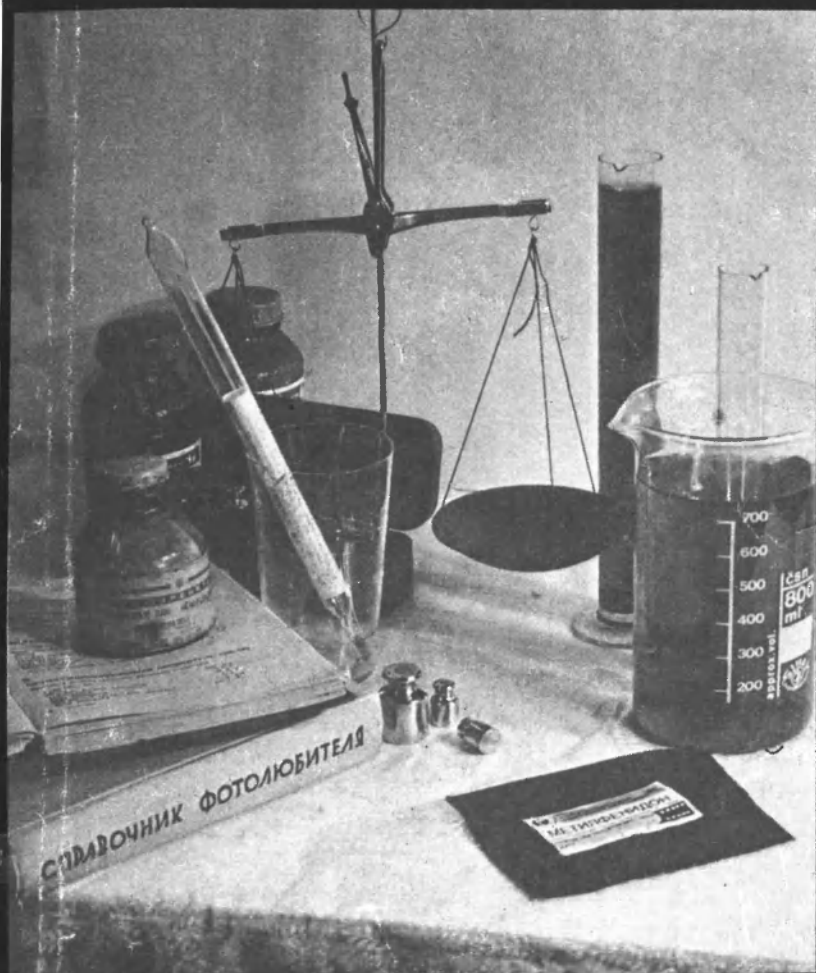


МАССОВАЯ ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА

Ю. И. Журба    **Лабораторная  
обработка  
фотоматериалов**



*Массовая фотографическая библиотека*

---

**Ю. И. Журба**

**Лабораторная  
обработка  
фотоматериалов**

---



Москва «Искусство» 1984

**ББК 37.93**  
**Ж 91**

**Журба Ю. И.**  
**Ж 91** Лабораторная обработка фотоматериалов.— М.:  
Искусство, 1984.—176 с., ил.—(Массовая фотогр.  
б-ка).

Книга содержит сведения об основных процессах химико-фотографической обработки светочувствительных материалов: проявлении, фиксировании и стабилизации проявленного изображения. В ней рассмотрены также вспомогательные и дополнительные процессы обработки и цветофотографические процессы. Приведены рецепты обрабатывающих растворов, и изложена техника проявления, фиксирования, обращения и других процессов. Для самых широких кругов фотолюбителей.

**Ж**  $\frac{4911030000—144}{025(01)—84}$  **126—84**

**ББК 37.93**  
**77**

© Издательство «Искусство», 1984 г.

---

## Введение

---

В настоящее время практически невозможно найти область деятельности человека, где в той или иной форме не применяли бы фотографию. Эти области — наука и техника, кино, телевидение, космические и океанологические исследования, полиграфия, медицина, архивное дело, история, культура, быт людей и многие другие. Столь широким распространением фотография обязана реализму, правдивости и высокой степени изобразительности передачи объектов съемки.

Фотографическая регистрация изображений — сложный многостадийный процесс, в первом приближении подобный упрощенной модели глаза. Отраженный от объекта съемки или зрительного наблюдения свет, пройдя через объектив фотоаппарата или хрусталик глаза, фокусируется в плоскости расположения светочувствительного слоя или сетчатки глаза. Далее свет воздействует на воспринимающие элементы — микрокристаллы (зерна) галогенида серебра или рецепторы глаза. В результате фотолиза галогенида серебра образуются центры скрытого изображения, при последующем проявлении с усилением в миллионы раз переходящего в видимое изображение.

В возбужденных рецепторах зрительного аппарата в результате фотохимических реакций и биохимических процессов возникают биотоки — сигналы, участвующие в создании зрительного образа и передающие в главный нервный центр — мозг — соответствующую информацию.

Получение изображения неразрывно связано с основными компонентами фотографирующей системы: оптическое устройство (фотоаппарат) — светочувствительный слой — процесс обработки материала.

Фотографический процесс с химической точки зрения — единый восстановительный процесс, состоящий из трех основных стадий: 1) создания серебряных центров светочувствительности при получении галогенсеребряной эмульсии; 2) образования центров скрытого изображения при фотохимическом действии света на галогенид серебра,

3) получения видимого стойкого серебряного изображения при проявлении скрытого изображения.

Для понимания сущности процессов обработки целесообразно кратко изложить общие сведения о светочувствительных материалах и образовании скрытого фотографического изображения.

### Общие сведения о галогенсеребряных светочувствительных материалах

Фотографические материалы в зависимости от их назначения подразделяются на негативные, позитивные, контрастные, обрабатываемые, фототехнические, рентгеновские, ядерные, голографические и др. Независимо от назначения все эти материалы в основном имеют одинаковое строение. Они состоят из светочувствительных эмульсионных и дополнительных (вспомогательных) слоев, нанесенных на подложку. Исключение составляют толстослойные бесподложечные ядерные материалы, предназначенные для регистрации следов заряженных элементарных частиц, осколков деления ядер и т. п.

В качестве подложки—основы—применяют стекло толщиной 0,8—5 мм (фотопластинки), гибкие полимерные пленки (кино- и фотопленки), бумагу, картон (фотобумаги), ткань и др. Для изготовления гибкой основы применяют механически прочные триацетатцеллюлозные и полиэфирные (полиэтилентерефталатные—лавсановые) пленки, в состав которых дополнительно входят пластификаторы и другие специальные соединения для придания требуемых физико-механических свойств. Толщина триацетатной основы для кинофотопленок составляет 90—110 мкм или 135—150 мкм, для форматной фотопленки 140—200 мкм, для рентгеновских фотопленок 160—220 мкм. Полиэтилентерефталатная основа для кинофотопленок имеет толщину 60—70 мкм, а для безусадочных фототехнических пленок—100—200 мкм.

Подложкой фотобумаг служат тонкая бумага ( $135 \text{ г/м}^2$ ), полукarton ( $180 \text{ г/м}^2$ ) и картон ( $240 \text{ г/м}^2$ ), толщина которых в зависимости от сорта изменяется от 150 до 600 мкм.

Светочувствительный (эмульсионный) слой фотографического материала представляет собой суспензию микрокристаллов (зерен) галогенидов серебра (рис. 1) в защитном коллоиде—желатине или ее смеси с другими полимерными соединениями. Содержание галогенидов серебра в воздушно-сухом эмульсионном слое составляет 40—60% (в ядерных эмульсиях может достигать 80—85%), желатины 30—50% и влаги 5—10%. Помимо этих основных

компонентов в состав фотографической эмульсии входят химические и спектральные сенсibilizаторы (красители) для повышения ее собственной и спектральной чувствительности, стабилизаторы, дубители и пластификаторы для придания эмульсионному слою необходимых физико-механических свойств, противоореольные красители, антистатические вещества и др.

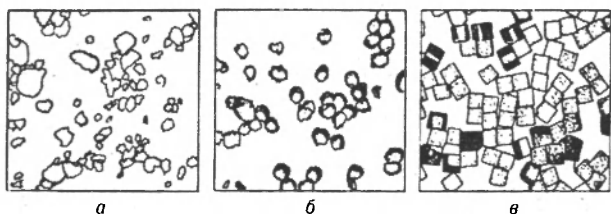


Рис. 1. Микрoкpисталлы галогенида серебра негативных фотографических эмульсий: а—полидисперсные безаммиачные; б—полидисперсные аммиачные; в—монодисперсные

В качестве галогенидов серебра для малочувствительных фотоматериалов применяют хлорид и бромид серебра, а для высокочувствительных — бромид серебра с добавками йодида серебра. Содержание галогенидов серебра в фотографических слоях (в пересчете на металлическое серебро) может изменяться от  $0,1\text{--}0,2\text{ г/м}^2$  в некоторых сортах фотобумаг, предназначенных для фотографической обработки с усилением изображения тяжелыми металлами или красителями, до  $7\text{--}10\text{ г/м}^2$  в высокочувствительных негативных материалах и  $12\text{--}25\text{ г/м}^2$  в рентгеновских пленках.

Толщина эмульсионных слоев в зависимости от типа и назначения фотоматериала изменяется от  $4\text{--}6\text{ мкм}$  для тонкослойных негативных и позитивных пленок до  $20\text{--}30\text{ мкм}$  для высокочувствительных негативных и рентгеновских пленок. Общая толщина фотографического слоя цветных многослойных материалов составляет  $15\text{--}30\text{ мкм}$ . Бесподложечные ядерные слои имеют толщину от  $400$  до  $1200\text{ мкм}$ .

Фотографический слой обычно состоит из одного или нескольких эмульсионных слоев, которые могут быть расположены на одной стороне или на обеих сторонах подложки, например у рентгеновских пленок.

Малочувствительные черно-белые фотоматериалы — позитивные пленки, фотобумаги и фотопластинки — обычно имеют один эмульсионный слой, высокочувстви-

тельные негативные — два слоя: нижний, имеющий малую чувствительность, и верхний (основной), высокочувствительный слой. Нижний слой часто называют грунтом; основная его задача — предохранение верхнего, высокочувствительного слоя от вредного воздействия компонентов подслоя и подложки.

Помимо эмульсионных галогенсеребряных слоев светочувствительные материалы могут дополнительно иметь различные вспомогательные слои — подслои, противоореольные, промежуточные, противоскручивающие, фильтровые, защитные, антистатические (противоразрядные).

Для обеспечения прочного сцепления (адгезии) эмульсионного слоя с подложкой на нее наносят тонкий (0,5—1 мкм) желатиновый слой (подслой). В основном применяют кислый подслои, в состав которого входят пленкообразующее вещество (желатина) и вода, как растворитель желатины, органическая кислота и растворители или частичные растворители пленкообразующего вещества и основы.

В фотобумагах в качестве подслоя применяют баритовый слой 20—40 мкм, состоящий из желатины и сульфата бария. Этот слой кроме усиления сцепления светочувствительного слоя с основой препятствует проникновению эмульсии в подложку, предохраняет эмульсионный слой от вредного влияния различных веществ, находящихся в бумаге-сырце, а также повышает белизну фотобумаги.

Для уменьшения ореолов отражения при съемке объектов с ярко светящимися или отражающими свет деталями в кинофотопленках применяют противоореольную защиту. Для этого под эмульсионный слой или на обратную сторону основы наносят противоореольный лаковый или желатиновый слой, имеющий в своем составе пленкообразующее вещество и краситель или пигмент (например, золь серебра), которые обесцвечиваются в процессе обработки. В ряде негативных пленок роль противоореольной защиты выполняет прокрашенная в массе основа. Противоореольный слой, нанесенный на обратную сторону подложки, обычно служит также противоскручивающим слоем.

Для предохранения эмульсионного слоя от механических повреждений и воздействия окружающей среды на него наносят тонкий (~1 мкм) защитный слой задубленной желатины.

Цветные пленки с недиффундирующими цветными компонентами имеют три эмульсионных слоя, желтый цветоделительный слой и на обратной стороне основы зеленый или черный противоореольный слой. Верхний эмульсионный слой чувствителен только к синей зоне

спектра, и при цветном проявлении в нем образуется изображение из желтого красителя. Средний слой чувствителен к зеленой трети спектра, и при цветном проявлении в нем образуется пурпурный краситель. Нижний слой чувствителен к красной зоне спектра, и при цветном проявлении в нем образуется голубой краситель.

Так как средний и нижний эмульсионные слои чувствительны и к лучам синей зоны спектра, для устранения их воздействия на средний и нижний эмульсионные слои между средним и верхним слоями помещают желтый фильтровый слой, поглощающий синие лучи.

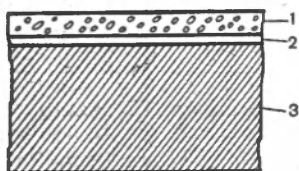


Рис. 2. Схема строения черно-белой позитивной киноплёнки: 1—эмульсионный слой; 2—подслой; 3—основа

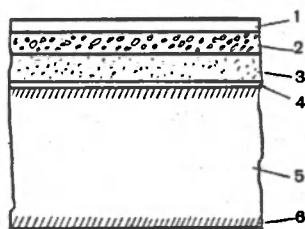
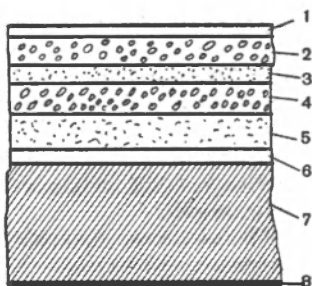


Рис. 3. Схема строения черно-белой негативной фотоплёнки: 1—защитный слой; 2—2-й слой эмульсии; 3—1-й слой эмульсии; 4—подслой; 5—основа; 6—противоореальный слой, или противослой

Рис. 4. Схема строения цветной многослойной фотоплёнки: 1—защитный слой; 2—синечувствительный эмульсионный слой; 3—желтый фильтровый слой; 4—зеленочувствительный (ортохроматический) эмульсионный слой; 5—красночувствительный (панхроматический) эмульсионный слой; 6—подслой; 7—основа; 8—противоореальный слой



Цветные многослойные фотоматериалы могут быть и другого строения. Наиболее сложное строение имеют материалы для цветного диффузионного процесса типа «Момент». Строение различных кинофотоплёнок показано на рис. 2—4.

Фотографические и структурометрические свойства светочувствительных материалов в основном определяются размерами микрокристаллов галогенидов серебра, их



составом и условиями химической и спектральной сенсibilизации.

Эмульсии с большим размером зерен имеют высокую светочувствительность, но малую разрешающую способность, а эмульсии с малым размером зерен — малую светочувствительность, но высокую разрешающую способность. В табл. 1 приведены гранулометрические и фотографические характеристики некоторых современных фотографических материалов.

Таблица 1

Негативные фотографические материалы	Средний размер зерен, мкм	Общая чувствительность, ед. ГОСТ	Разрешающая способность, лин/мм
Высшей чувствительности	1—3	1000—4000	40—60
Высокочувствительные	0,5—1,0	400—1000	60—90
Средней чувствительности	0,3—0,5	100—400	100—160
Малочувствительные	0,2—0,3	10—100	200—400
Фототехнические для: микрофильмирования, точной фотографии и голографии	0,1—0,2	0,1—10	300—900
	0,03—0,1	0,001—0,2	1000—5000

Галогениды серебра чувствительны лишь к коротковолновой части видимого спектра света — синей. Для очувствления фотографической эмульсии к более длинноволновой части спектра в эмульсию вводят органические красители — спектральные сенсibilизаторы. Явление расширения спектральной чувствительности фотографических эмульсий называют *спектральной (оптической) сенсibilизацией*.

Применение сенсibilизирующих красителей позволяет создавать фотографические материалы, чувствительные ко всей видимой и ближней инфракрасной части спектра до 1360 нм.

В зависимости от спектральной чувствительности фотоматериалы делятся на *несенсibilизированные* (обычно позитивные) — чувствительные к синим и более коротким лучам света, *ортохроматические* — чувствительные к синим и зеленым лучам; *панхроматические* — чувствительные ко всему видимому спектру; *изопанхроматические* — равномерно чувствительные ко всему видимому спектру; *инфрапанхроматические* — чувствительные к синим лучам и инфракрасному излучению (рис. 5).

В табл. 2—5 приведены фотографические и спектральные характеристики отечественных фотоматериалов.

Одним из основных параметров фотоматериала является светочувствительность—способность фотографического слоя реагировать на действие лучистой энергии с

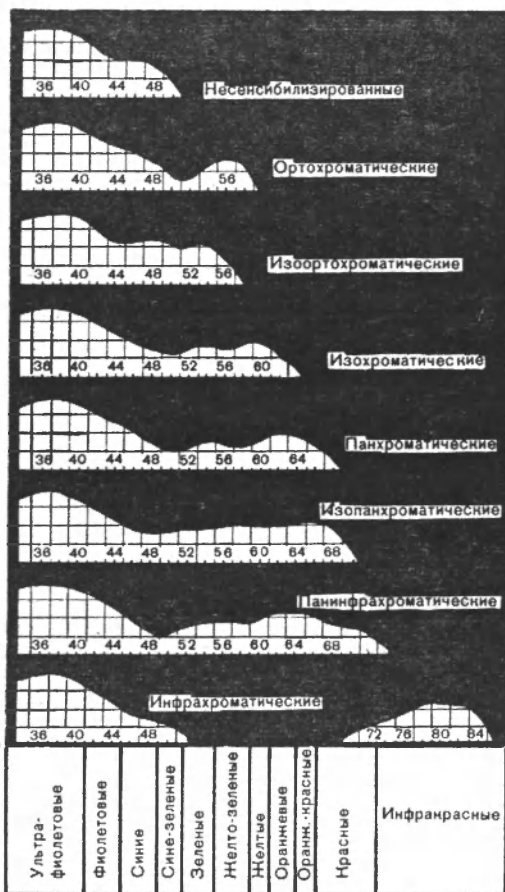


Рис. 5. Спектральная чувствительность кинофотоматериалов

образованием видимого почернения после химико-фотографической обработки фотоматериала.

