будет восприниматься нами как

черный, а во втором — иметь другой цветовой тон, чем при наблюдении его днем.

С этой закономерностью мы знакомы из повседневной практики. Каждому известно, что при дневном освещении цвет выглядит иначе, чем при искусственном. Разница в восприятии цветов происходит от различного спектрального состава излучения: солнечное излучение содержит примерно одинаковый процент синих, зеленых и красных лучей, а у электролампы накаливания синие лучи составляют 10%, зеленые — 20%, а красные — 60% излучения. Например, синяя краска днем будет казаться яркосиней, так как она отражает 30% упавших на нее лучей, а при искусственном освещении — темносиней вследствие отражения только 10% упавших на нее лучей. Синий и зеленый цвета, воспринимаемые днем, при искусствен-

ном освещении различаются слабо, вследствие того что зеленая поверхность отражает зеленые и голубые лучи, а синяя — зеленые, голубые, синие и фиолетовые лучи. Поскольку свет от искусственного источника содержит очень мало коротковолновых лучей, то обе краски будут отражать преимущественно зеленые лучи и, следовательно, мало отличаться друг от друга.

В настоящее время установлено, что восприятие многообразия цветов основано на оптическом смешении цветов. Считается, что сетчатая оболочка глаза содержит три типа зрительных нервов: одни из них реагируют на действие лучей красной зоны, другие — зеленой зоны, а третьи — синей зоны.

Когда три типа зрительных нервов раздражаются в одинаковой степени, то имеет место восприятие белого или серого тона в зависимости от силы общего раздражения. Почти полное отсутствие возбуждения трех видов нервов дает ощущение черного тона.

Когда лучи света действуют на одну группу нервных клеток, то мы ощущаем какой-либо основной цвет, например красный или синий. При раздражении двух групп клеток появляется ощущение дополнительного цвета, например при воздействии лучей света на красночувствительные и на зеленочувствительные нервы у нас возникает ощущение желтого цвета, а на красночувствительные и синечувствительные — пурпурного и т. д.

### Строение многослойных цветных фотоматериалов

Чтобы понять сущность цветного проявления, необходимо познакомиться со строением цветных многослойных фотоматериалов.

Вырабатываются следующие виды многослойных фотоматериалов с цветным проявлением: негативные для съемки при дневном и искусственном освещении, негативные обратимые пленки и позитивные на прозрачной и непрозрачной подложке.

Цветные фотоматериалы состоят из четырех слоев: трех светочувствительных и одного фильтрового. На основу — целлулоид или бумагу — наносится светочувствительный слой, оптически сенсibilизированный к красной зоне. На него после высыхания поливают слой, сенсibilизированный к зеленожелтой части спектра. Эти два слоя

отделяются от верхнего фильтровым слоем, который содержит коллоидное серебро, равномерно распределенное в желатине. Размеры коллоидных частиц серебра подобраны так, что фильтровый слой полностью поглощает синефиолетовые лучи и пропускает зеленые и красные лучи и тем самым предохраняет два нижних слоя от воздействия лучей синей зоны спектра. Верхний слой нечувствителен и обладает только естественной чувствительностью к синефиолетовой части спектра (рис. 11).

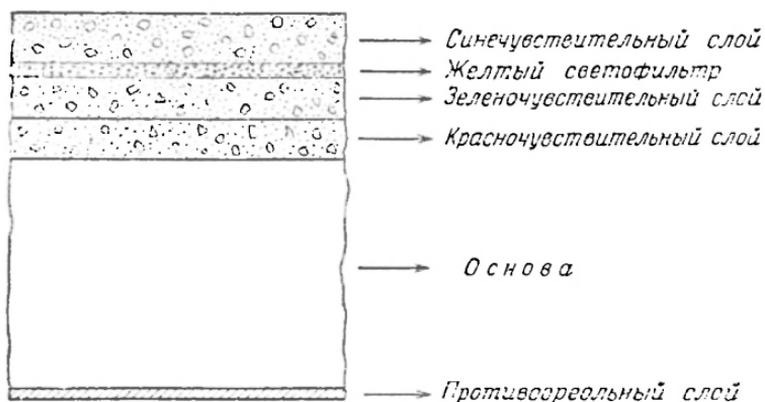


Рис. 11. Схема строения негативного цветного фотоматериала: мелкие точки — цветные компоненты, равномерно распределенные в желатинных слоях; фигуры — микрокристаллы коллоидного серебра; крупные точки фильтрового слоя — коллоидное серебро

Каждый светочувствительный слой содержит цветную компоненту, являющуюся основой для образования во время проявления соответствующего красителя. Компонента в верхнем слое дает желтый краситель, в среднем слое — пурпурный, а в нижнем слое — голубой краситель.

Толщина светочувствительных слоев цветных фотоматериалов в несколько раз меньше, чем у черно-белых. Нижний слой негативных пленок равен 9—10  $\mu$ , средний — 6—7  $\mu$ , фильтровый слой — 2—3  $\mu$ , верхний — 8—9  $\mu$ ; у позитивных пленок толщина слоев соответственно составляет 5—6, 4—6, 2—3 и 7—8  $\mu$ .

Таким образом, цветные многослойные фотоматериалы включают три вида светочувствительных слоев: нечувствительный синечувствительный (верхний), ортохроматический зеленочувствительный (средний) и пан-

хроматический красночувствительный (нижний), находящиеся один над другим на одной основе.

Негативные цветные фотоматериалы имеют широкие и частично перекрывающиеся друг друга спектральные зоны оптической сенсбилизации (рис. 12).

Такой характер сенсбилизации вызван тем, что при фотосъемке приходится иметь дело с природными цветами самого различного спектрального состава, и, следовательно, для воспроизведения всех оттенков цветов необходима широкая сенсбилизация отдельных слоев.

Каждый слой цветного фотоматериала должен иметь одинаковую светочувствительность, или, как говорят, их эффективные светочувствительности должны быть равны. Если они будут отличаться друг от друга, то при экспонировании один слой получит нормальную экспозицию, другой — недоержку, а третий — передержку. В результате негативное изображение будет неудовлетворительным.

Практически достигнуть одинаковой светочувствительности у всех трех слоев очень трудно, и обычно имеется некоторое расхождение. Установлено, что в известных пределах такое расхождение допустимо и может быть компенсировано при печати корректирующими светофильтрами.

Цветные материалы по числу слоев имеют три коэффициента контрастности, которые также могут отличаться друг от друга. Разбалансировка пленки по контрастности является недопустимым фактом, так как его нельзя устранить во время печати корректирующими копировальными светофильтрами.

Цветной негатив состоит из трех красителей: голубого, пурпурного и желтого; кривые их спектрального поглощения приведены на рис. 13.