Фотографические характеристики черно-белых кинофотоматериалов

Наименование готового материала	Фотографические показатели													
	Светочувствительность, ед. ГОСТ					Коэффициент контрастности		Оптическая плотность вуали	Фотографический широт:	Разрешающая способность, линий/мм	Предел усиления, мм	Температура плавления фотоэмульсионных слоев град.	Тип проявляющего раствора	Продолжительность проявления при 20°, мин
	общая	эффективных, % от общей		реоменисмен-даний		максимальный								
		ЖС-13, не менее в %	ОС-14, не менее в %	К-14, не менее в %	К-14, не менее в %									
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1														
<b>Фотоэмульсии «Фото-32»</b>	32	35	12	3	0,8	1,0—1,4	0,05—0,1	1,5	116	—	32	№ 2 ГОСТ 10691,2—73	6—10	
«Фото-65»	65	35	12	3	0,8	1,0—1,4	0,1—0,16	1,5	92	—	32	№ 2	6—10	
«Фото-130»	130	35	12	3	0,8	1,0—1,4	0,16—0,25	1,5	75	—	32	№ 2	8—14	
«Фото-250»	250	50	15	3	0,8	1,0—1,4	0,2—0,3	1,5	70	—	32	№ 2	8—14	
<b>Киноэмульсии</b>														
КН-1	11	—	—	—	0,65	—	0,1—0,13	—	135	650	50	№ 5 ГОСТ 10691,3—73	7—13	
КН-2	32	40	15	4	0,65	—	0,12—0,15	—	100	650	50	№ 5	7—13	
КН-3	90	—	—	—	0,65	—	0,15—0,20	—	78	650	50	№ 5	7—13	
КН-1	32	—	—	—	0,65	—	0,06	—	120	670	50	№ 5	4—10	
КН-2	50	40	15	5	0,65	—	0,10	—	110	670	50	№ 5	4—10	
КН-3	250	—	—	—	0,65	—	0,12	—	90	670	50	№ 5	5—11	
КН-4	350—500	40	15	8	0,65	—	0,20	—	75	670	50	№ 5	8—14	

\* Здесь и далее температура дается в градусах Цельсия.

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Кинолентка звуковая ЗТ-8	16—32	—	—	—	3 6	—	0,05—0,08	—	240	5 70	70		3,5—5,0	
	Кинолентки позитивные МЗ-3М с магнитными дорожками	2,8—5,5	—	—	2 6	2,8—3,2	0,04	—	110	—	70	ГОСТ 10691.4—73	2—4	
Кинолентки обращаемые	45	—	—	—	1,2—1,6	—	0,06	1,05	100—110	660	70		Продолжительность проявления	
	180	—	—	—	1,2—1,6	—	0,08	0,9	82—95	660—680	50			6—12
	45	—	—	—	1,0—1,25	—	0,07	1,05	85	650	70			8—10
	180	—	—	—	1,2—1,5	—	0,12	0,9	73	690—720	50			4—8
ОЧ-45	45	—	—	—	1,1—1,4	—	0,08	0,9	85	650	70		8—10	
Фотоластинки негативные Общего назначения «Фото-90»	90	16—22	—	4	0,9—1,7	1,2—2,0	0,10	1,2	70	560—690		№ 1 ГОСТ 10691.1—73	4—8	
	130	22—32	—	5 5	0,9—1,7	1,2—2,0	0,12	1,2	60	560—690		№ 1	4—8	
	180	32—45	—	8	0,9—1,7	1,2—2,0	0,13	1,2	60	560—690		№ 1	4—8	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
«Фото-250»	250	45— 65— 90		11	0,9—1,7	1,2—2,0	0,16	0,9	55	560— 690		№ 1	4—8
«Фото-350»	350	65— 90		16	0,9—1,7	1,2—2,0	0,20	0,9	55	560— 690		№ 1	4—3
Фотоге- метри- ческие плёнки													
ФТ 10	11—22				1,3±0,13	1,3—1,8	0,10	1,2	100	330		№ 2 ГОСТ 2817—50	9—12
ФТ 11	16—32				1,0±0,1	1,0—1,2	0,10	1,5	100	510±10		№ 2	9—12
ФТ 12	65—130				1,0±0,1	1,0—1,3	0,15	1,5	73	670±10		№ 2	9—12
ФТ 20	4—11				2,2±0,2	2,2—2,8	0,10	—	100	510		ФТ-2	2—5
ФТ 22	8				2,2±0,2	2,0—2,8	0,10	—	100	670±10		ФТ-2	4—12
ФТ 30	1—2				3,2	Нз м - нез 3 6	0,10	—	116	510		ФТ-2	2—5
ФТ 31	8—22				3,2	3,6	0,10	—	116	570±10		ФТ-2	2—5
ФТ 32	16—32				3,2	3,6	0,10	—	116	670±10		ФТ-2	2—5
ФТ 41	0,5—1,0				4,5	4,0	0,10	—	183	570±10		ФТ-2	2—4
ФТ 101	0,2—0,4				10,0	—	0,08	—	250	580±10		ИП 3	2—4
ФТ 111	1,8				10,0	—	0,10	—	170	560±10		ИП 3	2—1
ФТФ-2	180				5,7	5,0	0,10	—	100	570±10		ИП 3	2—4

Фотографические показатели черно-белых фотографических бумаг общего назначения

Тип фотобумаги	Градационная группа	Светоустойчивость, ед. ГОСТ	Полезный интервал экспозиции	Максимальная оптическая плотность, не менее, для бумаги					
				гладкой			структурной		
				глав-цевой	полу-матовой	матовой	глянцевой	полу-матовой	матовой
«Унибром»	М ткая	8—15	Не менее 1,4	1,80	1,30	1,25	1,45	—	—
	П лумягкая	8—15	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,45	1,20	1,20
	Н ормальная	8—15	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,45	1,20	1,20
	Контрастная	5—10	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,45	1,20	1,20
	Обобщенная	2—5	0,7	1,80	1,30	1,25	1,45	1,20	1,20
«Унибром» со знаком качества	М ткая	11—15	Не менее 1,4	1,85	1,5	1,35	1,50	—	—
	П лумягкая	11—15	1,2—1,3	1,85	1,5	1,35	1,50	—	—
	Н ормальная	11—15	1,0—1,1	1,85	1,5	1,35	1,50	—	—
	Контрастная	7—10	0,8—0,9	1,85	1,5	1,35	1,50	—	—
	Обобщенная	5—20	1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
«Фотобром»	Н ормальная	5—20	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
	Контрастная	5—20	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
	Обобщенная	2—5	0,7	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
«Новобром»	Контрастная	2—5	Не менее 0,7	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
	Полумягкая	5—15	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
	Нормальная	5—15	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
	Контрастная	5—15	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20	1,20
	Полумягкая	7—12	1,2—1,3	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40	1,30
«Новобром» со знаком качества	Нормальная	7—12	1,0—1,1	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40	1,30
	Контрастная	7—12	0,8—0,9	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40	1,30
	Полумягкая	3—15	1,4—1,7	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20	1,20
	Обобщенная	3—15	1,2—1,3	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20	1,20
«Бромпортрет»	Полумягкая	3—15	1,0—1,1	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20	1,20
	Нормальная	3—15	1,0—1,1	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20	1,20



Таблица 4

## Фотографические и эксплуатационные характеристики цветных кинофотопленок

Наименование фотоматериала	Фотографические и эксплуатационные показатели										Пропажа темля за время провала для при 20° мин	
	Общая светочувствительность, ед. ГОСТ	Коэффициент контрастности			Баланс контрастности не более	Суммарная оптическая плотность в узлах и за светопластом			Общая фотографическая широта	Общая разрезная способность пленки		Температура плавления фоточувствительного слоя, град.
		всего слоя	среднего слоя	верхнего слоя		синим	зеленым	красным				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>Фотопленки негативные</b>												
ДС-4	45	0,7—0,85	—	—	0,12	0,25	0,25	0,25	1,2	63	50	5—8
ЦНЦ-32	32	0,6—0,8	0,7±0,1	(0,7±0,1)+ 0,1—0,2	0,1	0,75—1,1	0,25—0,45	0,3	0,9	58	50	5—8
ЦНЦ-32	32	0,6—0,8	0,7±0,1	(0,7±0,1)+ 0,1—0,2	0,1	0,75—1,1	0,25—0,45	0,3	0,9	58	50	5—8
ЦНЦ-65	65	—	0,7±0,1	(0,7±0,1)+ 0,15	0,1	0,75—1,1	0,4—0,6	0,3	1,5	63	50	5—8
ЦНЦ-50	90	0,65±0,05	—	—	0,12	0,9±0,15	0,1±0,1	0,3	1,3	63	30	5—8
ЛОД-16	16	—	1,6—2,2	1,6—2,2	0,2	—	—	—	—	45	30	5—8
ЛОД-32	32	—	1,6—2,2	1,6—2,2	0,2	—	—	—	—	45	30	5—8
<b>Киноплёнки негативные</b>												
КС-5Н	22	0,6±0,1	Средний градиент	—	0,12	0,75—1,1	1,25—0,5	0,3	1,05	58	50	5—7
ЛН-7	65	0,6±0,05	0,6±0,05	0,6±0,05	0,1	0,75—1,1	0,3—0,6	0,3	1,5	63	33	5—7
ЛН-8	100	0,6±0,05	0,6±0,05	0,6±0,05	0,1	0,75—1,1	0,3—0,6	0,3	1,5	70	33	5—7
<b>Киноплёнки цветные</b>												
КП-М	0,2	1,0—1,15	—	—	0,1	—	—	—	1,2	73	50	6—9
КП-6	0,1	1,0—1,15	—	—	0,1	—	—	—	1,2	—	50	6—9



Наименование фотопленки	Фотографич. скен. и ак. плуатационны. показатели						Общая фотогра- фическая широта	Общая разре- шающая способ- ность, лин/мм	Темпе- ратура плавления фотогра- фических слоев, град.	Подожди тепличес- твенная проявля- ния при 20° мин			
	Коэффициент контрастности		Баланс контраст- ности, не более	Суммарная оптическая плотность вуали и маски за светофильт- ром		Общая фотогра- фическая широта							
	всех слоев	среднего и нижне- го слоев		синий	зеленый, красный, не бо- лее								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Киноплёнки позитивные													
ЦП-8P	0,2— 0,75	3,3±0,3			0,4		0,18			75	40	9	
ЦП-11	0,3	3,0±0,3			0,4		0,15			—	40	7—8	
Кинофотоплен- ки обрабатываемые													
ЦО-22	2,2	1,8—2,2			0,3		0,25			70	50	8—14	
ЦО-32Д	3,7	1,8—2,2			0,3		0,25			53	35	8—12	
ЦО-65	65	1,9—2,4			0,3		0,25			68	50	7—11	
ЦО-90Л	90	1,8—2,2			0,3		0,25			53	50	8—12	
ЦО-180Л	181	1,6—1,8			0,3		0,25			58	60	10—12	
ЦО-Т-90Л	90	1,6			0,2		0,2			82	70	8—14 (3,5—7)	
ЦО-6 (для получения копий с обращенных оригиналов)	0,4	0,9—1,15			0,25	2,0	0,25		0,9	68	34	8—10	

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Оптическая плотность  
вуали для каждого  
слоя

Фотографические показатели цветных фотографических бумаг

Таблица 5

Тип фото- бумаги	Группа или группа	Общая светочувст- витель- ность, ед. ГОСТ	Голый интеграл экспози- ции	Общий коэффициент контрастности для бумаги		Максимальная оптическая плотность, не менее, для бумаги		Оптическая плотность вуали, не более, за светофильтром		
				главце- вой	тисненой	главце- вой	тисне- ной	красным	зеленым	синим
«Фото- цвет-2»	Нормальная Контрастная	5-25	1,3-1,6	1,8-2,4	1,6-2,1	2,0	1,8	0,15	0,20	0,20
		5-25	1,0-1,2	2,5-3,3	2,2-3,0	2,0	1,8	0,15	0,20	0,20
«Фото- цвет-4»	Нормальная Контрастная	3-12	1,3-1,6	1,8-2,4	1,6-2,1	2,0	1,8	0,15	0,15	0,20
		3-12	1,0-1,2	2,5-3,3	2,2-3,0	2,0	1,8	0,15	0,15	0,20

Количественно светочувствительность выражают числом светочувствительности, определяемым в стандартных условиях экспонирования и фотографической обработки фотоматериала до оптимального (рекомендуемого) коэффициента контрастности. Способ выражения числа светочувствительности определяется критерием светочувствительности и формулой, по которой оно находится. В СССР число светочувствительности выражают в условных единицах ГОСТ, в США—в условных единицах ASA, в ГДР и ФРГ—в условных градусах ДИН.

Примерные соотношения величин общей светочувствительности в советской и зарубежных сенситометрических системах приведены в табл. 6.

Таблица 6

Соотношения величин светочувствительности фотоматериалов в разных сенситометрических системах (округленные величины)

В единицах ГОСТ	В единицах ASA	В единицах ДИН
1,4	1,3	2
2,8	2,5	5
5,5	5	8
11	10	11
22	20	14
32	40	17
65	80	20
130	160	23
250	320	26
400	400	27
700	630	29
800	800	30
1400	1250	32
2800	2500	35
5600	5000	38

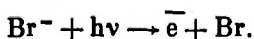
### Процесс образования скрытого изображения

Лучи света (лучистая энергия), падающие на галогенид серебра фотографического слоя, вызывают в нем в результате фотолиза образование скрытого изображения. Центры скрытого изображения представляют собой агрегаты (скопления) атомов серебра.

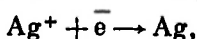
Галогениды серебра—полупроводники, обладающие как темновой проводимостью, так и световой фотопроводимостью. Темновая проводимость обусловлена подвиж-

ными межузельными ионами  $Ag^+$ , которые за счет флуктуаций тепловой энергии покидают узлы кристаллической решетки и переходят в межузельное пространство. Отсутствие ионов  $Ag^+$  в узлах кристаллической решетки или одновременно ионов серебра и брома вызывает дефекты кристаллов  $AgBr$ . В микрокристаллах галогенида серебра имеются и другие дефекты в виде сдвигов слоев кристаллической решетки относительно друг друга — дислокации, микротрещины, а также многочисленные инородные включения в виде  $Ag_2S$ , серебра, золота и различных соединений, образующихся чаще всего на дефектах кристаллической решетки в процессе получения фотографической эмульсии при химическом созревании. Инородные включения и дефекты кристаллической решетки галогенида серебра образуют «центры светочувствительности», которые служат центрами концентрации атомов серебра, выделяемых при фотоллизе галогенида серебра в результате действия лучистой энергии.

Процесс образования скрытого изображения может быть представлен следующим образом. При экспонировании фотографического слоя кванты лучистой энергии поглощаются галогенидом серебра в среднем равномерно во всем объеме зерен. Каждый поглощенный квант лучистой энергии вызывает выделение одного свободного электрона и образование атома галогена:



Электрон, имея некоторый запас энергии, переходит из своего основного состояния в зону проводимости и свободно перемещается внутри кристалла. Дефекты кристаллической решетки и инородные включения, образующие центры светочувствительности, служат энергетическими ловушками электронов. Движущийся электрон захватывается ловушкой — центром светочувствительности, сообщая ему отрицательный заряд. Находящийся рядом положительно заряженный межузельный ион серебра  $Ag^+$  притягивается отрицательно заряженным центром и нейтрализуется электроном, образуя атом серебра



увеличивающий размер и энергетические возможности центра светочувствительности. Этот центр способен вновь захватить свободный электрон, выделяющийся под действием света. Отрицательно заряженный центр притягивает следующий межузельный ион серебра, нейтрализует его до атома серебра и т. д. Таким образом происходят образование и рост центра скрытого изображения в процессе экспонирования фотографического слоя. Схема

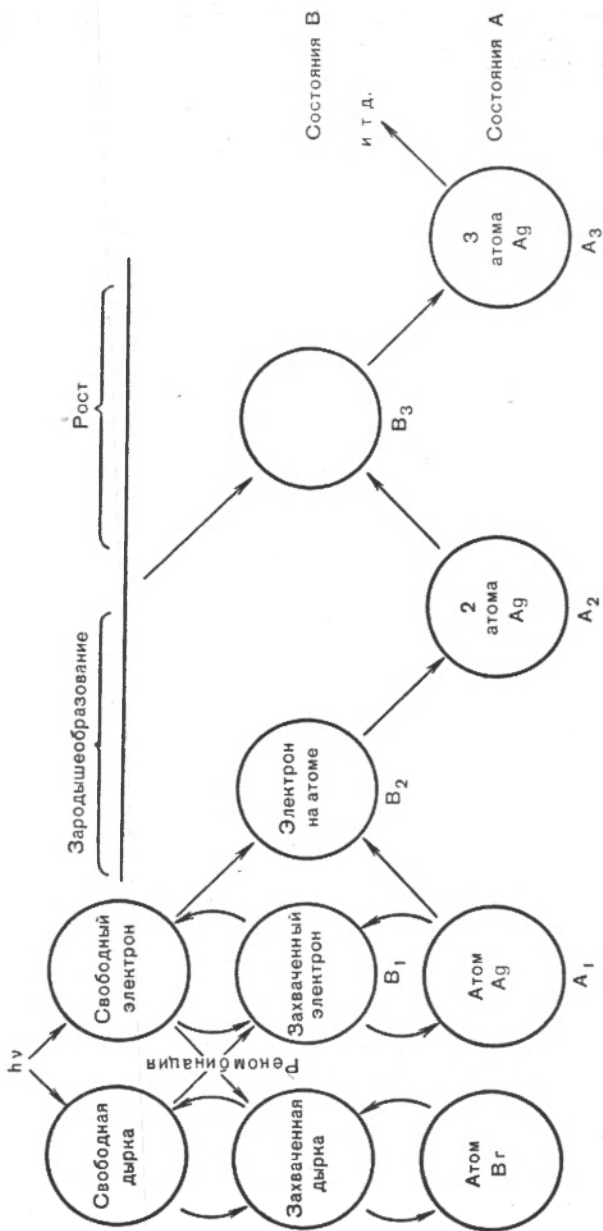
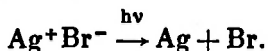


Рис. 6. Схема электронных переходов при образовании скрытого изображения

электронных переходов при образовании скрытого изображения показана на рис. 6.]

Возможно также, что вначале на центре светочувствительности адсорбируется межузельный ион серебра, который затем нейтрализуется свободным электроном с образованием атома серебра, после чего на центре вновь адсорбируется  $\text{Ag}^+$  и т. д. Однако, несмотря на изменение порядка протекания первичных стадий, процесс образования частиц скрытого фотографического изображения, по существу, не меняется и суммарно может быть выражен следующим уравнением:



Образовавшийся в процессе фотолиза атом галогена поглощает желатина фотографического слоя.

Для образования проявляемого центра скрытого изображения микрокристалл должен поглотить минимум 3—4 кванта света, в среднем — 10—20 квантов и более.

Образование скрытого изображения связано с размерами и распределением центров светочувствительности по объему микрокристалла галогенидов серебра. Различают скрытое изображение, образующееся на поверхности (поверхностное) и внутри зерен — глубинное.

По размерам центры скрытого изображения подразделяют на самые мелкие — предцентры, субцентры — и крупные стойкие центры. Проявляемы только лишь центры скрытого изображения, предцентры и субцентры не вызывают проявления. В зависимости от условий образования центры скрытого изображения могут иметь от нескольких (3—4 атома) до сотен атомов серебра.

### Общая характеристика процессов химико-фотографической обработки фотографических материалов

Важнейшей стадией получения фотографического изображения является процесс фотографической обработки. На этой стадии происходят визуализация скрытого изображения (превращение в видимое) объекта съемки при проявлении и стабилизация (закрепление) фотографического изображения при его фиксировании и промывке.

В цветном фотографическом процессе фотографическая обработка усложняется, так как кроме основных стадий проявления и фиксирования необходимо растворить и удалить из фотографического слоя образовавшееся серебро, чтобы оно не зачерняло цветное изображение.

В процессах с обращением изображения процесс проявления проводят дважды: первое проявление — нега-

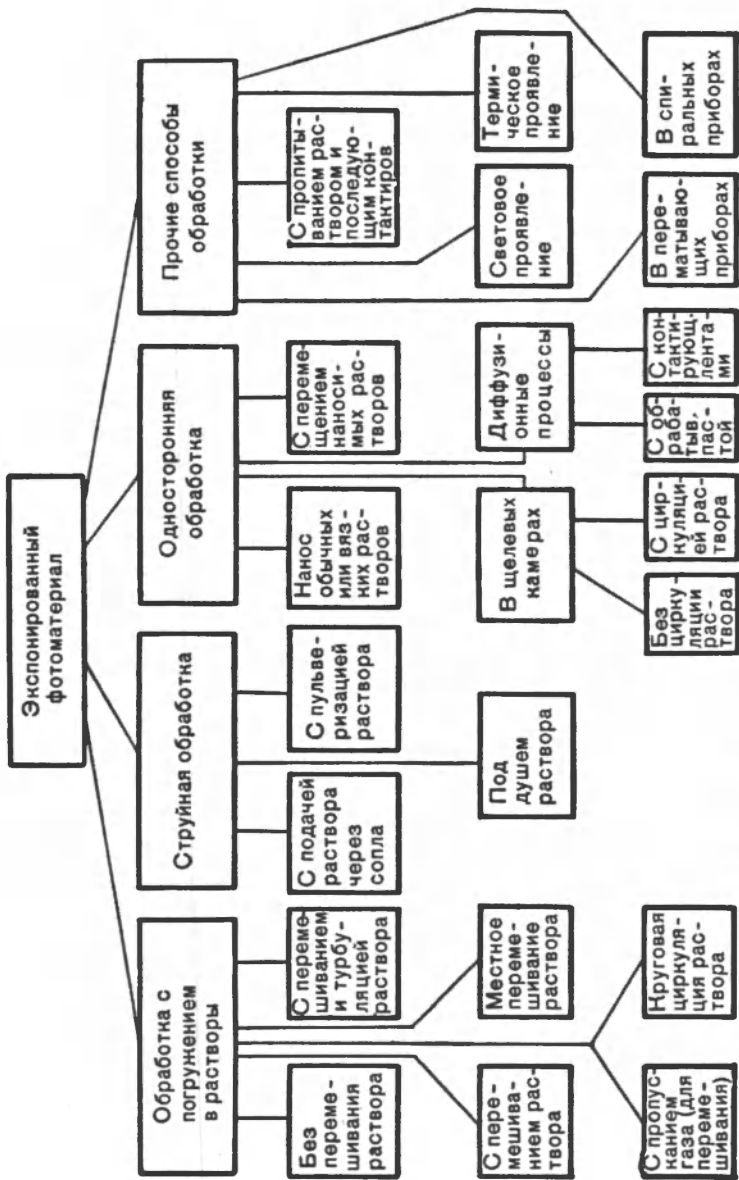


Рис. 7 Различные способы химико-фотографической обработки кинофотоматериалов

тивное и второе — для образования обращенного (позитивного) изображения. Неотъемлемыми стадиями процесса обращения служат также отбеливание и растворение серебра негативного изображения, фиксирование, промежуточные и окончательная промывки фотоматериала.

Стадии проявления, фиксирования, отбеливания и промывки — основные в процессе обработки светочувствительных материалов. Для придания материалу дополнительных фотографических и физико-механических свойств, исправления ошибок экспонирования и проявления фотоматериал и готовое фотографическое изображение могут быть подвергнуты дополнительной обработке — гиперсенсibiliзации, латенсификации, дублированию, пластификации, усилению, ослаблению, тонированию, профилактической, реставрационной обработке.

Для получения различных изобразительных эффектов в художественной фотографии и кинематографии применяют особые способы обработки фотоматериалов (голокопия, изогелия, фотограмма, монохромия, псевдосоляризация, структурное изображение и др.)

Процессы обработки фотоматериалов можно проводить различными способами с применением различного фотооборудовывающего оборудования — проявочных машин, приборов спирального и перематывающего типов, баков, кювет и др.

Разнообразие способов осуществления фотографической обработки кинофотоматериалов, используемых в практике фотографии, показано на рис. 7.

Из указанных способов обработки фотографических материалов наиболее широкое применение находит обработка с погружением в растворы, которую можно проводить в проявочных машинах, вертикальных баках, кюветах, спиральных бачках и т. п. Другие способы обработки требуют специального оборудования и применяются реже.

Таблица 7

Продолжительность процессов химико-фотографической обработки галогенсеребряных кинофотоматериалов

Наименование процессов обработки	Температура обрабатывающих растворов, град.	Продолжительность стадии	
		проявления	фиксирования (стабилизации)
Медленные	15 — 20	Десятки минут и более	Десятки минут и более
Обычные	18 — 22	6 — 20 мин	10 — 20 мин
Ускоренные	20 — 30	2 — 8 мин	4 — 10 мин
Быстрые	30 — 50	10 — 60 с	10 — 60 с
Сверхбыстрые	50 — 80 и более	0,5 — 5 с	0,2 — 5 с



По скорости получения фотографического изображения процессы химико-фотографической обработки делятся на медленные, обычные (нормальные), ускоренные, быстрые и сверхбыстрые. Медленные и обычные процессы обработки проводятся при  $15-22^{\circ}$ , а быстрые и сверхбыстрые — при  $30-80^{\circ}$  и более.

Общая продолжительность обычных процессов в десятки раз превышает продолжительность быстрых процессов обработки фотоматериалов (см. табл. 7).

Продолжительность других стадий процесса химико-фотографической обработки фотоматериалов может колебаться от нескольких секунд до нескольких часов в зависимости от строения фотоматериала, назначения и состава обрабатывающего раствора, температурного и гидродинамического режима процессов обработки.

---

## Глава I. Процесс проявления

---

### Общие сведения

**Проявление**— процесс усиления скрытого изображения в миллионы и миллиарды раз, в результате которого образуется видимое фотографическое изображение.

**Проявление**— сложный физико-химический процесс, сущность которого заключается в избирательном восстановлении галогенидов серебра фотографического слоя.

Избирательный характер процесса проявления состоит в том, что проявляются лишь те микрокристаллы галогенида серебра, на которые подействовал свет. При длительном проявлении начинает восстанавливаться галогенид серебра неэкспонированных зерен, что приводит к образованию фотографической вуали. В процессе цветного проявления галогенсеребряных материалов наряду с избирательным восстановлением галогенидов серебра протекает и процесс образования красителей.

Способность проявителя восстанавливать экспонированные микрокристаллы со значительно большей скоростью, чем неэкспонированные (вуаль), количественно выражают отношением скоростей проявления изображения и вуали, которое характеризует степень избирательного действия проявителя

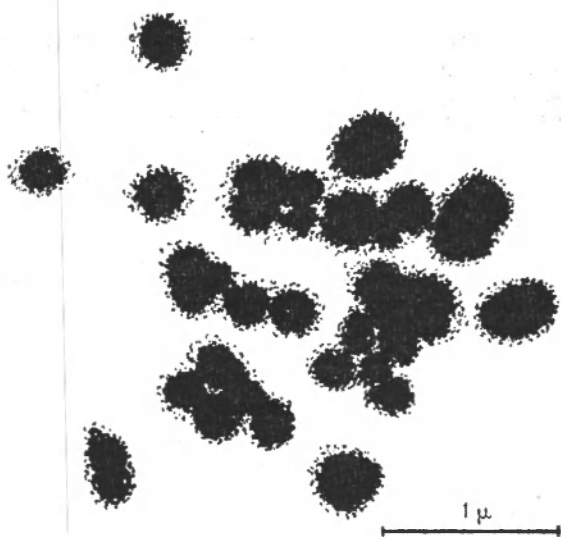
$$U = K \frac{V_{\text{и}}}{V_{\text{в}}},$$

где  $U$ —степень избирательного действия;  $K$ —коэффициент пропорциональности (обычно 100);  $V_{\text{и}}$ —скорость проявления изображения;  $V_{\text{в}}$ —скорость проявления вуали.

Существует два типа проявления— *физическое* и *химическое*.

В процессе *физического* проявления серебро изображения восстанавливается из ионов серебра, находящихся в проявителе. Физическое проявление можно осуществлять до фиксирования и после фиксирования.

При физическом проявлении «до фиксирования» фото-материал проявляют после экспонирования без предвари-



*a*



*б*

Рис. 8. Зерна серебра изображения, образованные при физическом (*a*) и химическом (*б*) проявлении

тельного удаления галогенида серебра. Физическое проявление «после фиксирования» осуществляют с предварительным растворением и удалением галогенида серебра, в результате чего в светочувствительном слое остаются только центры скрытого изображения.

Серебро для построения изображения при физическом проявлении поступает не из кристаллов галогенидов серебра, а из проявителя.

В процессе физического проявления ионы серебра, находящиеся в растворе, восстанавливаются на центрах скрытого изображения и образуют в светочувствительном слое видимое изображение. Почернение, образующееся при физическом проявлении, состоит из очень мелких компактных частиц серебра, и поэтому фотографическое изображение — мелкозернистое (рис. 8).

Недостатки физического проявления — это малая светочувствительность (для получения одинаковых почернений при физическом проявлении экспозиция должна быть в пять раз и более выше, чем при химическом), нестабильность проявляющих растворов и длительность процесса проявления.

На практике в основном применяют химическое проявление. Избирательное восстановление ионов серебра при химическом проявлении происходит не из проявителя, как в случае физического проявления, а непосредственно из кристаллической решетки галогенида серебра светочувствительного слоя.

В зависимости от химической природы проявляющие вещества делятся на органические и неорганические.

В основе действия неорганических проявляющих веществ лежит способность ионов некоторых металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ) и неорганических соединений (гидразин, гидросиламин, гидросульфит, перекись водорода и др.) избирательно восстанавливать ионы серебра. Однако в практике фотографии неорганические проявляющие вещества применяют редко.

Органические проявляющие вещества, обладающие более высокими фотографическими и эксплуатационными свойствами, практически полностью вытеснили неорганические вещества из практики фотографии, и поэтому мы их рассматривать не будем.

#### **Основные компоненты проявляющего раствора и их роль в процессе проявления**

Применяемые на практике проявители — это водные растворы, имеющие в своем составе следующие основные компоненты:

проявляющее вещество;  
вещество, сохраняющее активность проявителя (сохраняющее вещество);

вещество, ускоряющее процесс проявления (ускоряющее вещество);

противовуалирующее вещество.

Фотографические и эксплуатационные (практические) свойства проявляющего раствора определяются природой и содержанием указанных веществ. Для придания проявителям необходимых свойств в них дополнительно можно вводить активаторы, дубители, смачиватели, пластификаторы, загустители, антифризы, растворители галогенидов серебра.

### Проявляющие вещества

Основной составной частью проявляющего раствора служат проявляющие вещества, обуславливающие фотографические и практические свойства проявителя. Проявляющие вещества — химические восстановители, однако не любой восстановитель может быть проявляющим веществом. Сильный восстановитель будет восстанавливать все ионы серебра как в экспонированных, так и в неэкспонированных участках слоя, давая равномерное почернение по всему светочувствительному слою; слабый восстановитель вообще не вызывает видимых изменений в слое. Поэтому фотографическое проявляющее вещество — такой восстановитель, который галогенид серебра экспонированных зерен восстанавливает со значительно большей скоростью, чем неэкспонированных, т. е. имеющий свойство избирательного проявления. Кроме того, проявляющие вещества должны хорошо растворяться в воде, быть стойкими к окислению кислородом, давать бесцветные и растворимые продукты окисления, быть безвредными как в восстановленной, так и в окисленной форме.

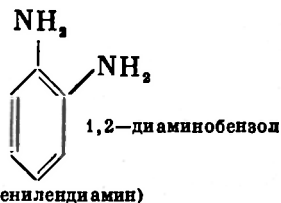
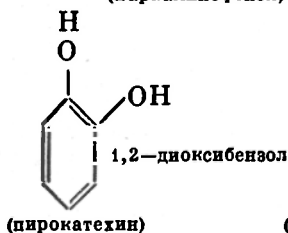
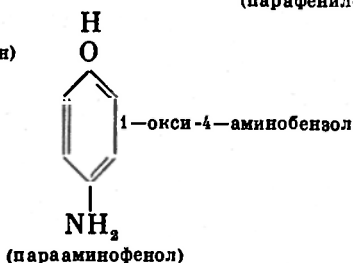
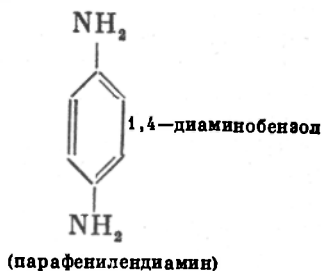
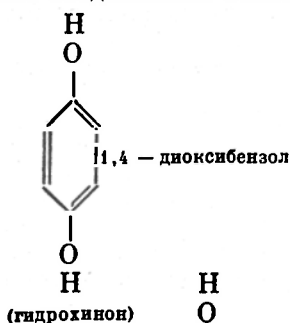
Проявляющие вещества классифицируют как по строению, так и по их фотографическому действию. Органические проявляющие вещества — производные ароматического ряда, содержащие не менее двух активных — оксигрупп или их сочетание.

Еще в конце XIX века А. и Л. Люмьеры и М. Андресен пытались установить связь между химическим строением и проявляющими свойствами органических соединений.

Они сформулировали следующие правила, определяющие фотографические свойства проявляющих веществ:

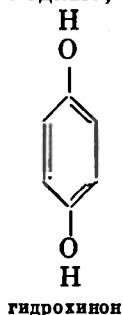
1. Для того чтобы органическое соединение ароматического ряда имело свойство проявляющего действия, оно должно содержать две окси-(—ОН) или две амино-

(—NH<sub>2</sub>) группы или одну окси- и одну аминогруппу. К таким соединениям относятся:

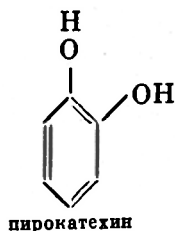


2. У производных бензола эти группы находятся в орто- или параположении одна относительно другой. Метaproизводные не имеют проявляющего свойства.