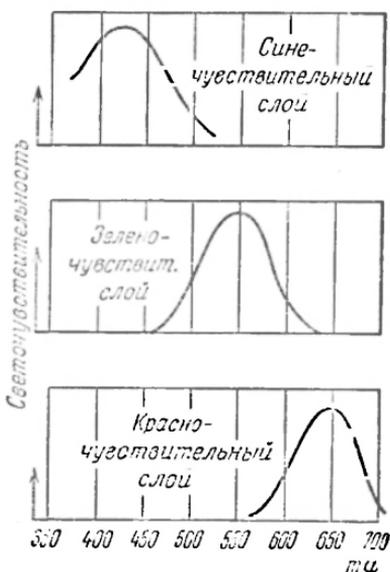


Рис. 12. Зоны спектральной чувствительности слоев негативной цветной фотопленки

Сенсибилизация позитивных слоев должна быть подобрана так, чтобы каждое частичное негативное изображение передавалось только одним частичным слоем позитивного материала, а это возможно только тогда, когда частичные слои имеют узкие, не перекрывающиеся зоны сенсиби-

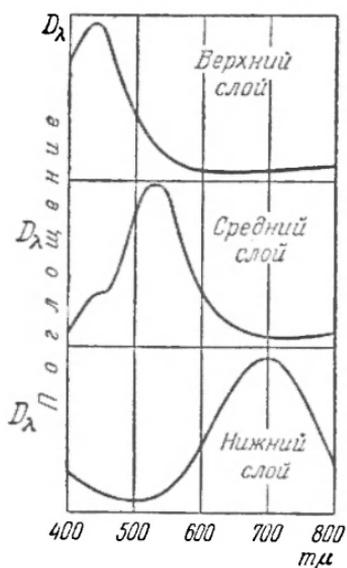


Рис. 13. Кривые поглощения красителей, образующихся в результате проявления цветных негативных фотопленок

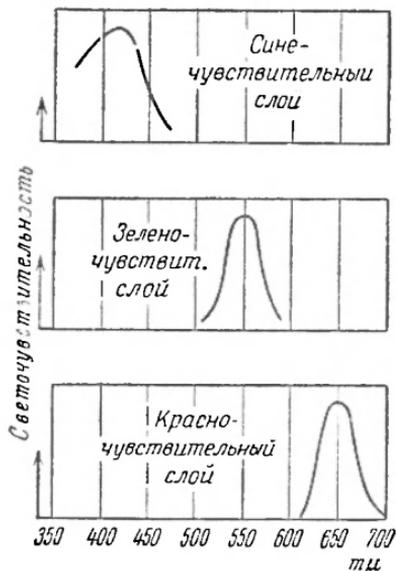


Рис. 14. Зоны спектральной чувствительности слоев позитивной цветной фотопленки

лизации (рис. 14). Чем лучше удовлетворяют этому условию фотоматериалы, тем более совершенно цветовоспроизведение.

Многослойные негативные цветные материалы имеют очень тонкий противоореольный слой, нанесенный на основу пленки. У некоторых типов негативной пленки с обращением противоореольный слой делается из коллоидного серебра и помещается между основой и нижним светочувствительным слоем. В процессе обработки противоореольные слои обесцвечиваются. Цветная фотобумага противоореольного слоя не имеет.

### Химическая природа компонент цветного проявления

Компоненты цветного проявления для каждого слоя имеют различную химическую природу, что вызывается необходимостью получения разных по цветовому тону кра-

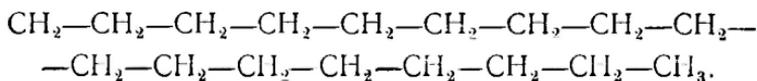
сителей. Несмотря на это, они должны удовлетворять следующим общим условиям: не оказывать вуалирующего или десенсибилизирующего действия на галоидное серебро светочувствительного слоя; давать достаточный выход красителя при цветном проявлении; образовывать достаточно устойчивые красители, имеющие определенное спектральное поглощение (см. рис. 13) и обуславливающие наиболее совершенное цветовоспроизведение, и, наконец, не диффундировать из слоя в слой.

Большинство применяемых в настоящее время цианиновых оптических сенсibilизаторов оказалось компоненто-неустойчивым: при наличии в фотографической эмульсии компоненты понижается светочувствительность того или иного слоя к лучам соответствующей зоны спектра. Поскольку синтез новых компонент сложнее синтеза сенсibilизаторов, были найдены новые компонентоустойчивые оптические сенсibilизаторы, в результате чего введение компонент не стало понижать светочувствительность слоев.

Используемые в настоящее время цветные компоненты дают малостойкие красители. Они изменяются под действием света и в темноте, что приводит к постепенному изменению цветового тона изображения.

Применяемые компоненты дают красители, спектральная характеристика которых не обеспечивает вполне правильную цветопередачу. Это происходит потому, что образующие ими красители — желтый, пурпурный и голубой — поглощают каждый не только одну треть спектра, а также и некоторую часть лучей остальных двух третей спектра. Например, пурпурный краситель поглощает еще и синие лучи, к которым он должен быть совершенно прозрачен.

Основным требованием к цветным компонентам является их диффузоустойчивость, потому что даже частичный переход их из слоя в слой приведет к образованию в каждом слое не одного красителя, а нескольких, что, безусловно, исказит цветопередачу. Для придания компонентам диффузоустойчивости их молекулы утяжеляют, для чего в их состав вводят длинные цепи из остатков углеводов, содержащих несколько десятков атомов. В качестве примера приведем группу  $C_{17}H_{35}$ , в которой атомы составляют следующую цепь:



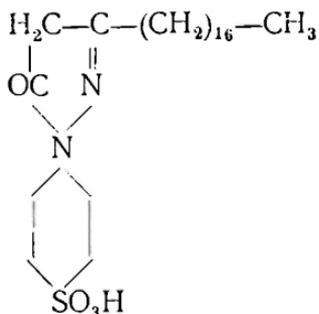
При образовании красителя во время проявления эти цепи остаются в молекуле красителя и придают ему также диффузоустойчивость. Такие сложные молекулы цветных компонент по свойствам приближаются к коллоидным частицам, а потому равномерно и неподвижно заполняют желатину слоя, совершенно не переходя из одного слоя в другой.

Чтобы повысить растворимость компоненты, состоящей из таких крупных молекул, что необходимо для увеличения их реакционной способности при цветном проявлении, в их состав вводят кислотные группы: сульфогруппу —  $\text{SO}_3\text{H}$  или карбоксильную группу —  $\text{COOH}$ . Наличие этих групп в молекуле также увеличивает прозрачность красителей, образующихся при проявлении.

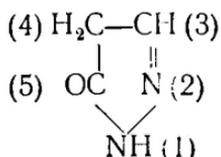
Как установлено, роль цветных компонент не ограничивается образованием соответствующих красителей, они являются еще и ускорителями процесса проявления, который при использовании производных парафенилендиамина в их отсутствие протекает медленно.

Синтез цветных компонент представляет большие технологические трудности, особенно сложна их очистка, так как компоненты очень трудно кристаллизуются из раствора.

В качестве примера приведем цветную компоненту, 1-(4'-сульфофенил)-3-гептадецил — пиразолон (5), дающую при проявлении пурпурный краситель. Структурная формула этого соединения имеет вид:



Основой компоненты является пиразолон — соединение, имеющее следующую структурную формулу:



Цифры в скобках означают порядковый номер атомов, составляющих пятичленное структурное кольцо.

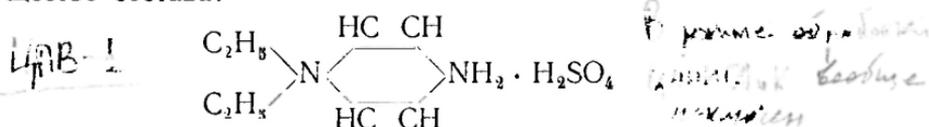
Рассматривая формулу цветной компоненты, легко заметить, что водород у третьего атома углерода пиразолона заменен длинной цепью, состоящей из 16 метиленовых групп  $\text{CH}_2$ , к концу которой присоединена метильная группа  $\text{CH}_3$ , а водород у азота в первом положении заменен фенилом  $\text{C}_6\text{H}_5$ , являющимся остатком молекулы бензола. У фенила водород четвертого углеродного атома заменен сульфогруппой  $\text{SO}_3\text{H}$ , введенной для увеличения растворимости компоненты. Эта компонента является бесцветным соединением.

Приведенный пример показывает, насколько сложное строение имеют компоненты.

Описывать цветные компоненты для получения желтых и голубых красителей не будем, так как нашей задачей является только ознакомление читателя с сущностью цветных компонент.

### Вещества, применяемые при обработке многослойных материалов с проявлением

Диэтилпарафенилендиамин сульфат — проявляющее вещество состава:



представляет собой мелкие кристаллы слабожелтого или серого цвета. Плохо очищенный или окислившийся препарат имеет коричневую окраску. Легко растворим в воде, его водный раствор окисляется кислородом воздуха. Диэтилпарафенилендиамин сульфат — соединение солеобразное, в присутствии щелочи из раствора выпадает основание, трудно растворимое в воде. Поэтому готовить концентрированные проявляющие растворы с диэтилпарафенилендиамин сульфатом невозможно.

Реактив является одним из лучших цветных проявляющих веществ для негативных цветных материалов, но он обладает существенным недостатком: действуя на кожу, вызывает сильное раздражение типа экземы. Поэтому работать с растворами диэтилпарафенилендиамина можно

только в резиновых перчатках. При попадании капель на кожу пораженное место надо обмыть 1%-ным раствором уксусной кислоты и тщательно вымыть. Хранить диэтилпарафенилендиамин сульфат необходимо в банках с притертой пробкой, так как при хранении он легко окисляется. Условное название препарата Т-СС. (СВ-1)

**Этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфат** — проявляющее вещество состава:



представляет собой мелкие белые или серые кристаллы. Плохо очищенные и окислившиеся препараты имеют коричневую окраску.

Этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфат легко растворим в воде, но его водные растворы нестойки и быстро окисляются кислородом воздуха.

Подобно диэтилпарафенилендиамин сульфату, концентрированные проявляющие растворы с этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфатом готовить нельзя.

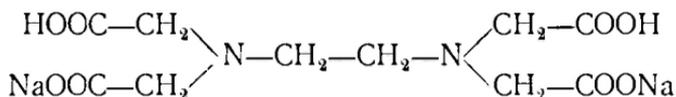
Это проявляющее вещество используется в растворах для обработки цветных фотобумаг. Хотя его физиологическое воздействие на кожу рук слабое, но после работы с растворами этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфатом необходимо тщательно мыть руки.

Хранить в банках с притертой пробкой, так как препарат во влажном воздухе быстро окисляется. Условное название препарата Т-32.

**Гидроксиламин сульфат**  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$  — белые или слегка желтоватые мелкие кристаллы, легко растворимые в воде.

В цветных проявляющих растворах применяется как консервирующее вещество. Гидроксиламин является сильным восстановителем. При использовании гидроксиламин сульфата необходимо остерегаться случайного смешивания его с сульфитом натрия, так как смесь сначала разогревается, а затем начинает выделять сернистый газ. В некоторых случаях реакция идет очень интенсивно, с разбрасыванием смеси. Хранение обычное. Условное обозначение препарата С-55.

**Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, этилендиаминтетрауксуснокислый натрий** — вещество состава:



представляет собой белый или слегка желтоватый порошок, хорошо растворимый в воде. Используется в проявляющих растворах как умягчитель воды для предотвращения образования на изображении сетки из углекислого кальция.

Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты очень гигроскопична, поэтому ее надо хранить в банках с притертой пробкой. Условное обозначение препарата М-23.

**Гексаметафосфат натрия, гексаметафосфорнокислый натрий** ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>, или  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , — белые кристаллы или зерна.

Соль чрезвычайно прочно связывает ионы двухвалентных металлов, а потому широко применяется для умягчения воды. Хорошо растворима в воде.

Гексаметафосфат образует с кальциевыми солями растворимый комплекс  $(\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18})\text{Na}_2$  и тем самым устраняет возможность образования кальциевой сетки на изображении. Условное обозначение препарата М-19.

Характерная реакция: азотнокислое серебро осаждает белое метафосфористое серебро, растворимое в аммиаке и азотной кислоте.

**Калий фосфорнокислый однозамещенный**, или калий фосфорнокислый первичный,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  является кислой солью ортофосфорной кислоты. Калий фосфорнокислый однозамещенный представляет собой мелкие белые кристаллы, легко растворимые в воде: при 25° С в 100 мл растворяется 25 г соли.

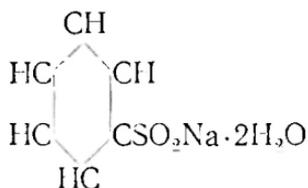
Характерная реакция: азотнокислое серебро дает желтый осадок фосфорнокислого серебра (отличие от солей мета- и пиррофосфорной кислоты), легко растворимый в азотной кислоте и аммиаке.

**Натрий фосфорнокислый двузамещенный**, или натрий фосфорнокислый вторичный,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  является кислой солью фосфорной кислоты. Натрий фосфорнокислый двузамещенный представляет собой белые

кристаллы, очень легко растворимые в воде: при 20°C в 100 мл растворяется 112 г соли. Соль гигроскопична, поэтому ее надо хранить в банках с притертой пробкой.

Характерная реакция такая же, как и для калия фосфорнокислого. Отличие натриевой соли от калиевой производится по цвету пламени горелки, в которое внесена соль. Натрий окрашивает пламя в желтый цвет, калий — в фиолетовый.

**Натрий бензолсульфиновокислый** представляет собой кристаллическое вещество белого или слабожелтого цвета состава:



Хорошо растворим в воде. При растворении бензолсульфиновокислого натрия не должен образовываться осадок и выделяться запах тиофенола. В качестве примеси содержится сульфат натрия, количество которого в продукте не должно превышать 7%. Продукт выветривается, поэтому хранить его надо в банке с притертой пробкой.

### Рецептура и режим обработки цветных фотоматериалов

В настоящее время существует несколько процессов для обработки многослойных материалов с цветным проявлением, отличающихся друг от друга почти исключительно применением различных режимов обработки, исключением или перестановкой некоторых операций. Принципиальная сущность процесса остается без изменения. Поскольку нашей задачей является только описание химических процессов, протекающих при проявлении и последующей обработке, достаточно привести рецептуру, рекомендованную фабриками, производящими цветные фотоматериалы.

**Обработка негативной цветной фотоплёнки.** Процесс состоит из проявления, первой промывки, отбеливания, второй промывки, фиксирования, третьей промывки и сушки.

Проявление цветной негативной плёнки рекомендуется производить диэтилпарафенилендиамин сульфатом.

### Цветной проявитель

|  |        |
|--|--------|
| Диэтилпарафенилендиамин сульфат                    | 2,75 г |
| Гидроксиламин сульфат . . . . .                    | 1,2 »  |
| Этилендиаминтетрауксуснокислый<br>натрий . . . . . | 2 »    |
| Сульфит натрия безв. . . . .                       | 2 »    |
| Углекислый калий . . . . .                         | 60 »   |
| Бромистый калий . . . . .                          | 2,5 »  |
| Вода . . . . .                                     | до 1 л |

Если проявитель составляется на дистиллированной воде, то динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты вводить в раствор нет нужды, так как это вещество служит только для умягчения воды, дистиллированная же вода не содержит солей, придающих воде жесткость.