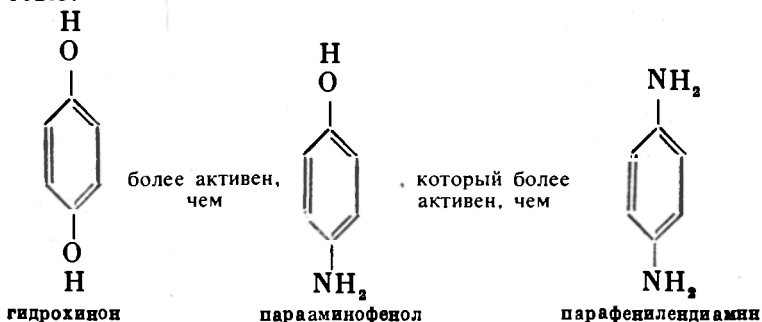
3. Соединения, содержащие указанные группы в параположении, проявляют более энергично, чем ортопроизводные, т. е.



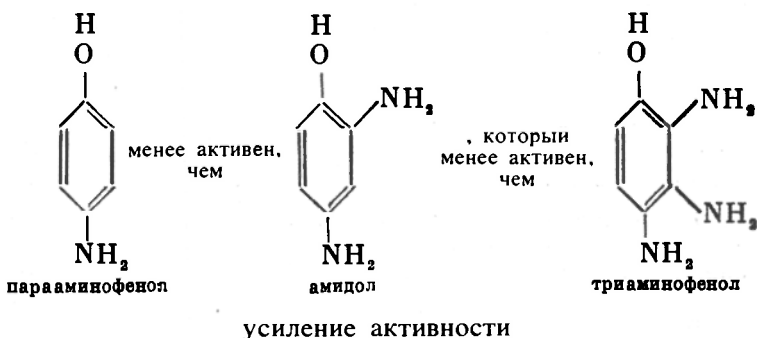
фотографически  
более активен,  
чем



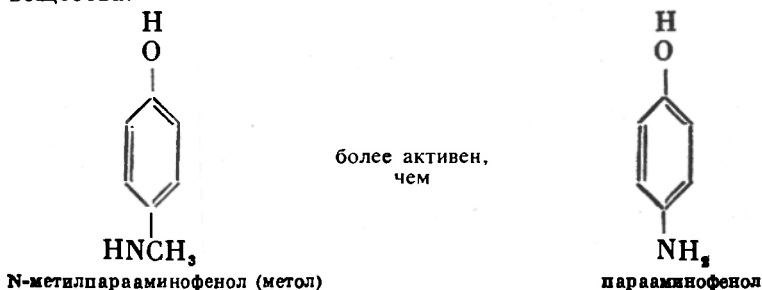
4. Производные бензола с двумя ---ОН группами более активны, чем с одной —ОН и одной --NH<sub>2</sub>; соединения с двумя —NH<sub>2</sub> группами обладают еще меньшей активностью:



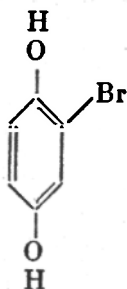
5. Фотографическая активность соединений, имеющих более двух групп —ОН или —NH<sub>2</sub>, повышается с увеличением числа активных групп:



6. Замещение водорода —ОН или —NH<sub>2</sub> группы алкильными группами повышает проявляющую способность вещества:



7. Замещение водорода бензольного ядра на бром или хлор повышает проявляющую способность вещества:



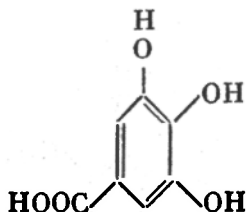
бромгидрохинон (адурол)

более активен,  
чем



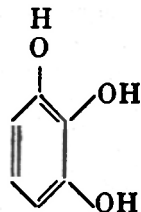
гидрохинон

8. Замена водорода бензольного ядра кислотной группой ( $-\text{COOH}$  или  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) понижает проявляющую активность вещества:



галловая кислота

менее активна,  
чем



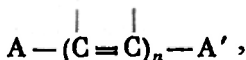
пирогаллол

9. Соединения, содержащие две оксигруппы, проявляют только в щелочной среде. Проявляющие вещества с одной окси- и одной аминогруппой могут проявлять без щелочи, но медленно.

10. Соединения, содержащие три активные группы, но несимметрично расположенные, проявляют более энергично, чем вещества, содержащие две группы.

Увеличение числа аминогрупп повышает проявляющую способность. Проявляющая способность повышается при введении метильной группы в бензольное ядро.

В 1935 г. Дж. Кендалл дополнил выводы предыдущих исследователей и показал, что соединение может быть проявляющим веществом, если оно имеет формулу

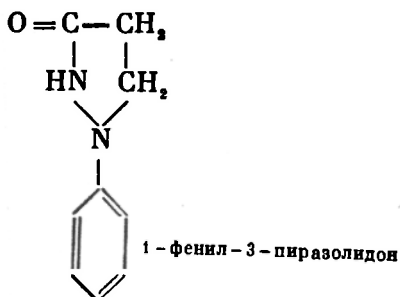


где А и А' — активные группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$ ,  $-\text{NR}_1$ ,  $-\text{R}_2$ , а  $n=0$  или целому числу. Если  $n=0$ , то это неорганические проявляющие вещества (перекись водорода, гидразин, гидроксилламин), если  $n=1$  и более, то это



органические проявляющие вещества; случаю  $n-1$  соответствуют пирокатехин, ортоаминофенол, ортофенилендиамин, аскорбиновая кислота;  $n=2$  отвечает гидрохинону, парааминофенолу и парафенилендиамину.

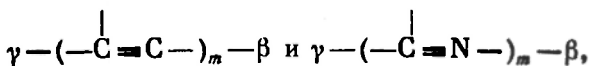
Некоторые проявляющие вещества представляют собой производные гетероциклов. Одно из наиболее известных гетероциклических проявляющих веществ — фенидон (1-фенил-3-пиразолидон)



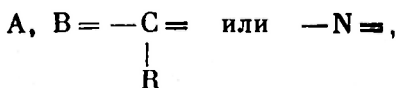
В середине 50-х гг. В. Пельц уточнил выводы предыдущих исследователей и модифицировал формулу Кендалла следующим образом:



которая включает



где  $\gamma$  или  $\beta = -\text{OH}$  или  $-\text{NR}_2$  ( $\text{R} = -\text{H}$  или алкил),



$$x=0, 1, 2, \dots$$

### Практически применяемые проявляющие вещества

Известны тысячи химических соединений, имеющих проявляющие свойства, однако в практике фотографии находят применение всего лишь 10—20 проявляющих веществ. К тому же следует отметить, что за последние сто лет существования фотографии синтезировано всего лишь несколько проявляющих веществ, нашедших широкое практическое применение. В практике черно-белой фотографии это прежде всего фенидон, открытый как проявляющее вещество в 1940 г.

Такое ограниченное число проявляющих веществ, ис-

пользуемых на практике, объясняется требованиями, предъявляемыми свойствам проявляющих веществ. Эти свойства — высокая фотографическая активность, хорошая растворимость, стабильность на воздухе и в растворах, высокая скорость диффузии в желатиновых слоях, малая токсичность, экологическая безвредность и низкая стоимость.

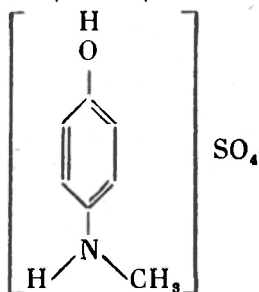
Ниже рассмотрены фотографические свойства основных проявляющих веществ. Эти свойства могут значительно изменяться в зависимости от щелочности и состава проявляющих растворов.

**Гидрохинон** (1,4-диоксibenзол, парадииоксибензол) — энергичное проявляющее вещество.



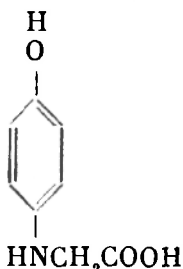
Скорость проявления гидрохиноном сильно зависит от щелочности и концентрации бром-ионов в растворе. Проявляет контрастно и с малой плотностью вуали. При окислении гидрохинона образуется хинон, который может переходить в оксигидрохинон, диоксигидрохинон и оксихиноны, имеющие коричневую окраску и оказывающие дубящее действие. Гидрохинон находит широкое применение в контрастных проявителях, а в смеси с метолом и фенидоном обладает высокой суперрадикальной активностью, и эту смесь применяют в большинстве негативных проявителей. Открыт как проявляющее вещество в 1880 г.

**Метол** (N-метилпарааминофенолсульфат) (1891 г.) — энергичное проявляющее вещество:



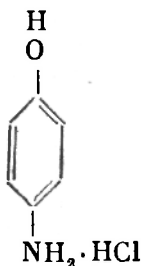
Проявляет быстро, дает мягкое (малоконтрастное) изображение с хорошей проработкой в тенях и с небольшими плотностями в светах; вуаль значительна. Широкое применение метол находит в мелкозернистых проявителях. В смеси с гидрохиноном дает эффект супераддитивности, смесь применяют в метолгидрохиновых проявителях различного назначения.

**Глицин** (1,4-оксифенилглицин, параоксифениламиноуксусная кислота) (1891 г.)—медленноработающее проявля-



ющее вещество. Дает мелкозернистое изображение с малой вуалью. Глицин, в отличие от других проявляющих веществ, практически не окисляется кислородом воздуха и не окрашивает изображение. Применяется главным образом в сочетании с метолом или парафенилендиамином для мелкозернистого проявления негативов. Глицингидрохиноновые проявители применяют для обработки фотобумаг.

**Парааминофенол** (4-аминофенолхлоргидрат) (1888 г.)—мягкорботающее проявляющее вещество, дающее низкие

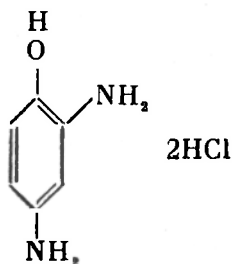


плотности вуали даже при повышенных температурах.

Находит применение в известном концентрированном проявителе «Родинал» *n*-Аминофенол часто применяют в смеси с гидрохиноном.

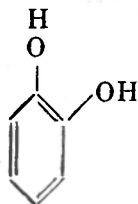
**Парафенилендиамин** (1,4-диаминобензол) (1888 г.)— особенно медленно работающее проявляющее вещество. Дает мелкозернистое изображение с низкой чувствительностью. Изображение, полученное в парафенилендиаминовом проявителе, имеет черный тон в проходящем свете, а в отраженном—кремовый оттенок.

Производные парафенилендиамина находят широкое применение в цветной фотографии. Парафенилендиамин и его производные могут вызывать аллергию у некоторых людей.



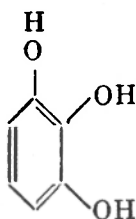
**Амидол** (2,4-диаминофенолдихлоргидрат) (1891 г.)— энергично работающее (даже в кислой среде) проявляющее вещество, быстро окисляющееся в растворе. Амидоловый проявитель сохраняется не более нескольких часов и должен быть применен сразу после приготовления. При проявлении фотобумаг он дает изображение с холоднo-черным тоном. Амидол в смеси с парафенилендиамином и бисульфитом натрия дает проявляющие растворы с высокой стабильностью.

**Пирокатехин** (1,2-диоксibenзол, ортодиоксibenзол, катехол) (1880 г.)— активное проявляющее вещество, по структуре и свойствам подобное гидрохинону. Пирокате-



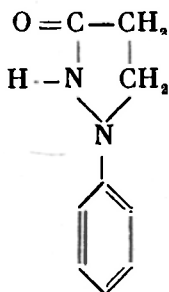
хин и его продукты окисления вызывают интенсивное окрашивание желатины в местах образования изображения. Это окрашивание эффективно может быть использовано в процессах усиления малых плотностей изображения. Пирокатехин сохраняет высокую фотографическую активность в присутствии растворителей галогенидов серебра; находит применение в проявляюще-фиксирующих растворах.

**Пирогаллол** (1,2,3-триоксибензол) (1850 г.) — мягко-работающее проявляющее вещество. Активность пирогал-



ловых проявителей повышается при добавлении парафенилендиамина. При малом содержании веществ, сохраняющих активность проявителя, продукты окисления пирогаллола интенсивно окрашивают желатиновый фотографический слой в коричневато-желтый цвет. Пирогаллоловые проявители быстро окисляются кислородом воздуха и поэтому применяются сразу после приготовления. Исползованные растворы не хранятся. Для увеличения скорости проявления в пирогаллоловые проявители вводят другие, более активные проявляющие вещества. Алкилпроизводные пирогаллола более стабильны в растворе и не окрашивают кожу рук.

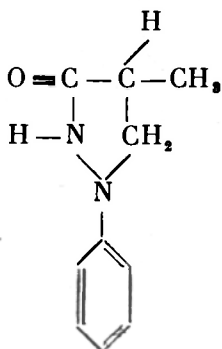
**Фенидон** (1-фенил-3-пиразолидон) (1940 г.) — проявляющее вещество средней активности с высокой вуалиру-



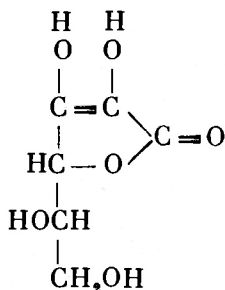
ющей способностью. Фенидон в проявляющих растворах один используется редко. Обладает высоким суперради-

тивным действием с проявляющими веществами типа гидрохинона. Значительно активнее метола в проявителях с гидрохиноном и применяется в концентрациях в 5—10 раз меньших. В проявляющих растворах применяется в смеси с гидрохиноном, с которым он работает наиболее оптимально. Проявители с фенидоном устойчивы к накоплению бромидов, обладают высоким постоянством свойств и равномерностью проявления.

**Метилфенидон** (1-фенил-4-метилпиразолидон-3, фенидон В) по своим свойствам подобен фенидону, однако он более устойчив (меньше окисляется) в щелочной среде и при повышенных температурах.

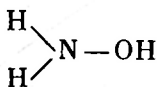


**L-аскорбиновая кислота** (витамин С) (1931 г.)— проявляющее вещество с большим индукционным пери-



одом и малой вуалирующей способностью. Аскорбиновая кислота в смеси с метолом или фенидоном дает активные проявляющие растворы.

**Гидроксиламин** (1884 г.)— проявляющее вещество, об-



разующее нестабильные проявители.

## Физические свойства проявляющих веществ

Наименование (в скобках вспомогательные)	Гидрохинон	Метил	Глицерин	Парааминофенол	Параформальдегид	Амидол	Пирогалловый	Пирогалловый	Фенил	1-хлор-2-бензиловый спирт
Молекулярный вес	110,1	344,4	167,2	Основание: 109,1 хлоргидрат: 145,5	108,1	197,1	110,1	126,1	162,2	176,1
Температура плавления, °	170	Основание: 87 сульфат: 160	220—247	Основание: 190 хлоргидрат: разлагается около 306	Основание: 145—147 хлоргидрат разлагается	205	105	131—133	121	190—192
Растворимость в воде (г в 100 мл при 20°)	8	4	0,02	Основание: 1,2 хлоргидрат: 10	Растворим в спирте	25	30	40	2	30
Растворимость в других растворителях	Растворим в спирте и эфире	Растворим в спирте	Малорастворим в спирте, ацетоне, бензоле и эфире	Растворим в спирте	Растворим в спирте и эфире	Растворим в спирте	Растворим в спирте, хлороформе, метиле и эфире	Растворим в спирте и эфире	Растворим в спирте и бензоле	Растворим в спирте
Токсичность	Относительно безвреден в малых количествах	Может вызывать раздражение кожи	—	Может вызывать дерматиты и астму	Может вызывать дерматиты или бронхитальную астму	Может вызывать дерматиты и либронхитальную астму	Может вызывать дерматиты	При вдыхании может вызывать астму	Малотоксичен	Один из основных витаминов в продуктах питания

Гидразин  $\text{NH}_2\text{—NH}_2$  (1885 г.) и его производные не нашли широкого применения как проявляющие вещества из-за высокой токсичности, вуалеобразования, трудной растворимости и плохой воспроизводимости. Основные физические свойства применяемых на практике проявляющих веществ приведены в табл. 8.

### Сохраняющие вещества

Все органические проявляющие вещества — сильные восстановители и легко окисляются не только в процессе проявления, но и кислородом, находящимся в воде и воздухе. Чтобы предохранить проявитель от окисления и уменьшить содержание окисленной формы проявляющего вещества, в проявитель вводят сохраняющие вещества, предохраняющие от окисления (антиокислители).

Наиболее широко в качестве сохраняющего вещества в проявителях применяют сульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Сульфит натрия в проявляющем растворе предохраняет проявляющее вещество от окисления кислородом, поддерживает постоянство концентрации активной формы проявляющего вещества, восстанавливая окисленные формы (хинон и хинонимин) в сульфопроизводные, обладающие проявляющей способностью, препятствует окрашиванию желатины фотослоя продуктами окисления, поддерживает в проявителе слабощелочную реакцию и в большой концентрации служит растворителем бромида серебра.

Щелочные проявляющие растворы без вещества, предохраняющего от окисления, очень быстро окисляются, окрашиваются продуктами окисления проявляющих веществ и теряют свои свойства. В присутствии сульфита проявители сохраняются длительное время без изменения.

Процесс окисления проявляющих веществ рассмотрен ниже на примере гидрохинона. Окисление гидрохинона в отсутствие сульфита протекает с образованием полимерных соединений (гуминовых кислот) бурого цвета.

В присутствии сульфита образовавшийся хинон вступает во взаимодействие с ним с образованием моносulfоната гидрохинона. Моносulfонат гидрохинона имеет проявляющую способность и может участвовать в процессе проявления. При дальнейшем окислении в присутствии сульфита моносulfонат гидрохинона превращается в дисulfонат гидрохинона, не имеющий проявляющего свойства.

Способность защищать проявитель от окисления имеют и другие вещества (аскорбиновая кислота, гидроксил-амин, мышьяковистокислый натрий), однако наилучшие результаты достигаются при использовании сульфита,

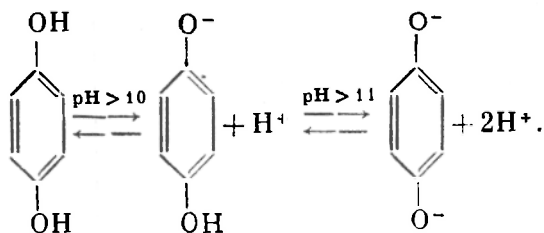


поэтому он получил наибольшее практическое применение в проявляющих растворах.

### Вещества, ускоряющие проявление

Один из основных компонентов проявляющего раствора — щелочь — ускоряющее проявление вещество.

При отсутствии щелочи в проявляющем растворе процесс проявления протекает медленно или вообще не идет. Это связано с тем, что проявляющее свойство большинства проявляющих веществ имеет не молекула вещества, а его активная форма — ион, образующийся в результате диссоциации молекулы проявляющего вещества в щелочной среде. Например, активной формой гидрохинона является не молекула, а анионы:



Из различных состояний проявляющего вещества наибольшую проявляющую способность (активность) имеют анионы (отрицательно заряженные ионы), затем — нейтральные молекулы и наименьшую — катионы (положительно заряженные ионы). Повышение щелочности проявителя приводит к увеличению содержания активной формы проявляющего вещества, способной восстанавливать ионы серебра светочувствительного слоя.

Основная роль щелочи в проявляющем растворе сводится к созданию определенной концентрации водородных ионов (рН). При равных рН проявителя действие различных щелочей практически одинаково. С повышением рН проявляющего раствора скорость проявления растет.

Скорость проявления различными проявляющими веществами в большой степени зависит от рН проявителя.

На рис. 9 приведены кривые зависимости оптической плотности изображения  $D$  от рН проявителя для различных проявляющих веществ.

Из рисунка следует, что такие проявляющие вещества, как гидрохинон и пирогаллол, начинают проявлять только в щелочной среде. В кислой среде проявляющую способность имеет лишь амидол.

Важным практическим свойством проявителя, зависящим от природы и концентрации щелочи, следует считать кислотно-основную буферность, от которой зависят постоянство и длительность работы проявляющего раствора (истощаемость). Углекислые щелочи дают растворы с более высокой кислотно-основной буферной емкостью, чем едкие щелочи.

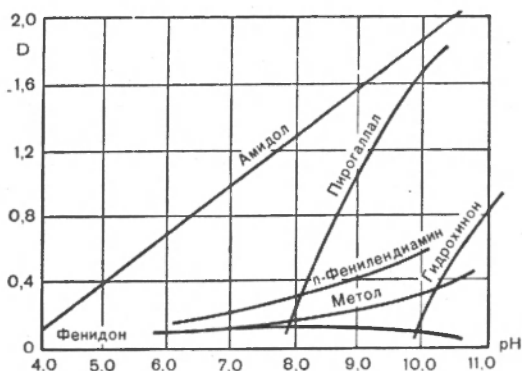


Рис. 9. Кривые зависимости оптической плотности изображения от pH проявляющих растворов с различными проявляющими веществами при постоянной продолжительности проявления

В табл. 9 приведены пороговые pH проявляющих растворов с различными проявляющими веществами. За порог проявляющего действия принимают такой pH проявителя, при котором для различных проявляющих веществ образуется едва заметное почернение изображения над вуалью.

Таблица 9

Пороговые pH проявляющих растворов для различных проявляющих веществ

Проявляющие вещества (концентрация)	Пороговый pH
Амидол (19,7 г/л)	4,0
Фенидон (22 г/л)	6,0
p-Фенилендиамин (10,8 г/л)	6,25
Метол (4 г/л)	7,25
Пирогаллол (12,6 г/л)	8,0
Глицин (16,7 г/л)	9,0
p-Аминофенол (10,9 г/л)	9,35
Пирокатехин (11 г/л)	9,5
Гидрохинон (11 г/л)	10,0

Величина рН различных проявителей колеблется в широких пределах: от 8,0—9,0 в медленноработающих проявителях до 12,0—13,0 и более в энергичноработающих проявителях, применяемых в скоростных процессах обработки фотоматериалов.

Щелочь в проявляющем растворе необходима также и для нейтрализации галогенводородной кислоты, образующейся в процессе проявления.

В качестве щелочи в проявляющих растворах используются углекислый калий (поташ)  $K_2CO_3$ , углекислый натрий  $Na_2CO_3$  (сода), тетраборат натрия  $Na_2B_4O_7$  (бура), трехзамещенный фосфорнокислый натрий  $Na_3PO_4$ , органические основания (вторичные или третичные амины, например триэтаноламин), едкий натр  $NaOH$ , едкое кали  $KOH$  и др. Содержание щелочей в проявителях изменяется в широком диапазоне. Концентрация соды или поташа в проявителях колеблется от нескольких граммов до 50 г и более в 1 л (в цветных проявителях концентрация углекислой щелочи достигает 80 г/л), а едкого натра или едкого кали — до 20—40 г/л. Максимальная скорость проявления изображения в проявителях с углекислыми щелочами достигается при концентрации углекислого натрия или углекислого калия 4—5%.

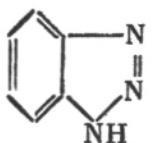
Содержание щелочи в проявляющем растворе определяется необходимыми скоростью проявления и кислотно-основной буферной емкостью.

### **Противовуалирующие вещества**

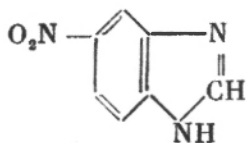
Несмотря на высокую избирательную способность проявляющих веществ, наряду с восстановлением измененного светом (экспонированного) галогенида серебра при длительном проявлении начинает восстанавливаться и галогенид неэкспонированных участков слоя, образуя равномерное по всему слою почернение — вуаль. Вуаль отрицательно сказывается на фотографических и структурметрических характеристиках изображения (снижаются чувствительность, коэффициент контрастности, разрешающая способность). Для предотвращения роста вуали при проявлении в проявляющие растворы вводят противовуалирующие вещества. Их действие заключается в торможении проявления в начальной его стадии, что приводит к увеличению индукционного периода. Особенно сильно замедляется проявление вуали и слабоэкспонированных участков изображения. Сущность действия противовуалирующего вещества состоит в образовании труднорастворимых соединений с ионами серебра, что снижает их концентрацию и тормозит восстановление проявителем.

Введение противовуалирующего вещества в проявитель усиливает его избирательное действие.

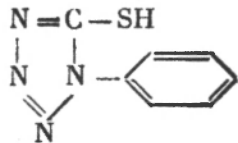
Наиболее широкое применение в качестве противовуалирующих веществ находят бромистый калий (KBr), йодистый калий (KI), органические соединения — бензотриазол, 5-метилбензотриазол, 6-нитробензимидазол и 1-фенил-5-меркаптотетразол



бензотриазол



6-нитробензимидазол



1-фенил-5-меркапто-  
тетразол

Органические противовуалирующие вещества оказывают более сильное действие, чем бромистый калий. В зависимости от состава и назначения проявителя содержание противовуалирующего вещества в нем различно. Содержание KBr в проявителях с низким pH (8,5—10,0) составляет 1—3 г/л, а в активных проявителях с pH=11,0 и более достигает 10—20 г в 1 л. Органические противовуалирующие вещества вводят в значительно меньших концентрациях — сотые или десятые доли грамма в литре проявителя. Следует учитывать, что при проявлении с органическими противовуалирующими веществами наряду с резким уменьшением вуали наблюдается снижение чувствительности и повышение коэффициента контрастности; продолжительность проявления в них значительно увеличивается.

### Специальные добавки

Помимо основных компонентов в проявляющие растворы вводят также различные специальные добавки, которые могут существенно изменить их физико-химические и фотографические свойства.

С целью повышения светочувствительности и ускорения проявления в проявители вводят так называемые активаторы проявления — гидразин, полиэтиленгликоли (полиокс-100), 1-парааминофенил-3-аминопиразолин (АП-3), которые повышают светочувствительность или скорость проявления изображения на 30—40%.

Кроме сульфита натрия в качестве сохраняющих веществ в ряде проявителей используют аскорбиновую

кислоту и гидроксилламин. Чтобы увеличить срок действия амидолового, глицинового и пирогаллолового проявителей, в них часто добавляют молочную кислоту.

Для проявления внутренних (глубинных) центров скрытого изображения или уменьшения зернистости изображения в проявители вводят растворители галогенида серебра — тиосульфаты или роданиды щелочных металлов — в небольших концентрациях (1,0—5,0 г/л) или сульфит натрия в концентрациях более 50 г/л.

В некоторые щелочные проявители вводят алюмокалиевые квасцы, которые реагируют с едкой щелочью с образованием алюминатов, характеризующихся большой буферной емкостью.

В проявитель для обработки при повышенной температуре часто добавляют вещества, уменьшающие набухаемость эмульсионного слоя. Для этого вводят сернокислый натрий  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в концентрации 50—150 г/л, этиловый спирт, алюмокалиевые квасцы 10—30 г/л. Если проявление проводят при низких температурах (ниже  $0^\circ$ ), в проявителе часть воды заменяют гликолем и увеличивают содержание щелочи.

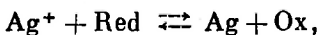
С целью предотвращения образования *кальцевой сетки* — выделения нерастворимых солей на поверхности фотографического слоя — в воду вводят вещества, снижающие жесткость: динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (1,0—2,0 г/л), известную под названием «трилон-Б», гексаметафосфат натрия и др.

При повышении вязкости проявляющего раствора в него вводят оксиэтилцеллюлозу, натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы и др.

Чтобы улучшить равномерность проявления, к проявителю добавляют поверхностно-активные вещества (смачиватели), обычно это соли щелочных металлов различных эфиров алкенил- или сульфоянтарной кислоты.

### Физико-химические процессы проявления

Проявление — сложный физико-химический восстановительный процесс, сущность которого заключается в восстановлении ионов серебра из кристаллической решетки галогенида серебра (химическое проявление) или из раствора (физическое проявление) до металлического серебра, образующего почернение фотографического изображения. В общем виде процесс проявления можно записать в виде



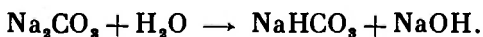
где Red — проявляющее вещество или его активная восстанавливающая форма; Ox — окисленная форма проявляющего вещества. Из уравнения реакции следует, что процесс восстановления ионов серебра проявляющим веществом обратим. Окисленная форма проявляющего вещества, например хинон, — сильный окислитель, способный легко окислять металлическое серебро.

Вместе с тем процесс проявления в целом необратим, что обусловлено протеканием в нем ряда вторичных необратимых реакций, в результате которых продукт основной реакции — окисленная форма проявляющего вещества — связывается сульфитом и в дальнейшем не участвует в процессе. Поэтому процесс восстановления ионов серебра в проявляющем растворе смещается вправо и протекает необратимо с образованием металлического серебра почернения.]

Процесс цветного проявления в химическом отношении еще более сложен сравнительно с черно-белым проявлением. Это связано с тем, что цветное изображение строится из красителей, образующихся в результате реакций первичных продуктов окисления проявляющих веществ с цветными компонентами, содержащимися в фотографических слоях цветного фотоматериала.

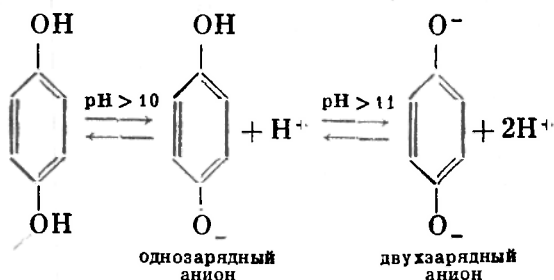
Основные химические реакции, протекающие при проявлении скрытого изображения в светочувствительном галогенсеребряном слое и проявляющем растворе, рассмотрены на примере проявления бромсеребряного материала в проявителе, содержащем гидрохинон, сульфит натрия, углекислый натрий, бромистый калий и воду.

Уже при растворении компонентов проявителя начинают протекать реакции, без продуктов которых невозможен процесс восстановления серебра. При растворении углекислого натрия в воде протекает процесс гидролиза, в результате которого образуется едкая щелочь:



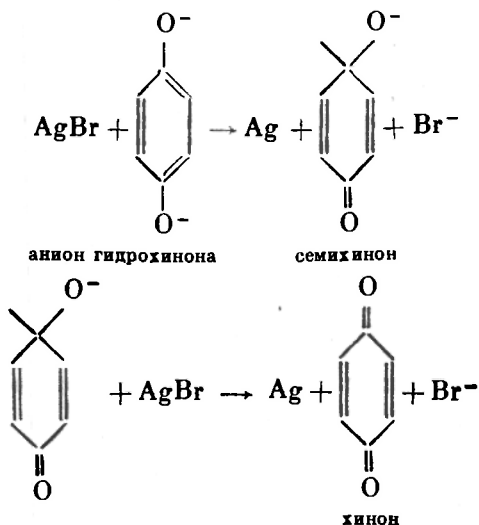
Некоторое количество щелочи получается при взаимодействии сульфита с окисленной формой проявляющего вещества, которая образуется в результате окисления проявителя кислородом воздуха при хранении. В результате раствор приобретает щелочную реакцию, которая способствует переводу молекул гидрохинона в активную ионную форму, имеющую проявляющие свойства.

Гидрохинон — слабая двухосновная кислота, диссоциирующая в щелочной среде по двум ступеням с образованием активной формы одно- и двухзарядного анионов:

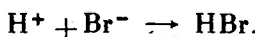


Данные реакции происходят в проявляющих растворах при хранении до начала проявления в них фотоматериала.

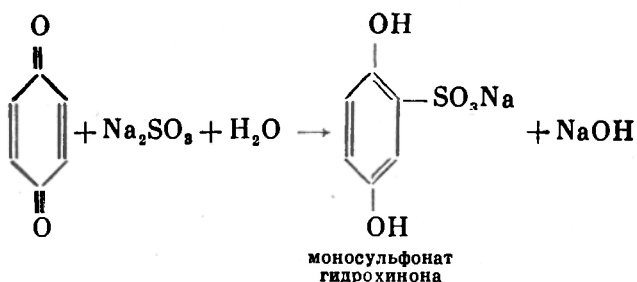
Основной процесс восстановления галогенида серебра проявителем протекает по следующим уравнениям реакций:



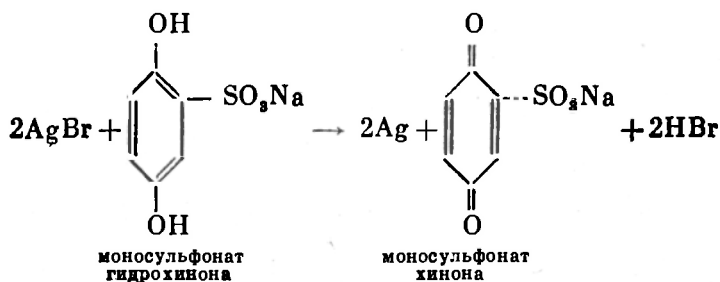
Как видно из уравнений реакций, двухзарядный анион гидрохинона восстанавливает два атома серебра, окисляясь до хинона. Образующиеся ионы брома ( $\text{Br}^-$ ) соединяются с ионами водорода ( $\text{H}^+$ ), находящимися в проявляющем растворе, и образуют бромистоводородную кислоту:



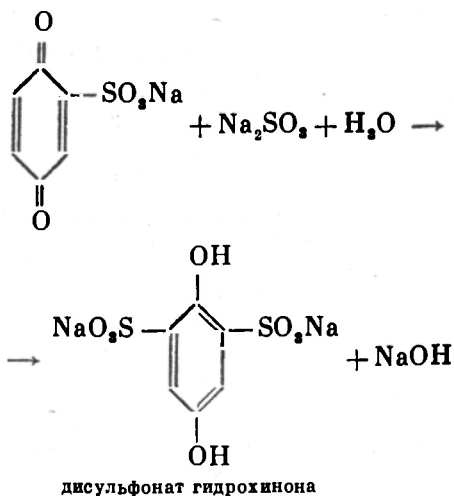
С образованием хинона в действие вступает сульфит. В результате их взаимодействия образуется моносulfонат гидрохинона:



Моносulfонат гидрохинона обладает проявляющей способностью и участвует в процессе проявления:

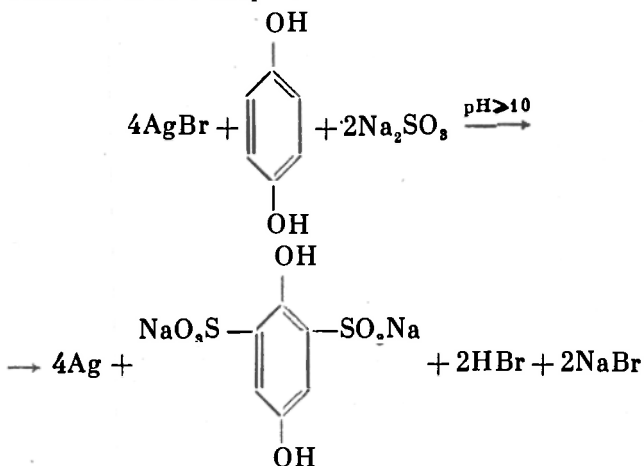


Образовавшийся моносulfонат хинона реагирует с сульфитом и превращается в дисulfонат гидрохинона, не обладающий проявляющей способностью, и в дальнейших процессах не участвует.