### Отбеливающий раствор

|   |        |
|---|--------|
| Калий фосфорнокислый однозамещенный . . . . . | 5,8 г  |
| Красная кровяная соль . . . . .               | 100 »  |
| Натрий фосфорнокислый двузамещенный . . . . . | 4,3 »  |
| Вода . . . . .                                | до 1 л |

Можно пользоваться более простым рецептом:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Красная кровяная соль . . . . . | 6 г    |
| Бромистый калий . . . . .       | 6 »    |
| Вода . . . . .                  | до 1 л |

### Фиксаж

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Тиосульфат натрия . . . . . | 200 г  |
| Вода . . . . .              | до 1 л |

Соблюдение продолжительности обработки, температуры растворов и промывной воды является основным условием для получения качественного изображения. Указания о режиме обработки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Режим обработки цветной негативной пленки

| Операции                     | Продолжительность, мин. | Температура растворов и воды, °С |
|------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Цветное проявление . . . . . | 5,5— 7                  | 18 ± 0,3                         |
| 1-я промывка . . . . .       | 10 —15                  | 9— 12                            |
| Отбеливание . . . . .        | 5 — 7                   | 17—19                            |
| 2-я промывка . . . . .       | 4 — 6                   | 9—12                             |
| Фиксирование . . . . .       | 8 —12                   | 17—19                            |
| 3-я промывка . . . . .       | 20 —25                  | 9—12                             |

**Обработка позитивных цветных фотоматериалов.** Обработка цветной фотобумаги состоит из проявления, первой промывки, прекращения проявления в останавливающем растворе, второй промывки, отбеливания, третьей промывки, фиксирования, окончательной промывки и сушки.

#### Цветной проявитель

|  |        |    |
|--|--------|----|
| I. Гидроксиламин сульфат . . . . .                       | 2      | г  |
| Этилоксиэтилпарафенилен-<br>диамин сульфат . . . . .     | 4,5    | »  |
| Этилендиаминтетрауксусноки-<br>слый натрий . . . . .     | 1      | »  |
| Вода . . . . .   | до 500 | мл |
| II. Этилендиаминтетрауксусно-<br>кислый натрий . . . . . | 1      | г  |
| Бромистый калий . . . . .                                | 0,5    | »  |
| Сульфит натрия безв. . . . .                             | 0,5    | »  |
| Углекислый калий . . . . .                               | 80     | »  |
| Вода . . . . .   | до 500 | мл |

Первый раствор вливается во второй при непрерывном помешивании. К употреблению он бывает готов через 24 часа после его изготовления. Если проявитель составляется на дистиллированной воде, то вводить в него вещества, умягчающие воду, не требуется.

#### Останавливающий раствор

|   |        |    |
|---|--------|----|
| I. Калий фосфорнокислый од-<br>нозамещенный . . . . . | 9      | г  |
| Натрий фосфорнокислый<br>двухзамещенный . . . . .     | 9      | »  |
| Вода . . . . .  | до 500 | мл |
| II. Тиосульфат натрия . . . . .                       | 160    | г  |
| Натрий бензолсульфиновоки-<br>слый . . . . .          | 1,8    | »  |
| Вода . . . . .  | до 500 | мл |

Растворы смешиваются и затем фильтруются.

#### Отбеливающий раствор

|  |        |    |
|--|--------|----|
| I. Красная кровяная соль . . . . .                   | 20     | г  |
| Вода . . . . .                                       | до 500 | мл |
| II. Калий фосфорнокислый<br>однозамещенный . . . . . | 12     | г  |
| Натрий фосфорнокислый<br>двухзамещенный . . . . .    | 8      | »  |
| Вода . . . . .                                       | до 500 | мл |

Оба раствора смешиваются.

### Дубящий фиксаж

- I. Натрий уксуснокислый безв. . . . . 60 г  
 Тиосульфат натрия . . . . . 82 »  
 Вода . . . . . до 500 мл
- II. Квасцы алюмокалиевые . . . . . 30 г  
 Натрий бензолсульфиновоки-  
 слый . . . . . 2 »  
 Вода . . . . . до 500 мл

Оба раствора смешиваются.

Указания о режиме обработки даны в табл. 3.

Таблица 3

#### Режим обработки цветной фотобумаги

| Операции                          | Продолжи-<br>тельность,<br>мин. | Температура<br>растворов и<br>воды, °С |
|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| Цветное проявление . . . . .      | 3                               | $18 \pm 0,5$                           |
| 1-я промывка . . . . .            | 10                              | Не выше 13                             |
| Останавливающий раствор . . . . . | 5                               | $17 \pm 1$                             |
| 2-я промывка . . . . .            | 5                               | Не выше 13                             |
| Отбеливание . . . . .             | 5                               | $17 \pm 1$                             |
| 3-я промывка . . . . .            | 5                               | Не выше 13                             |
| Фиксирование . . . . .            | 5                               | $17 \pm 1$                             |
| Окончательная промывка . . . . .  | 15                              | Не выше 13                             |

Последовательность и продолжительность операций при обработке позитивной цветной пленки даны в табл. 4.

Таблица 4

#### Режим обработки цветной позитивной пленки

| Операции                         | Продолжи-<br>тельность,<br>мин. | Температура<br>растворов и<br>воды, °С |
|----------------------------------|---------------------------------|--|
| Цветное проявление . . . . .     | 10—11                           | $18 \pm 0,5$                           |
| 1-я промывка . . . . .           | 0,5                             | 9—12                                   |
| 1-е фиксирование . . . . .       | 6—8                             | 15—19                                  |
| 2-я промывка . . . . .           | 10—11                           | 9—12                                   |
| Отбеливание . . . . .            | 3—5                             | 17—19                                  |
| 3-я промывка . . . . .           | 2—6                             | 9—12                                   |
| 2-е фиксирование . . . . .       | 3—4                             | 15—19                                  |
| Окончательная промывка . . . . . | 13—16                           | 9—12                                   |

Обработку позитивной пленки фабрика рекомендует производить в растворах, употребляемых для обработки негативной пленки, за исключением отбеливающего раствора, который должен иметь следующий состав:

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Бромистый калий . . . . .       | 6 г    |
| Красная кровяная соль . . . . . | 6 »    |
| Вода . . . . .                  | до 1 л |

**Обработка цветных пленок с обращением.** Обработка такой пленки производится четырьмя растворами. Процесс начинают с проявления пленки в проявляющем растворе для черно-белых фотоматериалов.

#### Черно-белый проявитель

|  |        |
|--|--------|
| Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 100 г  |
| Амидол . . . . .                         | 5 »    |
| Калий бромистый . . . . .                | 1 »    |
| Вода дистиллированная . . . . .          | до 1 л |

Амидоловый проявитель очень быстро окисляется воздухом, поэтому составлять его надо непосредственно перед употреблением.

После промывки и засветки производится цветное проявление.

#### Цветной проявляющий раствор

|  |           |
|--|-----------|
| I. Диэтилпарафенилендиамин               |           |
| сульфат . . . . .                        | 2,75 г    |
| Гидроксиламин сульфат . . . . .          | 1,2 »     |
| Вода дистиллированная . . . . .          | до 500 мл |
| II. Углекислый калий . . . . .           |           |
| Сульфит натрия кристаллический . . . . . | 75 г      |
| Калий бромистый . . . . .                | 4 »       |
| Вода дистиллированная . . . . .          | 2,5 »     |
| Вода дистиллированная . . . . .          | до 500 мл |

Растворы для употребления смешиваются.

#### Отбеливающий раствор

|   |        |
|---|--------|
| Калий фосфорнокислый однозамещенный . . . . . | 5,8 г  |
| Натрий фосфорнокислый двузамещенный . . . . . | 4,3 »  |
| Красная кровяная соль . . . . .               | 100 »  |
| Вода . . . . .                                | до 1 л |

Раствор по изготовлении фильтруют.

### Фиксаж

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Тиосульфат натрия . . . . . | 120 г  |
| Аммоний хлористый . . . . . | 80 »   |
| Вода . . . . .              | до 1 л |

При обработке цветной пленки с обращением надо соблюдать режим, приведенный в табл. 5.