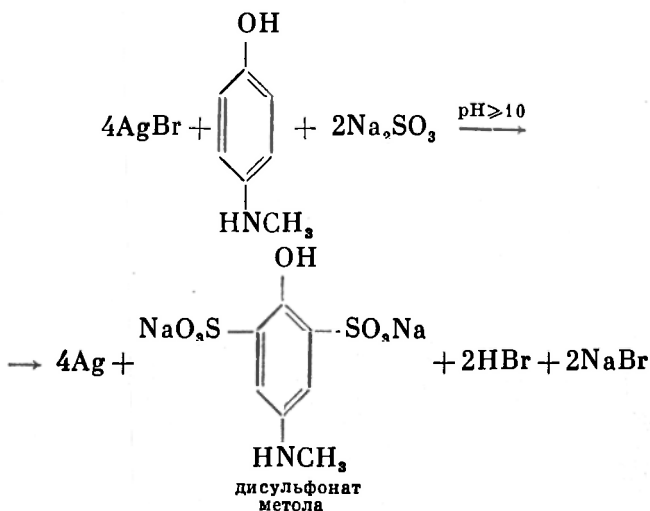




На основании приведенных отдельных стадий проявления экспонированного бромида серебра можно написать общее уравнение процесса выделения серебра изображения при восстановлении галогенида серебра в светочувствительном слое материала:



При проявлении в метоловом проявителе процесс восстановления бромида серебра метолом с образованием серебра протекает по следующему суммарному уравнению реакции:



В процессе проявления метол окисляется до дисульфоната метола, не обладающего проявляющей способностью.

Из приведенных уравнений следует, что в сульфитсодержащем проявителе одна молекула двухзарядного проявляющего вещества способна восстановить четыре атома серебра. Образующаяся бромистоводородная кислота (HBr) вступает в реакцию нейтрализации со щелочью проявителя:



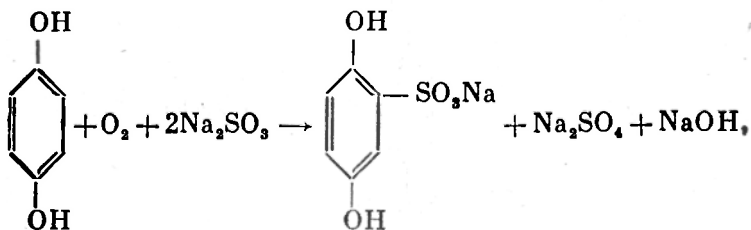
Бромистый натрий (NaBr), полученный в результате реакций, диссоциирует в растворе с образованием ионов натрия и брома:



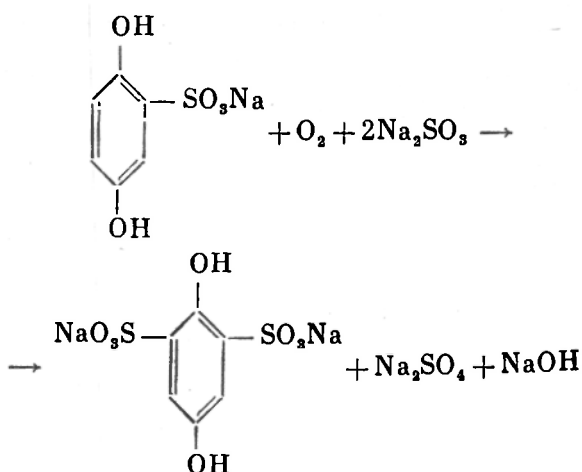
В результате реакции нейтрализации щелочь проявителя расходуется, и pH проявляющего раствора в процессе работы снижается особенно быстро и в значительной степени в проявителях с малой буферной емкостью. Снижение pH проявителя приводит к уменьшению содержания активной формы проявляющего вещества.

Наряду с восстановлением ионов серебра и при хранении проявляющего раствора протекают процессы окисления проявляющего вещества кислородом. Процесс окисления проявляющего вещества и сульфита кислородом протекает несколько иначе, чем при восстановлении ионов серебра. Различие состоит в том, что при окислении кислородом в качестве промежуточного продукта окисления проявляющего вещества образуется пероксидное соединение, которое реагирует со второй молекулой проявляющего вещества или сульфитом с образованием хинона и сульфата. Образовавшийся хинон реагирует с сульфитом так же, как указано выше.

Процесс окисления гидрохинона кислородом в присутствии сульфита в проявляющем растворе может быть выражен следующими суммарными уравнениями реакций:



моносульфонат гидрохинона



дисульфонат гидрохинона

Из уравнений реакций следует, что при окислении проявляющего раствора кислородом, в отличие от окисления бромидом серебра, образуется едкая щелочь, что способствует повышению щелочности проявителя.

Аналогичные процессы окисления в присутствии сульфита протекают и с другими проявляющими веществами.

Следовательно, при проявлении проявляющая способность проявителя снижается в связи с уменьшением содержания проявляющего вещества и его активной формы.

В процессе работы проявителя проявляющее вещество расходуется:

- 1) на основной процесс восстановления ионов серебра;
- 2) при окислении кислородом;
- 3) на адсорбцию значительного количества (до 30%) желатиной светочувствительного слоя и унос из проявляющего раствора.

Концентрация бром-ионов ( $\text{Br}^-$ ) в процессе проявления повышается, и накапливающийся в проявляющем растворе свободный бромид тормозит проявление изображения.

Таким образом, уменьшение содержания проявляющего вещества, понижение pH и накопление бромидов в проявителе в процессе работы приводят к его истощению и снижению скорости проявления фотографического изображения. Проявители с большой буферной емкостью меньше истощаются, так как в сильно забуференных проявителях pH практически не изменяется в процессе проявления.

Высокой стойкостью к влиянию бромидов характери-

зуются фенидоновые (метилфенидоновые) проявители, так как скорость проявления ими мало зависит от концентрации бромида в проявляющем растворе.

При создании проявителей учитывают все факторы, влияющие на скорость и длительность их работы. Используемые на практике проявители, за исключением специальных, имеют достаточно большую восстановительно-окислительную и кислотно-основную буферность, что обеспечивает неизменность фотографических свойств проявителя в течение длительного времени работы.

### Механизм процесса проявления

Образование фотографического изображения в процессе проявления основано на избирательном действии проявляющего вещества на галогенид серебра светочувствительного слоя.

Избирательное действие и быстрое проявление экспонированных микрокристаллов галогенида серебра обусловлены наличием у них центров скрытого изображения (центров проявления), представляющих собой зародыши серебра (скопления атомов серебра). При проявлении серебряные частицы центров проявления выполняют роль гетерогенного катализатора, ускоряющего процесс восстановления ионов серебра проявителем в экспонированном светочувствительном слое.

Схематически последовательность элементарных стадий процесса проявления можно представить следующим образом:

1. Диффузия активной формы проявляющего вещества к поверхности микрокристаллов галогенида серебра.
2. Адсорбция проявляющего реагента на их поверхности.
3. Передача электрона проявляющего реагента центру скрытого изображения
4. Диффундирование электрона и иона серебра к месту реагирования.
5. Взаимодействие электрона с ионом серебра с образованием атома серебра.
6. Отложение атома серебра на центре скрытого изображения.

Или, суммируя эти стадии, результат процесса проявления может быть выражен взаимодействием двух основных компонентов:

- а) активная форма проявляющего вещества → окисленная форма проявляющего вещества + электрон;
- б) галогенид серебра + электрон → металлическое серебро + ион галогена.

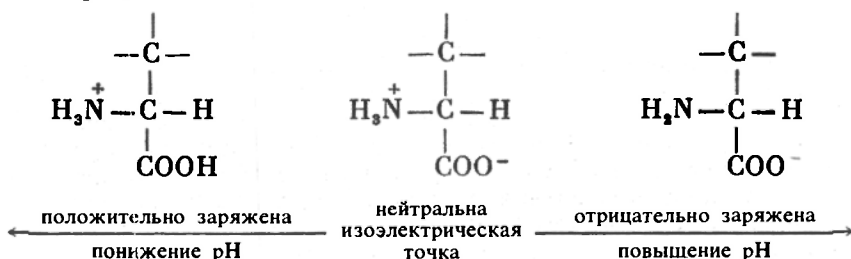
Рассмотрим более подробно стадии, протекающие при проявлении фотографического изображения в бромсеребряных светочувствительных слоях.

В микрокристалле галогенида серебра каждый положительный ион серебра или отрицательно заряженный ион галогена симметрично окружен шестью ионами противоположного заряда, чтобы насытить валентность каждого центрального иона. Иное положение на поверхности микрокристалла. Каждый поверхностный ион окружен только пятью ионами противоположного заряда, а часть связей остается ненасыщенными.

Наиболее устойчивое состояние ион имеет при полном насыщении связей, поэтому поверхностные ионы серебра микрокристалла бромистого серебра притягивают и сильно удерживают на поверхности микрокристалла слой ионов брома ( $\text{Br}^-$ ). Адсорбированные отрицательно заряженные ионы брома в свою очередь притягивают равное число положительно заряженных ионов из раствора, например ионов калия ( $\text{K}^+$ ). Силы притяжения между ионами брома и калия много меньше, чем между ионами серебра и брома.

Следовательно, поверхность микрокристаллов галогенидов серебра окружена двойным электрическим слоем из отрицательно заряженных ионов галогена, например брома, и положительно заряженных ионов, например калия.

Однако, несмотря на то, что на слое ионов брома адсорбировано равное число положительно заряженных ионов калия, более сильное притяжение между ионами серебра и брома приводит к тому, что каждый микрокристалл галогенида серебра становится отрицательно заряженным. Этому способствует также то, что при получении фотографической эмульсии в нее вводят избыток ионов брома и каждый микрокристалл галогенида серебра в фотографическом слое окружен желатиной, адсорбированной на его поверхности. Желатина, состоящая из аминокислот, электрически нейтральна только в изоэлектрической точке ( $\text{pH}=4,8-5,1$  для щелочной желатины), в щелочном проявляющем растворе желатина заряжается отрицательно:



Таким образом, в проявляющем растворе микрокристалл галогенида серебра окружен отрицательно заряженным барьером, состоящим из адсорбированных отрицательно заряженных ионов брома и молекул желатины, препятствующих проникновению к поверхности микрокристалла отрицательно заряженных частиц, в том числе и проявляющего вещества, так как активная форма большинства проявляющих веществ (особенно производных оксибензола и аминифенола)—анионная форма. Например, проявляющей способностью в гидрохиноновых проявителях характеризуется не молекула гидрохинона, а анион



хинона в щелочной среде.

Центры скрытого изображения—частицы серебра—нарушают целостность отрицательно заряженного электрического слоя. В месте расположения центра скрытого изображения электрический слой отсутствует (образуется разрыв), и отрицательные ионы проявляющего вещества имеют возможность проникать к скоплению атомов серебра. Однако отталкивающая сила рядом расположенных отрицательно заряженных ионов и молекулы желатины позволяет проникать к центру скрытого изображения лишь ионам проявляющего вещества с достаточно большой кинетической энергией. Сила отталкивания отрицательно заряженного слоя на ион проявляющего вещества тем больше, чем выше его заряд. Взаимодействие электрического защитного слоя, окружающего микрокристалл, и иона проявляющего вещества определяет наличие и величину индукционного периода процесса проявления.

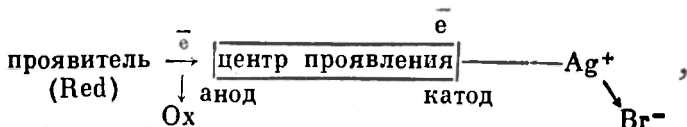
Ионы проявляющего вещества с достаточной активностью и кинетической энергией подходят к центрам скрытого изображения, реагируя с образованием металлического серебра. В результате серебряный центр увеличивается в размерах, а защитный слой становится еще более разорванным. Уменьшение действия защитного слоя способствует повышению концентрации активной формы проявляющего вещества в зоне реакции и увеличению скорости реакции проявления; чем выше заряд иона проявляющего вещества, тем больше будет ускорение. Начавшаяся реакция восстановления серебра протекает по автоката-

талитическому закону, т. е. с непрерывно возрастающей скоростью, пока весь галогенид серебра микрокристалла не восстановится до атомного серебра, образующего почернение фотографического изображения.

За время существования фотографии предложено несколько теорий механизма процесса проявления, но ни одна из них полностью не объясняет всего многообразия стадий и процессов, протекающих при проявлении скрытого изображения.

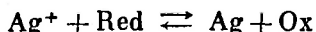
В настоящее время приняты два механизма процесса проявления — *электрохимический* (*электродный*) и *адсорбционно-каталитический*.

*Электрохимический механизм* предполагает образование локальной гальванической пары:



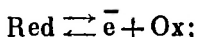
в которой анодом служит часть центра проявления, находящаяся в контакте с проявителем, а катодом — поверхность раздела с галогенидом серебра микрокристалла.

Реакция восстановления ионов серебра

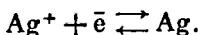


протекает в две стадии с промежуточной передачей электрона от поверхности раздела (центр проявления/проявляющий раствор) к поверхности раздела (центр проявления/галогенид серебра микрокристалла) через серебряный центр проявления:

1) отдача электрона ( $\bar{e}$ ) проявляющим веществом центру проявления (анодный процесс):



2) выделение атома серебра на центре проявления при нейтрализации электроном положительного заряда иона серебра (катодный процесс):



*Адсорбционно-каталитический механизм* предполагает, что проявляющее вещество адсорбируется на микрокристалле галогенида серебра (центре проявления) с образованием активированных комплексов с ионами  $\text{Ag}^+$ . Эти комплексы распадаются преимущественно на поверхности центра проявления с образованием атома серебра и окисленной формы проявляющего вещества.

Однако можно предположить, что на различных стадиях процесс проявления протекает как по электрохимическому, так и по адсорбционно-каталитическому механизмам, дополняющим один другой.

### Кинетика процесса проявления

Как указано выше, проявление скрытого фотографического изображения представляет собой многостадийный физико-химический восстановительный процесс. Общая кинетика процесса проявления (зависимость оптической плотности изображения от продолжительности проявления—скорость протекания процесса) зависит от ряда элементарных стадий:

набухания фотографического слоя;

диффузии проявляющих веществ и компонентов проявителя из раствора к галогениду серебра;

адсорбции проявляющих веществ и других компонентов проявляющего раствора;

восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  до атомного серебра;

химических реакций окисленной формы проявляющих веществ с компонентами проявителя и продуктами реакций;

диффузии продуктов реакций из фотографического слоя в раствор.

Скорость процесса проявления зависит от состава и концентрации компонентов проявляющего раствора, условий проявления—температуры, продолжительности, степени перемешивания (гидродинамического режима) и др.

Общая скорость процесса определяется скоростью самой медленной стадии. Однако если скорости разных стадий различаются не более чем на порядок, каждая из них влияет на общую скорость процесса.

В зависимости от скорости отдельных стадий и их вклада в общую скорость кинетика процесса проявления может быть *диффузионной*—если общая скорость определяется стадией диффузии; *химической*—при лимитировании проявления физико-химическими процессами; *смешанной*—если скорости диффузионных и физико-химических стадий одинаковы или близки между собой.

В значительной степени на кинетику процесса проявления влияют строение и свойства фотографического материала—толщина фотографического слоя, содержание твердой фазы (галогенида серебра) и желатины, задубленность и др., а также условия экспонирования светочувствительного слоя. Кинетический характер проявления слабэкспонированных участков изображения—химический



или смешанный, а сильноэкспонированных — диффузионный или смешанный.

На рис. 10 показана кривая зависимости оптической плотности изображения  $D$  от продолжительности проявления  $t$ . Рассматривая кинетическую кривую на рис. 10, можно видеть, что рост оптических плотностей изображения начинается не сразу, а через некоторый промежуток времени  $t_0$  после погружения фотоматериала в проявитель.

Промежуток времени от момента погружения фотоматериала в проявитель до появления первых следов изображения называется *индукционным периодом проявления*  $t_0$ . После индукционного периода следует период резкого повышения скорости роста оптических плотностей, и при длительном проявлении наступает момент, когда плотность почернения достигает максимального значения и остается постоянной при дальнейшем проявлении.