Таблица 5

Последовательность операций при обработке цветной пленки с обращением

| Операции                                       | Продолжительность, мин. | Температура растворов и воды, °С |
|--|-------------------------|----------------------------------|
| Черно-белое негативное проявление              | 35                      | 18 ± 1                           |
| 1-я промывка . . . . .                         | 30                      | Не выше 16                       |
| Засветка белым светом . . . . .                | 5                       |                                  |
| Цветное проявление . . . . .                   | 11                      | 18 ± 1                           |
| 2-я промывка . . . . .                         | 30                      | Не выше 16                       |
| Отбеливание черно-белого изображения . . . . . | 5                       | » » 18                           |
| 3-я промывка . . . . .                         | 5                       | » » 16                           |
| Фиксирование . . . . .                         | 5                       | » » 18                           |
| 4-я промывка . . . . .                         | 20                      | » » 16                           |
| Сушка . . . . .                                | —                       | » » 30                           |

Для получения высококачественных изображений режим обработки необходимо соблюдать точно.

### Химия цветного проявления

В состав негативного проявителя входят проявляющее вещество, сульфит натрия, гидроксиламин сульфат, углекислый калий, бромистый калий и этилендиаминтетракусусный натрий.

В качестве проявляющего вещества в цветном проявлении применяются только вещества, продукты окисления которых образуют с цветными компонентами красители. Наиболее употребительны для этой цели производные парафенилендиамина: сернокислые (сульфат) или солянокислые (хлоргидрат) соли диэтилпарафенилендиамина и этилоксиэтилпарафенилендиамина. Сто частей парафенилендиамина сульфата соответствуют 80 частям его солянокислой соли.

Соли диэтилпарафенилендиамина можно заменять соответствующими солями этилоксиэтилпарафенилендиамина в

отношении 1 : 1,5. Однако из-за меньшей активности этил-оксиэтилпарафенилендиамин продолжительность проявления в нем негативных фотоматериалов надо увеличивать на 1—2 мин. по сравнению с временем проявления в растворах, содержащих диэтилпарафенилендиамин сульфат или хлоргидрат.

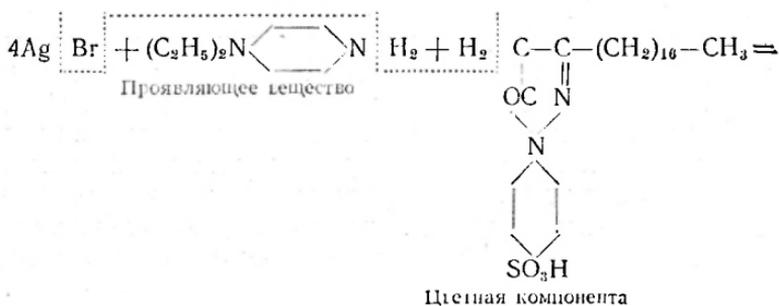
Увеличение концентрации проявляющего вещества в растворе убыстряет процесс проявления, но при этом наблюдается значительный рост вуали, поэтому превышать концентрацию проявляющего вещества больше 3 г/л не рекомендуется.

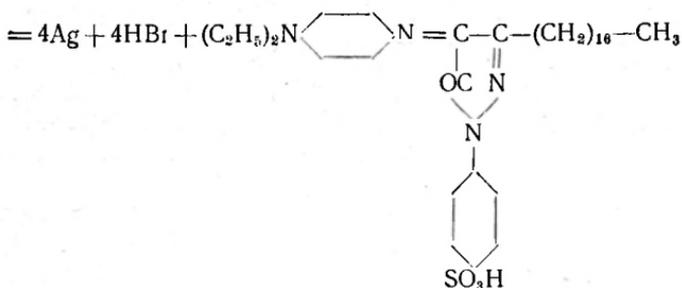
Если с увеличением продолжительности проявления вуалеобразование незначительно, то, удлиняя время проявления, можно несколько повысить светочувствительность фотоматериала, что важно при съемке в неблагоприятных условиях освещения, а также увеличить контраст изображения.

Процесс цветного проявления схематически заключается в следующем. Проявляющий раствор, диффундируя в набухшие эмульсионные слои пленки, начинает восстанавливать галоидное серебро до металлического. В принципе процесс восстановления галоидного серебра ничем не отличается от процессов, протекающих при проявлении черно-белых материалов. Здесь также имеет место окисление проявляющего вещества и образование бромистоводородной кислоты, которая нейтрализуется щелочью, входящей в состав проявителя.

Продукты окисления проявляющего вещества, вступая во взаимодействие с цветными компонентами, переведенными в раствор, образуют красители.

Происходящие при этом химические реакции можно выразить следующей схемой:





Пурпурный краситель

Пунктиром показано, какие атомы водорода молекул проявляющего вещества и компоненты расходуются на образование бромистоводородной кислоты.

В этом красителе роль хромофора играет азометиновая группа  $-\text{N} = \text{C} <$ , поэтому он относится к классу азометиновых красителей, не отличающихся стойкостью.

В действительности процесс цветного проявления протекает значительно сложнее и распадается на несколько стадий. Первая стадия заключается в образовании семихинона — соединения, имеющего на один электрон меньше, чем исходное проявляющее вещество, и поэтому представляющего собой радикал, легко реагирующий с молекулой цветной компоненты.

Во второй стадии происходит взаимодействие семихинона с молекулой цветной компоненты через активную метиленовую группу  $\text{H}_2\text{C} <$ , входящую в состав пятичленного кольца пиразолона. В результате этой реакции получается бесцветное соединение — лейкосоединение, представляющее собой продукт восстановления красителя.

Лейкосоединение обладает восстанавливающей способностью и может реагировать как проявитель. Восстанавливая бромистое серебро, оно при этом теряет два водородных атома и окисляется в краситель. Таким образом, в третьей стадии процесса происходит образование красителя и дополнительное восстановление галоидного серебра до металлического.

Рассмотрев общую схему взаимодействия между проявляющим веществом и цветной компонентой, выясним роль других веществ, входящих в проявляющий раствор.

Роль щелочи в цветном проявлении такая же, как и при черно-белом проявлении: ее назначение — нейтрализация бромистоводородной кислоты, образующейся в про-

цессе проявления, и поддержание активности проявляющего раствора.

При цветном проявлении, чтобы обеспечить соответствующий выход красителя, необходимо высокое значение рН раствора (10,7—10,9). В рецептуре, рекомендуемой фабриками, поташ вводится в раствор в количестве от 60 до 80 г на 1 л. Однако в настоящее время установлено, что вполне достаточна его концентрация в 50—60 г на 1 л проявителя, так как она обеспечивает необходимое значение рН раствора.

Обычно в цветных проявляющих растворах используется углекислый калий, так как считалось, что наличие в растворе катиона  $K^+$  позволяет получать большие плотности при меньшей выдержке, т. е. присутствие поташа в растворе увеличивает светочувствительность многослойных фотоматериалов. Сейчас это мнение оспаривается и считается, что углекислый калий вполне можно заменить содой из расчета 1,25 : 1, если пользоваться безводной содой. Использование в цветных проявляющих растворах едкой щелочи недопустимо, так как она вызывает значительный рост вуали.

В цветной проявляющий раствор также необходимо вводить сохраняющее вещество, иначе проявляющее вещество очень быстро окисляется. Однако пользоваться для этой цели сульфитом натрия нельзя, так как он очень снижает выход красителя. Уменьшение образования красителя происходит потому, что сульфит натрия мешает реакции цветного проявления, являясь конкурентом цветной компоненты. В присутствии значительного количества сульфита натрия продукты окисления проявляющего вещества расходуются не на образование красителя, а на взаимодействие с сульфитом натрия, при этом образуется моносульфонат диэтилпарафенилендиамина — вещество, не обладающее проявляющей способностью. В результате выход красителя уменьшается. Если в растворе присутствует незначительное количество сульфита натрия, то такая реакция не происходит, но в этом случае сульфит натрия уже не обеспечивает хорошую сохраняемость раствора.