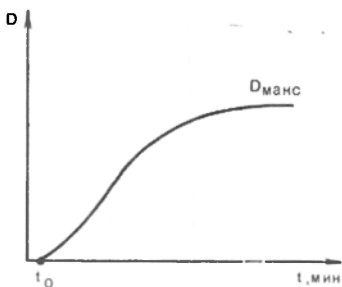


Рис. 10. Кривая зависимости оптической плотности почернения ( $D$ ) при постоянной экспозиции от продолжительности проявления ( $t$ )

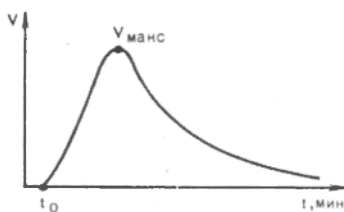


Рис. 11. Кривая зависимости скорости проявления изображения ( $V$ ) от времени проявления ( $t$ )

По кинетической кривой можно судить о скорости процесса проявления. Тангенс угла наклона касательной к кривой в данной точке характеризует скорость проявления изображения в данный момент времени.

На рис. 11 показана кривая зависимости скорости проявления изображения от продолжительности проявления. Индукционный период проявления характеризуется нулевой скоростью. После индукционного периода скорость проявления резко возрастает до максимальной и затем постепенно уменьшается, приближаясь к нулю.

Индукционный период обусловлен природой процесса проявления галогенидов серебра слоя.

Продолжительность индукционного периода зависит от различных факторов: химической природы проявляющего вещества, состава проявляющего раствора, строения светочувствительного слоя и др.

Значительное влияние на величину индукционного периода оказывает заряд иона активной формы проявляющего вещества. Чем выше заряд, тем больше индукционный период проявления.

Например, гидрохинон, проявляющую способность которому придает двухзарядный анион, имеет значительно больший индукционный период, чем метол, которому проявляющие свойства сообщает однозарядный анион. Увеличение индукционного периода наблюдается при увеличении содержания бром-ионов в проявителе. При повышении концентрации проявляющего вещества в проявляющем растворе индукционный период уменьшается.

В практике фотографии большое значение имеет зависимость показателей фотографических свойств материалов от продолжительности проявления.

На рис. 12 показана зависимость величин светочувствительности  $S$ , коэффициента контрастности  $\gamma$  и оптической плотности вуали  $D_0$  от длительности  $t$  проявления.

Светочувствительность и коэффициент контрастности вначале растут до их максимумов, затем начинают снижаться, в то время как оптическая плотность вуали

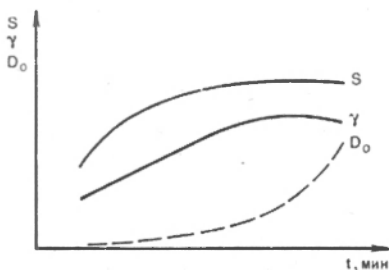


Рис. 12. Кривые зависимости чувствительности ( $S$ ), коэффициента контрастности ( $\gamma$ ) и оптической плотности вуали ( $D_0$ ) от продолжительности проявления ( $t$ )

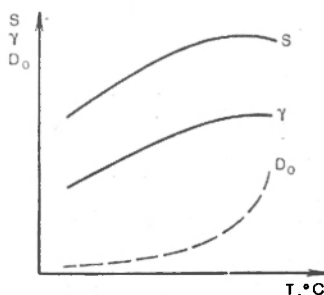


Рис. 13. Кривые зависимости чувствительности ( $S$ ), коэффициента контрастности ( $\gamma$ ) и оптической плотности вуали ( $D_0$ ) от температуры проявляющего раствора ( $T$ )

непрерывно возрастает. При длительном проявлении светочувствительность и коэффициент контрастности уменьшаются из-за чрезмерного роста плотности вуали. Так как при длительном проявлении оптическая плотность вуали и

плотность деталей изображения, получивших малые экспозиции, становятся одинаковыми, детали изображения не различаются (теряются на фоне вуали), что приводит к уменьшению чувствительности и контрастности изображения.

Скорость процесса проявления серебряного почернения фотографического изображения может быть описана уравнением для реакции первого порядка:

$$\frac{dD}{dt} = K (D_{\infty} - D) \quad (\text{дифференциальная форма})$$

или

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-Kt}) \quad (\text{интегральная форма}),$$

где  $D$ —оптическая плотность изображения, полученная через время  $t$  после начала проявления;

$D_{\infty}$ —максимальная оптическая плотность изображения;  $K$ —константа скорости проявления.

Учитывая индукционный период проявления, уравнение скорости процесса проявления можно выразить в виде

$$D = D_{\infty} (1 - e^{-K(t-t_0)}),$$

где  $t_0$ —продолжительность индукционного периода.

Скорость роста плотности вуали  $D_0$  соответствует уравнению, аналогичному уравнению скорости проявления изображения:

$$\frac{dD_0}{dt} = K' (D_{\infty} - D_0).$$

Величина коэффициента контрастности фотографического изображения может быть определена по уравнению

$$\gamma = \gamma_{\infty} (1 - e^{-Kt}),$$

где  $\gamma_{\infty}$ —максимальный коэффициент контрастности, полученный при бесконечно большом времени проявления.

Значительное влияние на скорость проявления оказывает температура. На рис. 13 показаны кривые зависимости светочувствительности, коэффициента контрастности и оптической плотности вуали от температуры. Кривые зависимости  $S$ ,  $\gamma$  и  $D_0$  от температуры подобны кривым на рис. 12. Светочувствительность и коэффициент контрастности вначале возрастают и по достижении максимумов начинают снижаться. Оптическая плотность вуали при низких температурах увеличивается медленно, резко возрастая при высоких температурах. Такое влияние температуры на процесс проявления вызвано рядом причин. Так, при повышении температуры могут изменяться рН про-

явителя и степень ионизации проявляющего вещества, скорости диффузии и химических реакций.

Количественно влияние температуры на результаты проявления оценивается величиной температурного коэффициента.

Температурный коэффициент проявления — это отношение скоростей проявления при температурах, различающихся на  $10^\circ$ ,

$$K_T = \frac{t_T}{t_{T+10}}$$

где  $K_T$  — температурный коэффициент процесса проявления;  $t_T$  — продолжительность проявления изображения при температуре  $T^\circ$ ;  $t_{T+10}$  — продолжительность проявления изображения при температуре  $(T+10)^\circ$ .

Степень проявления изображения должна быть одинакова в обоих случаях ( $\gamma = \text{const}$ ). Для различных фотоматериалов и проявителей величина температурного коэффициента может изменяться в широких пределах — от 1,5 до 3,9. При повышении температуры  $K_T$  уменьшается.

Знание величины температурного коэффициента существенно для практики. Зная  $K_T$ , можно определить, какие колебания температуры незначительно отражаются на характеристиках изображения и еще допустимы или как изменить продолжительность проявления с повышением или понижением температуры для получения необходимых результатов.

Значительное влияние на кинетику проявления оказывает состав проявляющего раствора. Усиление активности проявителя (повышение концентрации проявляющих веществ, щелочи) приводит к значительному ускорению проявления как изображения, так и вуали. Варьируя кислотно-основную и восстановительно-окислительную буферную емкость проявителя, можно существенно изменять кинетику проявления. На этом принципе основано действие выравнивающего и голодного проявления.

Выравнивающие проявители характерны малым содержанием проявляющего вещества и щелочи. При обработке в выравнивающем проявителе в первую очередь проявляются сильноэкспонированные участки светочувствительного слоя. При проявлении в этих участках концентрация активной формы проявляющего вещества резко падает. Это связано с расходом его в реакции восстановления галогенида серебра, а также с резким снижением pH вследствие накопления галогенводородной кислоты, которая не может быстро нейтрализоваться из-за недостатка щелочи.

Поэтому проявление микрокристаллов галогенида серебра в сильноэкспонированных участках быстро замед-

ляется, в то время как в малоэкспонированных участках нет такого резкого падения концентрации активной формы проявляющего вещества, так как проявление протекает значительно медленнее и выделяющаяся кислота успевает нейтрализоваться щелочью, практически не изменяя рН в проявителе.

Таким образом, проявление, начинавшееся в сильноэкспонированных участках светочувствительного слоя, быстро замедляется, а проявление слабоэкспонированных участков продолжается, что приводит к некоторому выравниванию оптических плотностей различно экспонированных участков изображения. В результате выравнивающего проявления достигаются повышенная эффективная светочувствительность слоя при пониженной контрастности и увеличение полезного интервала экспозиции. Выравнивающие проявители называют также мелкозернистыми, так как они позволяют получать малоконтрастное мелкозернистое изображение с хорошей проработкой деталей изображения.

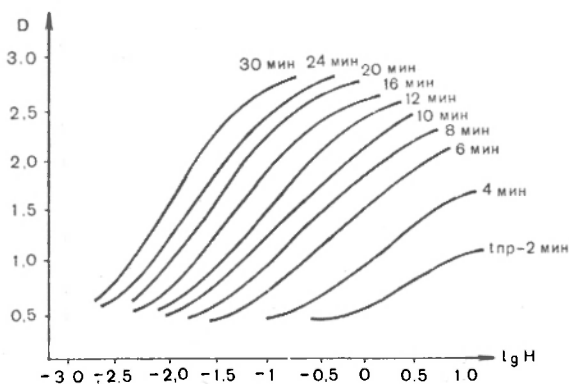


Рис. 14. Семейство характеристических кривых фотопленки «Фото-65» при проявлении в стандартном проявителе

Голодное проявление также обусловлено голодом проявителя в отношении проявляющего вещества в слое для полного проявления сильноэкспонированных участков.

Голодное проявление может быть осуществлено различными способами: чередующимися операциями проявления и промывки, так называемого циклического проявления, двухстадийным проявлением (сначала в растворе проявляющего вещества, а затем в растворе щелочи),

нанесением тонкого слоя проявителя на эмульсионный слой, прикатыванием пропитанного проявителем светочувствительного слоя к инертной поверхности.

На рис. 14 показано семейство характеристических кривых негативной фотопленки «Фото-65» при проявлении в стандартном проявителе.

Скорость проявления существенно зависит от степени перемешивания, так как при этом ускоряется диффузия компонентов проявителя в слой и продуктов реакции из слоя и достигается более равномерное проявление.

*Поверхностное и глубинное проявление.* При экспонировании фотоматериала центры скрытого изображения образуются как на поверхности, так и в глубине (внутри) микрокристаллов галогенида серебра. Проявление, в результате которого проявляются только поверхностные центры, называется *поверхностным*. Проявление только глубинных центров — *глубинным*, а проявление центров как поверхностных, так и глубинных — *нормальным*.

Для проявления глубинных центров необходимо частичное растворение зерен галогенида серебра, что позволяет проявителю восстанавливать глубинные центры. Поэтому в проявители для глубинного проявления кроме основных компонентов (проявляющего вещества, щелочи и других веществ) вводят растворитель галогенида серебра, в качестве которого обычно применяют сульфит натрия (50—150 г/л), тиосульфаты или тиоцианаты щелочных металлов (1,0—5,0 г/л).

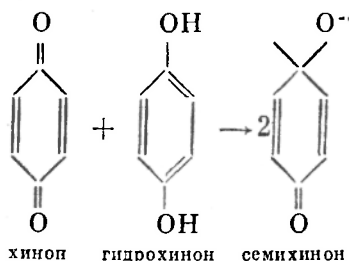
Для поверхностного проявления пригодны проявители, не имеющие в своем составе растворителей галогенида серебра, без сульфита или с малым содержанием сульфита и с аскорбиновой кислотой в качестве вещества сохраняющего активность раствора. Большинство применяемых в фотографии проявителей — нормальные, проявляющие как поверхностные, так и глубинные центры скрытого изображения.

*Инфекционное проявление.* При инфекционном проявлении восстанавливается не только галогенид серебра зерен, на которые подействовал свет, но и не измененные светом микрокристаллы, находящиеся рядом с экспонированными.

Инфекционное проявление объясняют тем, что при проявлении образуется активный свободный радикал — семихинон, с большой реакционной способностью, который вызывает проявление и близлежащих неэкспонированных зерен.

Относительно много семихинона образуется при проявлении в бессульфитных проявителях. В отсутствие сульфита образующийся при окислении проявляющего веще-

ства хинон вступает в реакцию диспропорционирования с гидрохиноном с образованием семихинона:



Семихинон принимает участие в неизбирательном восстановлении галогенида серебра близлежащих неэкспонированных микрокристаллов с образованием хинона, который снова вступает в реакцию с гидрохиноном, образуя новые количества семихинона. Процесс инфекционного проявления протекает со все возрастающей скоростью.

Эффект инфекционного проявления дают проявители с гидразином.

Инфекционное проявление применяют в основном для получения высококонтрастных изображений. Для этого применяют бессульфитные или с малым содержанием сульфита проявители, содержащие формальдегид или ацетон.

**Пограничные (местные) эффекты проявления.** Значительное влияние на качество фотографического изображения оказывают пограничные (местные) эффекты проявления, обусловленные кинетическим характером процесса проявления.

Пограничные эффекты связаны с боковой диффузией компонентов проявляющего раствора и продуктов проявления в фотографических слоях. Эти явления в основном наблюдаются на границе участков фотографических почернений различной плотности и известны под названием местных или пограничных эффектов проявления, или эффектов смежных мест.

Местные эффекты проявления обусловлены неравномерным распределением компонентов проявителя и продуктов реакций проявления в светочувствительном слое. В результате этого скорость процесса проявления на границе различно экспонированных участков изображения резко неодинакова. Это приводит к перепроявлению одних участков изображения и недопроявлению других.

На рис. 15 показано проявление двух соседних участков фотографического слоя, получивших разную экспозицию. В процессе проявления компоненты проявляющего раствора и продукты реакций диффундируют не только из

раствора в слой и обратно, но и внутри фотографического слоя между участками с разной экспозицией. К границе участка фотографического слоя, получившего большую экспозицию, помимо диффузии компонентов проявителя из раствора дополнительно диффундирует малоистощенный проявитель из слабоэкспонированного участка фотографического слоя. Увеличение содержания компонентов проявляющего раствора на границе двух участков приводит к повышению скорости проявления и оптической плотности изображения сильноэкспонированного пограничного участка слоя по отношению ко всему участку. В то же время выделяемые продукты реакций—бромиды,



Рис. 15. Схема образования местных (пограничных) эффектов проявления

диффундирующие из сильноэкспонированных участков фотографического слоя, тормозят проявление слабоэкспонированных пограничных участков слоя. В результате этого пограничные участки сильноэкспонированного слоя, получившие дополнительные количества компонентов проявителя, проявляются в большей степени, чем лежащие дальше от границы раздела, а проявление пограничных участков слоя с малой экспозицией тормозится диффундирующим бромидом с сильноэкспонированных участков. Это приводит к некоторому увеличению плотности сильноэкспонированного участка и уменьшению плотности слабоэкспонированного участка вблизи границы их раздела.

Явление повышения оптической плотности пограничных участков изображения в виде узкой темной полоски известно под названием *эффекта бордюра*. Эффект уменьшения плотности почернения в виде узкой светлой полоски называется *эффектом каймы*. Рассмотренные эффекты проявления называют также *линиями Маки*.



Увеличение почернения мелких деталей изображения с уменьшением их размеров при одинаковой экспозиции носит название *эффекта Эбергарда*. Это явление объясняется тем, что по сравнению с большими участками фотографического слоя в малых участках образуется меньше бром-ионов и они в большей степени диффундируют из них, что и приводит к усилению их проявленности.

*Эффект Костинского* заключается в увеличении расстояния между двумя небольшими близко расположенными деталями изображения, что обусловлено повышенной концентрацией продуктов реакций проявления между ними, тормозящих проявление рядом расположенных участков изображения.

Пограничные (местные) эффекты проявления, образующиеся за счет неравномерной диффузии компонентов проявителя и продуктов реакций проявления в разных участках фотографического слоя, мало зависят от условий перемешивания проявляющего раствора.

*Поверхностные эффекты проявления — полосы, запытые, столбы* — обусловлены *эффектом направления*. Данные эффекты проявления образуются в результате направленного действия диффундирующих из фотографического слоя продуктов реакций (в основном ионов брома, замедляющих процесс проявления) на близлежащие участки изображения. Например, если сильноэкспонированный участок при вертикальном проявлении находится выше, то диффундирующий из этого участка слоя проявитель, более истощенный и содержащий большее количество бромидов, попадая на малоэкспонированные участки слоя, недопроявляет их, образуя светлые полосы. При нахождении вверху малоэкспонированного участка фотографического слоя неистощенный проявитель с низким содержанием бромида, попадая на нижележащие сильноэкспонированные участки слоя, проявляет их в большей степени, чем соседние, образуя более темные размытые полосы.

Эффекты направления устраняются интенсивным перемешиванием проявляющего раствора у поверхности фотографического слоя фотоматериала.

Эффекты проявления зависят от ряда факторов: состава и концентрации проявителя, свойств фотографического слоя материала, условий и продолжительности проявления и др. С усилением степени проявленности фотографического изображения эффекты проявления уменьшаются.

## Техника процесса проявления

**Фотографические растворы.** Протекание процессов химико-фотографической обработки фотоматериалов — проявления, фиксирования, отбеливания, усиления, ослабления, дублирования и др. — обусловлено химическими превращениями (реакциями), происходящими в эмульсионном слое. Большинство реагентов, участвующих в осуществлении процессов фотографической обработки как в обрабатываемых ваннах, так и в эмульсионном слое, — твердые соединения. Проникновение в желатиновый фотографический слой и взаимодействие этих соединений в твердом виде затруднено. В то же время желатиновые слои под воздействием воды способны набухать, что приводит к значительному усилению диффузии химических соединений в слой. При растворении в воде твердые химикаты переходят в молекулярное или ионное состояние, которое более реакционноспособно.