Поэтому в проявляющие растворы вводят еще гидроксиламин, который оказывает действие, подобное сульфиту натрия. Но гидроксиламин также является неполноценным сохраняющим веществом, так как он обладает восстано-

вливающей способностью, отчего при наличии его в растворе часть галоидного серебра восстанавливается без образования красителя, ибо продукты окисления гидроксиламина не взаимодействуют с цветной компонентой. Однако гидроксиламин вызывает значительно меньшее падение цветных плотностей, чем сульфит натрия.

В качестве антиуалирующего вещества используется бромистый калий, хотя его присутствие очень сильно снижает цветные плотности, поэтому в проявитель рекомендуется его вводить в минимальном количестве. В качестве антиуалирующего вещества нашел применение бензотриазол — соединение более эффективное, чем бромистый калий.

Цветное проявление негативных фотоматериалов возможно производить не только диэтилпарафенилендиамин сульфатом, но и этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфатом. Красители, образующиеся при использовании разных проявляющих веществ, не идентичны, что видно из рис. 15,

на котором кривая I соответствует поглощению красителя, полученного в проявителе с диэтилпарафенилендиамин сульфатом, а кривая II — с этилоксиэтилпарафенилендиамин сульфатом.

Почему это произошло, станет ясно из рассмотрения химического строения образовавшихся красителей. При взаимодействии компоненты, например состава:

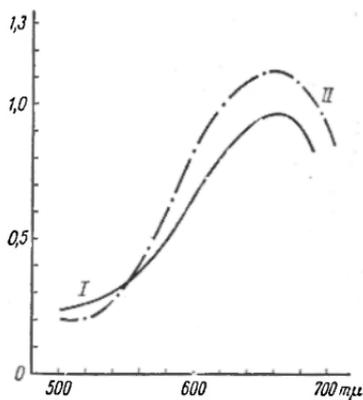
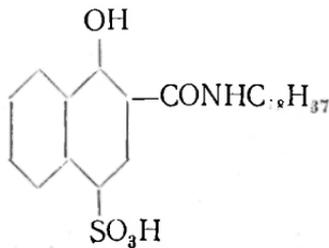
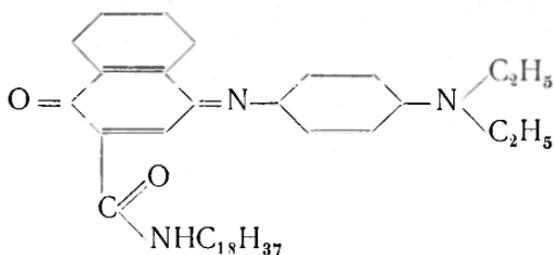
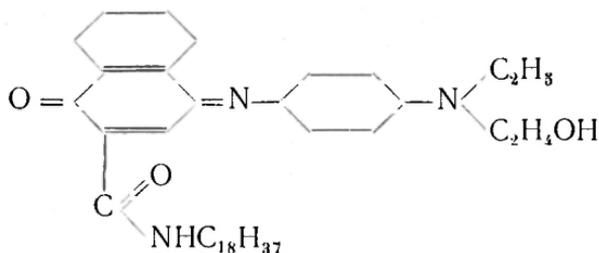


Рис. 15. Кривые поглощения красителей, полученных при проявлении разными проявляющими веществами

с продуктами окисления диэтилпарафенилендиамин сульфата образуется краситель следующего строения:



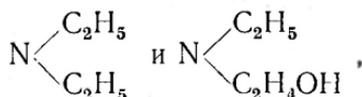
Эта же компонента с продуктами окисления этилокси-этилпарафенилендиамин сульфата дает уже другой краситель:



Сравнивая эти схематические структурные формулы красителей, легко установить, что они имеют одинаковые хромофорные группы:



но разные аусохромные группы:



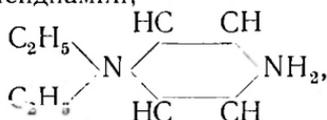
последние и вызывают некоторое различие в поглощении образовавшихся голубых красителей.

Мы привели этот несколько сложный пример, для того чтобы читатель усвоил себе всю сложность цветофотографического процесса и ясно представил себе ограниченность возможных вариантов изменения или упрощения процесса обработки многослойных фотоматериалов.

**Вуалеобразование при цветном проявлении.** Выше было установлено, что краситель при цветном проявлении получается в результате взаимодействия с цветными компонен-

тами продуктов окисления проявляющего вещества, образующихся при восстановлении галогидного серебра. Но этот процесс может идти и без проявления, когда в растворе имеются вещества, вызывающие окисление проявляющего вещества. В проявляющем растворе окислителем может быть кислород, растворенный в воде, в отбеливающем растворе — красная кровяная соль.

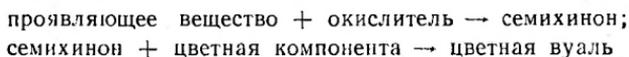
Чтобы избежать образования цветной вуали, между различными стадиями обработки цветных материалов предусматривается тщательная промывка. Особое внимание надо обращать на промывку после проявления, так как в проявляющем растворе проявляющее вещество находится не в виде соли, а в виде основания, например диэтилпарафенилендиамин,



которое в воде трудно растворимо. В кислой же среде основание проявляющего вещества значительно более растворимо, поэтому перед промывкой рекомендуется обрабатывать проявленный материал в воде, слегка подкисленной уксусной кислотой. Затем надо тщательно следить, чтобы отбеливающий раствор имел кислую реакцию. В таком растворе следы основания проявляющего вещества будут быстро диффундировать из желатины слоя, и, следовательно, возможность образования вуали под действием красной кровяной соли уменьшится.

На возникновение цветной вуали оказывает очень сильное влияние недостаточная чистота препаратов. Особенно недопустимо пользоваться окислившимся проявляющим веществом и техническими сортами углекислого калия, которые бывают загрязнены многочисленными примесями.

С химической стороны сущность образования цветной вуали заключается в следующем: проявляющее вещество под действием какого-либо окислителя окисляется в семихинон, который, вступая в сочетание с цветными компонентами, образует краситель (цветную вуаль), т. е.



**Выцветание красителей.** Цветные фотографические изображения обладают малой сохраняемостью; они обесцве-

чиваются в результате химических превращений, происходящих под действием света и в темноте при хранении. Под действием света желтый и пурпурный красители обесцвечиваются значительно быстрее, чем голубой, отчего изображение приобретает синеватый оттенок. При хранении в темноте голубой краситель подвергается разрушению в большей степени, чем желтый и пурпурный, отчего изображение становится красноватым. Кроме того, во время хранения в темноте образуются еще красители коричнево-желтого цвета, преимущественно в местах изображения с небольшой оптической плотностью. Обесцвечивание красителей значительно уменьшается в вакууме, в связи с чем возникло предположение, что этот процесс, с одной стороны, связан с гидролитическим разложением красителей под влиянием влаги воздуха, а с другой стороны, является окислительным из-за действия кислорода. Химическая сторона этих процессов еще недостаточно изучена.

Кроме того, обесцвечивание также вызывают вещества подложки и следы веществ, используемых при обработке многослойных фотоматериалов. Особенно влияют на этот процесс следы тиосульфата натрия и проявляющего вещества. Небольшое каталитическое влияние на скорость обесцвечивания оказывают и следы металлического серебра. Изменение цвета изображения обычно ускоряется с увеличением влажности воздуха и при повышенной температуре.

### Химия дополнительных процессов

В процессе обработки цветных материалов используются останавливающие, отбеливающие и фиксирующие растворы.

Останавливающий раствор применяется почти исключительно при обработке цветных позитивных материалов. Его назначение — прекращение процесса проявления, происходящее вследствие нейтрализации щелочи проявляющего раствора, и превращение основания проявляющего вещества в соль, которая быстрее вымывается из слоя. Применение останавливающего раствора уменьшает образование цветной вуали.

Останавливающий раствор должен быть слабокислым, так как в сильнокислых растворах происходит некоторое обесцвечивание красителей, и обладать хорошей кислотной буферностью, которая обеспечивает постоянство его свойств. В некоторые останавливающие растворы входят кислые и

фосфорнокислые соли и уксусная кислота. Добавление к раствору кислой фосфорнокислой соли фосфорной кислоты, а к раствору уксусной кислоты уксуснокислой соли увеличивает устойчивость и постоянство действия останавливающего раствора. Такие смешанные растворы называются буферными, концентрация водородных ионов у них почти не изменяется при разбавлении водой и введении небольших количеств кислоты и щелочи. Этим и объясняется сложный состав останавливающих растворов. Без придания раствору буферности его кислотность будет очень быстро падать под действием щелочи, заносимой из проявителя, и раствор скоро потеряет свои свойства.

**Отбеливающий раствор.** Применяется для растворения металлического серебра черно-белого изображения и коллоидного серебра фильтрового слоя. В цветной фотографии для этой цели употребляются красная кровяная соль и сернокислая медь с бромистым калием или хлористым натрием. Можно пользоваться для отбеливания чистым раствором красной кровяной соли, но для увеличения стабильности действия в него вводят кислые соли фосфорной кислоты. В таких растворах отбеливание серебра происходит значительно быстрее, чем в растворе одной красной кровяной соли.

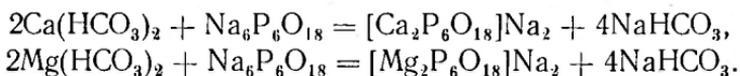
При отбеливании железосинеродистым калием образуется железистосинеродистое серебро, удаляемое раствором тиосульфата. Когда отбеливающий раствор состоит из красной кровяной соли и галоидной соли, то образуется соответствующее галоидное серебро. Уравнения реакций, протекающих при отбеливании, уже известны читателю.

**Умягчение воды.** В водопроводной, речной и колодезной воде содержатся кислые углекислые соли кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , сернокислые и солянокислые соли этих металлов и другие вещества. Их присутствие в растворах для обработки цветных материалов ухудшает качество изображения, поэтому в растворы, составленные не на дистиллированной воде, вводятся умягчители воды, препятствующие образованию осадков из нерастворимых соединений кальция и магния.

Особенно нежелательное действие оказывает хлористый кальций, который, реагируя с углекислым калием, дает нерастворимый в воде углекислый кальций по уравнению:



При введении в раствор умягчителя воды, например гексаметафосфата натрия, кислые углекислые соли кальция и магния переводятся в соединения:



Комплексные соединения  $[\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]\text{Na}_2$  и  $[\text{Mg}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]\text{Na}_2$  хорошо растворимы в воде и не выпадают в осадок под действием веществ, входящих в растворы для обработки цветных материалов.

Гексаметафосфат калия может переводить в раствор даже углекислый кальций:



**Фиксирующий раствор.** Назначение этого раствора — удаление остаточной галонидной соли серебра светочувствительного слоя и отбеленного серебра черно-белого изображения и фильтрового слоя. Как уже указывалось выше, очень кислая среда обесцвечивает красители цветного изображения, поэтому для фиксирования цветных негативов и позитивов нельзя употреблять кислые фиксирующие растворы, используемые для черно-белой фотографии.

Для обработки цветных материалов применяют обыкновенный фиксаж или слабокислый фиксаж, последний предпочтительнее, так как в нем исключается возможность возникновения цветной вуали. Кислотность раствора фиксажа для цветной фотографии должна составить около 6—6,5. Для придания механической прочности слоям в раствор фиксажа добавляют алюмокалиевые квасцы.

В качестве кислых солей в фиксаж вводят бисульфит натрия, а из кислот употребляют преимущественно борную кислоту.

Химия фиксирования цветных фотоматериалов такая же, как и черно-белых.

### Обработка цветных материалов с обращением

Цветные позитивные изображения получают методом обращения на том же светочувствительном материале, который служит для фотосъемки.

Сущность процесса обращения иллюстрирует рис. 16. Верхняя его часть изображает шкалу, которая фотогра-

фируется на пленке с обращением. В результате экспонирования в светочувствительном слое пленки образуется скрытое изображение (рис. 16, 1), условно изображенное треугольниками с вписанными в них кругами; некоторая часть галоидного серебра во время экспонирования не будет засвечена, она изображена на рисунке треугольниками.

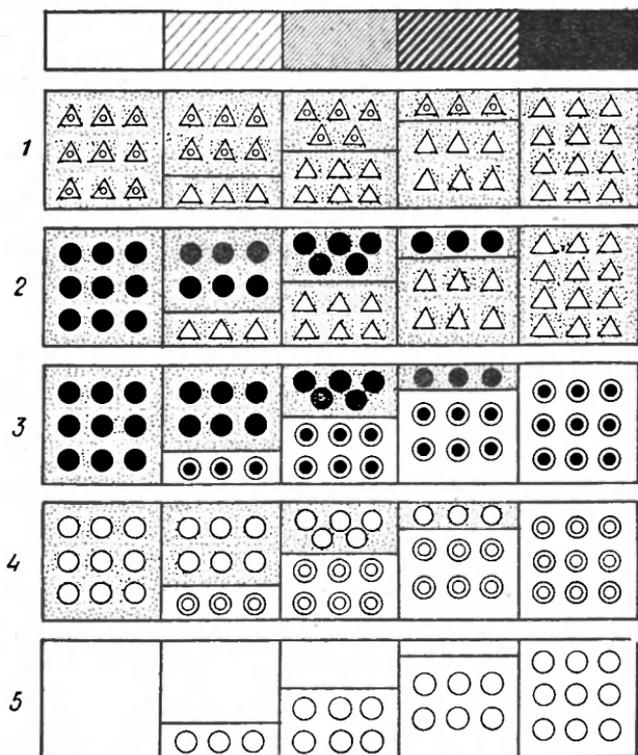


Рис. 16. Схема процесса обращения цветных фото-материалов

Первое проявление цветной обратимой пленки производится черно-белым проявителем, например амидоловым. Во время проявления экспонированной пленки микрокристаллы галоидного серебра со скрытым изображением восстанавливаются в металлическое, незасвеченные микрокристаллы останутся в слое неизменными. Также не

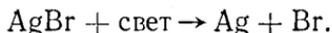
претерпят никаких изменений цветные компоненты слоев (они изображены на рисунке точками), так как продукты окисления амидола не реагируют с ними.

Химические процессы, протекающие при черно-белом проявлении цветных обратимых материалов, ничем не отличаются от процессов, происходящих при обработке обычных фотоматериалов.

Когда негативное черно-белое изображение получено, то проявление прекращается промывкой пленки в воде. На этом заканчивается негативная стадия процесса.

Рассматривая схему (рис. 16,2), легко заметить, что в слое имеется два изображения: негативное, состоящее из проявленного серебра, и «изображение» из непроявленного галоидного серебра. Это «изображение» является обратным по отношению к негативному: большому количеству металлического серебра соответствует незначительное количество галоидного серебра и, наоборот, малому количеству металлического серебра соответствует значительное количество галоидного серебра. Такое «изображение» из галоидного серебра является основой для получения цветного позитивного изображения за счет цветных компонент, находящихся в слоях пленки.

Для этого обратимую фотопленку подвергают после промывки засветке, во время которой галоидное серебро, не использованное до образования черно-белого изображения, частично фотолитически разлагается по уравнению:



Засветка необходима для ускорения процесса проявления. После засветки производят цветное проявление, во время которого образуются три частичных цветных изображения (рис. 16, 3). Химия этого процесса не отличается от химии цветного проявления негативных фотоматериалов, поэтому останавливаться на ней нет нужды.

После цветного проявления следует промывка, а затем фотопленка подвергается отбеливанию, во время которого отбеливается металлическое серебро негативного и позитивного черно-белых изображений (рис. 16,4). После новой промывки процесс завершается фиксированием, в результате которого в слое остаются три цветоделенных позитивных изображения, образующих при рассматривании на просвет цветное изображение (рис. 11,5). Затем следуют окончательные промывка и сушка,

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   | Стр.      |
|---|-----------|
| Введение . . . . .  | 3         |
| <b>Г л а в а I. Общие сведения о фотографическом процессе . . .</b> | <b>5</b>  |
| Фотографическая эмульсия . . . . .                                  | 5         |
| Скрытое изображение, его образование и свойства . . . . .           | 8         |
| <b>Г л а в а II. Сведения о растворах . . . . .</b>                 | <b>13</b> |
| Способы выражения концентрации растворов. Растворимость             | 13        |
| Состояние веществ в водном растворе . . . . .                       | 15        |
| Диссоциация воды. Водородный показатель рН . . . . .                | 17        |
| Химические реакции в водных растворах . . . . .                     | 20        |
| <b>Г л а в а III. Вещества, входящие в состав проявителей . . .</b> | <b>24</b> |
| Общие сведения. Вода. Порядок составления проявителей . .           | 24        |
| Проявляющие вещества . . . . .                                      | 26        |
| Сохраняющие, ускоряющие и противувалирующие веще-                   | 34        |
| ства . . . . .  | 34        |
| Некоторые другие вещества, применяемые в проявителях .              | 38        |
| <b>Г л а в а IV. Физико-химические процессы при проявлении</b>      | <b>40</b> |
| Роль диффузии при проявлении . . . . .                              | 40        |
| Сохраняемость проявителя. Роль сульфита натрия . . . . .            | 42        |
| Химические реакции при проявлении. Роль проявляющего                | 43        |
| вещества, сульфита, щелочи . . . . .                                | 43        |
| Роль бромистого калия. Истощение и освежение проявителей            | 46        |
| Микроскопическая картина процесса проявления . . . . .              | 48        |
| <b>Г л а в а V. Проявители . . . . .</b>                            | <b>51</b> |
| Характеристика проявителя . . . . .                                 | 51        |
| Классификация проявителей . . . . .                                 | 55        |
| Проявители нормального типа. Быстрые, медленные, выравни-           | 56        |
| вающие, мелкозернистые . . . . .                                    | 56        |
| Проявители для проявления при повышенной и пониженной               | 60        |
| температуре. Проявители для недодержек и передержек                 | 60        |
| Проявители физические, фиксирующие и бессульфитные . .              | 62        |
| Процесс с диффузионным переносом изображения . . . . .              | 65        |
| Проявление с обращенным негативного изображения в пози-             | 67        |
| тивное . . . . .  | 67        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Глава VI. Физико-химические процессы при фиксировании</b>         | <b>71</b>  |
| Цель фиксирования  | 71         |
| Вещества, используемые при фиксировании                              | 72         |
| Сущность процесса фиксирования с химической стороны                  | 79         |
| Скорость фиксирования  | 83         |
| Истощение фиксирующих растворов                                      | 85         |
| Рецепты фиксирующих растворов  | 87         |
| Химия извлечения серебра из фиксирующих растворов                    | 94         |
| Стабилизация проявленных фотографических изображений                 | 95         |
| <br>   |            |
| <b>Глава VII. Промывка и сушка негативов и позитивов</b>             | <b>97</b>  |
| Промывка   | 97         |
| Сушка  | 101        |
| <br>   |            |
| <b>Глава VIII. Химия фотографического усиления</b>                   | <b>103</b> |
| Сущность усиления  | 103        |
| Вещества, употребляемые при усилении                                 | 105        |
| Хинонсульфатный усилитель  | 108        |
| Усиление двуххромовокислым калием и соляной кислотой                 | 109        |
| Усиление бромной медью   | 111        |
| Усиление ураном  | 112        |
| Протравные усилители   | 113        |
| Усилители с хромированной желатиной                                  | 116        |
| <br>   |            |
| <b>Глава IX. Химия фотографического ослабления</b>                   | <b>117</b> |
| Сущность ослабления  | 117        |
| Вещества, применяемые при ослаблении                                 | 118        |
| Ослабитель с красной кровяной солью                                  | 120        |
| Щавелевожелезный ослабитель  | 121        |
| Ослабитель с персульфатом аммония                                    | 122        |
| Ослабитель с марганцевокислым калием                                 | 123        |
| <br>   |            |
| <b>Глава X. Химия тонирования</b>                                    | <b>125</b> |
| Сущность тонирования   | 125        |
| Вещества, применяемые при тонировании                                | 126        |
| Тонирование фотобумаг с видимой печатью                              | 127        |
| Тонирование осернением   | 129        |
| Тонирование солями железа  | 130        |
| Тонирование солями урана   | 132        |
| Тонирование солями меди  | 133        |
| Тонирование солями никеля  | 134        |
| Тонирование солями свинца  | 135        |
| <br>   |            |
| <b>Глава XI. Химия процессов устранения фотографических дефектов</b> | <b>137</b> |
| Белые и желтовато-белые пятна  | 137        |
| Желтые пятна   | 139        |
| Дихроичная вуаль   | 140        |
| Синезеленые и голубые пятна  | 142        |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Глава XII. Химические основы обработки цветных многослойных фотоматериалов</b> . . . . . | 144 |
| Физико-химические основы цветной фотографии . . . . .                                       | 144 |
| Окрашенность как физическое явление . . . . .   | 145 |
| Строение многослойных цветных фотоматериалов . . . . .                                      | 147 |
| Химическая природа компонентов цветного проявления . . . . .                                | 150 |
| Вещества, применяемые при обработке многослойных материалов с проявлением . . . . .         | 153 |
| Рецептура и режим обработки цветных фотоматериалов . . . . .                                | 156 |
| Химия цветного проявления . . . . .   | 161 |
| Химия дополнительных процессов . . . . .  | 168 |
| Обработка цветных материалов с обращением . . . . .   | 170 |

*К. И. Мархилевич, В. А. Яштолб-Говорко*

ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Обложка художника *Д. М. Смирнова*

Редактор *А. Н. Телешев*

Художественный редактор *Э. В. Воронцова*

Технический редактор *З. М. Матиссен*

Корректор *Н. Я. Корнеева*

Сдано в набор 18/IV 1956 г. Подп. к печ. 26/IX 1956 г.

Форм. бум. 84 × 108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. Печ. л. 5,5 (усл. л. 9,62).

Уч.-изд. л. 8,539. Тираж 100 000 экз. Ш-11467.

«Искусство», Москва И-51, Цветной бульвар, 25.

Изд. № 16097. Заказ 1094.

Министерство культуры СССР.

Главное управление полиграфической промышленности.

2-я типография «Печатный Двор» имени А. М. Горького.

Ленинград, Гатчинская, 26.

Обложка отпечатана на фабрике Offsetной печати.

Ленинград, Кронверкская, 9.

Цена 3 р.