Таким образом, вода повышает реакционную способность химических соединений, ускоряет диффузию реагентов в фотографический слой, образуя благоприятные условия для осуществления процессов обработки. Фотографические растворы — это жидкие однородные одно- или многокомпонентные смеси твердых или жидких веществ в воде (другие растворители в фотографических растворах применяются редко).

*Раствором называется жидкая или твердая гомогенная (однородная) система, состоящая из двух и более составных частей (компонентов).* Растворы бывают твердые и жидкие. К твердым растворам относятся металлические сплавы. Наиболее важный вид растворов — жидкие.

Всякий раствор состоит из растворителя и растворенного в нем вещества.

*Способность вещества к растворению определяется его растворимостью.* Мера растворимости вещества — концентрация его насыщенного раствора. Растворимость вещества зависит от температуры и природы растворителя.

При растворении твердого вещества происходит разрушение его кристаллической решетки и распределение молекул или ионов по всему объему раствора. Процесс растворения требует затраты энергии, и поэтому растворение вещества обычно сопровождается поглощением тепла (при растворении тиосульфата раствор охлаждается), однако во многих случаях при растворении наблюдается выделение значительного количества тепла (например, при

растворении едких щелочей). Выделение тепла указывает, что одновременно с растворением вещества происходит химическое взаимодействие между растворителем и растворяемым веществом, при котором выделяется тепла больше, чем расходуется на разрушение кристаллической решетки. При растворении в зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества образуются особые соединения молекул вещества с молекулами растворителя — *сольваты*. Если растворитель — вода, то такие соединения называются *гидратами*. Гидраты — нестойкие соединения и разлагаются при выпаривании растворителя. Но иногда гидратная вода настолько прочно связана с молекулами растворенного вещества, что при выделении его из раствора она остается в составе кристаллов. Такие кристаллические соединения называются *кристаллогидратами*, а содержащаяся в них вода — кристаллизационной водой. Многие соли, применяемые в фотографии, — кристаллогидраты. Например, тиосульфат натрия кристаллический представляет собой пятиводную соль —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , кристаллическая сода —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , кристаллическая бура —  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и сульфат натрия —  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — десятиводные соли. Некоторые кристаллогидраты уже при хранении полностью теряют воду; так, кристаллическая сода на воздухе выветривается и превращается в безводную соль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Для удаления кристаллизационной воды (обезвоживание) из других кристаллогидратов необходимо сильное нагревание соли.

Количество растворенного вещества характеризуется его концентрацией. *Концентрацией вещества в растворе называется весовое содержание растворенного вещества в определенном количестве раствора*. Растворы с высокой концентрацией растворенного вещества называются *концентрированными*, с малой — *разбавленными*. Раствор, в котором вещество больше не растворяется, называется *насыщенным* при данной температуре. Концентрация вещества в растворе может быть выражена различным образом: а) в *процентах* растворенного вещества по отношению ко всему количеству раствора. Например, 5%-ный раствор сульфита натрия — это такой раствор, в 100 г которого содержится 5 г сульфита и 95 г воды; б) *числом грамм-молей (молей)* растворенного вещества в 1 л раствора — *молярные растворы* (молекулярные веса наиболее часто употребляемых в фотографии химических соединений приведены в табл. 10); в) *числом грамм-эквивалентов* растворенного вещества в 1 л раствора — *нормальные растворы*. Имеются и другие способы выражения концентрации вещества в растворе, но они реже употребляются в практике.

Таблица 10

## Молекулярные веса фотографических химических веществ

Химическое соединение	Относительная молекулярная масса (молекулярный вес)
<b>Проявляющие вещества</b>	
Гидрохинон	110,11
Метол	344,38
Фенидон	162,18
Метилфенидон	176,18
<i>n</i> -Аминофенол (гидрохлорид)	145,59
Амидол (дигидрохлорид)	197,07
Адуrol (хлоргидрохинон)	144,56
Пирокатехин	110,11
Пирогаллол	126,11
Глицин	167,16
<i>n</i> -Фенилендиамин (дигидрохлорид)	181,07
Гидроксиламин (хлоргидрат)	69,5
Аскорбиновая кислота	176,12
<b>Щелочи</b>	
Углекислый натрий	106,0
Углекислый натрий одноводный (моногидрат)	124,0
Углекислый натрий десятиводный	286,0
Тетраборат натрия десятиводный (бура)	381,42
Метаборат натрия	131,6
Гидроокись натрия (едкий натр, каустическая сода)	40,01
Углекислый калий	138,2
Гидроокись калия (едкое кали)	56,1
Трехзамещенный фосфорнокислый натрий десятиводный	380,16
<b>Противоуалирующие и сохраняющие вещества</b>	
Бромистый калий	119,01
Йодистый калий	166,03
Бензотриазол	119,12
5-метилбензотриазол	133,15
1-фенил-5-меркаптотетразол	178,2
Хлористый натрий	58,45
Хлористый калий	74,55
Сульфит натрия безводный	126,06
Сульфит натрия семиводный	258,16
<b>Растворители галогенидов серебра и другие химические вещества, применяемые в фотографических растворах</b>	
Тиосульфат натрия безводный	158,13
Тиосульфат натрия пятиводный (кристаллический)	248,18
Тиосульфат аммония	148,21

Химическое соединение	Относительная молекулярная масса (молекулярный вес)
Тиоцианат аммония (роданистый аммоний)	76,12
Тиоцианат натрия	81,08
Тиомочевина	76,12
Метабисульфит натрия (пиросульфит натрия)	190,09
Метабисульфит калия	222,32
Бисульфит натрия	104,07
Двуххромовокислый калий (бихромат калия)	294,21
Феррицианид калия (красная кровяная соль)	329,25
Персульфат натрия (надсернокислый натрий)	238,1
Персульфат аммония	228,0
Сульфат натрия	142,06
Сульфат натрия десятиводный	322,06
Уксусная кислота	60,05
Борная кислота	61,84
Серная кислота	98,08
Лимонная кислота одноводная	210,14
Винная кислота	150,09
Формальдегид	30,0
Глутаровый альдегид	100,12
Алюмокалиевые квасцы двенадцативодные	474,1
Хромокалиевые квасцы двенадцативодные	499,1
Глицерин	92,09
Этиленгликоль	62,07
Этиловый спирт	46,07
Этаноламин	61,08
Триэтаноламин	149,19
Бензиловый спирт	108,14
Ацетон	58,08
Этилацетат	88,1

*Произведение растворимости.* Растворимость химических соединений различна и определяется природой растворяемого вещества и растворителя. Вещества делятся на легкорастворимые, умереннорастворимые, труднорастворимые и нерастворимые. С повышением температуры растворимость большинства веществ увеличивается. Способность труднорастворимых соединений к растворению характеризуется произведением концентраций его ионов, на которые диссоциирует вещество в растворе. Величина произведения концентраций ионов труднорастворимого вещества в растворе есть величина постоянная при данной температуре и называется *произведением растворимости вещества* (ПР).

**Водородный показатель.** Кислотные и основные свойства растворов характеризуются величиной концентрации ионов водорода  $[H^+]$  в растворе. Так как ионное произведение воды  $[H^+]\cdot[OH^-]=K_w$  при данной температуре неизменно, а  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  — величины переменные, то по величине  $[H^+]$  или  $[OH^-]$  можно судить о степени кислотности или щелочности раствора. Ионное произведение воды  $K_w$  при комнатной температуре равно  $1\cdot 10^{-14}$ , поэтому в нейтральном водном растворе концентрация ионов водорода  $[H^+]$  равна  $10^{-7}$  г-ион/л, в кислом растворе  $[H^+] > 10^{-7}$ , а в щелочном —  $[H^+] < 10^{-7}$ .

Кислотность или щелочность раствора можно выразить более простым способом: вместо концентрации ионов водорода  $[H^+]$  указывается ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком.

Эта величина называется *водородным показателем* и обозначается рН:

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

Например, в нейтральном водном растворе  $[H^+] = 10^{-7}$  г-ион/л, следовательно,  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ . Величина рН кислых растворов — менее 7, а щелочных — более 7.

Для измерения рН применяют различные методы. Качественно реакцию раствора можно определить посредством специальных реактивов — индикаторов, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации ионов водорода в растворе. Точное измерение рН раствора определяют с применением специальных приборов — рН-метров.

**Буферные растворы.** При добавлении к разбавленным растворам сильных кислот и оснований воды, кислоты или щелочи происходит резкое изменение рН раствора. В смесях водных растворов слабых кислот и их солей, а также слабых оснований и их солей рН не зависит от разбавления.

*Свойство некоторых растворов сохранять неизменной концентрацию ионов водорода (рН) при разбавлении, а также при добавлении к ним небольших количеств сильных кислот или щелочей известно под названием буферного действия.*

Растворы, содержащие одновременно слабую кислоту и ее соль или слабое основание и его соль и оказывающие буферное действие, называют *буферными растворами*.

При добавлении к буферному раствору значительных количеств сильных кислот или сильной щелочи наблюдается изменение рН раствора. Причем для различных буферных растворов буферное действие неодинаково.

Количество кислоты или щелочи определенной концентрации, которое нужно добавить к литру буферного

раствора, чтобы изменить величину рН на одну единицу, называют буферной емкостью. Буферная емкость раствора тем больше, чем выше концентрация его компонентов.

Буферные растворы широко применяют в фотографических растворах — проявителях и фиксажах — для поддержания стабильности их свойств в процессе работы. В проявляющих растворах помимо кислотно-основной буферной емкости важное значение имеет восстановительно-окислительная буферная емкость раствора, т. е. буферная емкость раствора по проявляющему веществу. С повышением концентрации проявляющего вещества и щелочи восстановительно-окислительная буферность проявителя возрастает.

**Химические вещества для фотографических обрабатывающих растворов.** Основными компонентами фотографических растворов служат различные химические соединения, природа и концентрация которых зависят от типа обрабатываемого раствора, и вода.

Применяемые химикаты и вода для приготовления фотографических растворов должны иметь высокую степень чистоты, так как примеси могут привести к ухудшению фотографических и физико-химических свойств растворов и к образованию дефектов изображения.

Для приготовления мелкозернистых проявителей, усиливающих и тонирующих растворов необходима дистиллированная вода. Щелочные проявители и ослабляющие растворы можно готовить на кипяченой или водопроводной питьевой воде. Для фиксирующих растворов пригодна обычная водопроводная вода.

При жесткой воде, содержащей ионы кальция, магния, железа и др., может наблюдаться образование кальциевой сетки и других дефектов на поверхности слоя. Для снижения жесткости в раствор вводят комплексообразующие вещества: трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), трилон А (натриевая соль нитрилтриуксусной кислоты) или гексаметафосфат натрия ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>. Эти вещества образуют с примесями воды комплексные соединения, легко растворимые в воде, предотвращая образование указанных дефектов на изображении. Временная жесткость воды устраняется также длительным кипячением (20 мин) в закрытом сосуде.

Для фотографических растворов необходимо брать реактивы высокой степени чистоты с неистекшим гарантийным сроком хранения.

По степени чистоты различают химикаты следующих квалификаций: технические, чистые (ч), чистые для анализа (чда), химически чистые (хч) и особо чистые (осч). Некоторые реактивы для фотографии выпускают марки

«фото». В фотографических растворах в основном используются вещества марки «фото» или по степени чистоты не ниже квалификации «чистые».

Для приготовления фотографических растворов, особенно проявляющих, усиливающих и тонирующих, нельзя использовать старые химикаты или химикаты с изменившейся окраской. Интенсивное окрашивание (коричневая, темная окраска) проявляющих веществ указывает на их сильное окисление, и такие вещества нельзя использовать в фотографических растворах. При длительном хранении во влажной атмосфере едкие щелочи поглощают воду и углекислый газ, образуя углекислые соли значительно меньшей активности. Кристаллогидраты — соединения, имеющие в своем составе кристаллизационную воду, например тиосульфат натрия пятиводный, могут терять часть молекул воды, что затрудняет определение истинного состава вещества.

Поэтому для того чтобы получить высококачественное изображение, в фотографических растворах необходимо использовать качественные химикаты. В табл. 11 приведен перечень основных химических веществ, применяемых для приготовления фотографических растворов, их внешний вид и действие на кожу человека и одежду.

Таблица 11

Фотографические химические вещества. Внешний вид в процессе хранения и действие на кожу человека и одежду

Наименование химического вещества	Цвет свежеизготовленного вещества	Внешний вид после хранения при разрушении			Действие на	
		слабом	среднем	сильном (фотографически неактивном)	кожу	одежду и бумагу
Гидрохинон	Белый	Коричневые вкрапления	Светлокоричневый или зеленый	Коричневый или черный		Коричневые пятна
Метол	Белый или желтоватобелый	Коричневые или розовые вкрапления	Коричневый или пурпурный	Черный	Токсичен	Коричневые пятна
Фенидон	Белый или светло-кремовый	Бледно-розовый	Бледно-розовый	Коричневый		



Наименование химического вещества	Цвет свежеизготовленного вещества	Внешний вид после хранения при разрушении			Действие на	
		слабом	среднем	сильном (фотографически неактивном)	кожу	одежду и бумагу
<i>n</i> -Аминофенол (хлоргидрат)	Белый	Светло-пурпурный	Пурпурный	Пурпурно-черный	Токсичен	Черные пятна
Пирокатехин	Белый	Серый	Серо-коричневый	Коричнево-черный	Токсичен, пятна	Коричнево-черные пятна
Глицин	Белый или серый	Светло-коричневый	Коричневый	Темно-коричневый		Зелено-коричневые пятна
Пирогаллол	Белый	Светло-коричневый	Коричневый	Черный	Токсичен, пятна	Коричневые пятна
Парафенилендиамин (дихлоргидрат)	Белый или серый	Лавандовый	Пурпурный	Черный затвердевший	Токсичен	Пурпурно-коричневые пятна
Аскорбиновая кислота	Белый	Светло-коричневый	Коричневый	Коричневый		Коричневые пятна
Амидол	Белый или сероватый	Серые вкрапления	Серый	Черный	Токсичен, пятна	Черные пятна
Сульфит натрия безводный	Белый	Нет видимых изменений		Затвердевший		
Углекислый натрий	Белый	Нет видимых изменений		Затвердевший	Раздражение	
Углекислый калий	Белый	Нет видимых изменений		Затвердевший	Раздражение	
Гидроокись натрия, калия	Белый	Влажный	Мокрый	Разжиженный	Ожоги	Разрушает бумагу и шерсть

Наименование химического вещества	Цвет свежеизготовленного вещества	Внешний вид после хранения при разрушении			Действие на	
		слабом	среднем	сильном (фотографически неактивным)	кожу	одежду и бумагу
Бромистый калий	Белый кристаллический	Нет видимых изменений		Затвердевший		
Бензотриазол	Белый	Нет видимых изменений		Желтый		
Тиосульфат натрия пентаводный	Белый кристаллический	Вкрапления порошкообразного соединения в кристаллическом		Аморфный белый порошок		Желтые пятна
Пиросульфит натрия (метабисульфит)	Белый кристаллический	Желтые вкрапления		Желтый	Раздражение	Разрушает
Роданистый аммоний	Белый	Влажный	Мокрый	Разжиженный		Разрушает

**Способы приготовления фотографических растворов.** Фотографические растворы — сложные многокомпонентные системы, свойства которых в значительной мере зависят не только от состава и содержания химикатов, но и от порядка составления раствора. Порядок составления проявляющих растворов очень важен, так как ряд веществ трудно растворим в растворах других веществ. Например, метол нерастворим в концентрированных растворах сульфита натрия. Другие вещества, например глицин и гидрохинон, трудно растворимы в чистой воде, но легко растворяются в растворе сульфита натрия. Поэтому порядок растворения химикатов фотографических растворов должен быть строго определенным, которого необходимо строго придерживаться. Растворение каждого последующего химиката необходимо проводить только после полного растворения предыдущего.

Один из основных компонентов фотографических растворов — вода. Вначале воды берут половину или три четверти конечного объема приготавливаемого раствора.

Для приготовления проявителей применяют дистиллированную, кипяченую или водопроводную воду.

Для ускорения приготовления растворов вещества растворяют в воде при температуре 30—50° и интенсивном перемешивании. При более высокой температуре вещества могут разлагаться или быстро окисляться. Скорость перемешивания должна быть оптимальной, чтобы в растворе не образовывалось воздушных пузырей и пены, что также приводит к повышенному окислению раствора.

Порядок растворения веществ может быть несколько различным в зависимости от состава проявителя, но в основном он одинаков. В сосуд, вмещающий необходимый объем раствора, наливают подогретую до 30—50° воду в количестве от 1/2 до 3/4 полного объема и растворяют химикаты в следующей последовательности: трилон Б или гексаметафосфат, 1/10—1/20 часть сульфита натрия, метол, парааминофенол, весь сульфит натрия, гидрохинон, пирокатехин, глицин, аскорбиновая кислота, амидол, бура, борная кислота, сода, поташ, бромистый калий, йодистый калий, бензотриазол, фенилмеркаптотетразол, фенидон, метилфенидон и др.

Обычно в рецептах фотографических растворов вещества перечисляют в той последовательности, в которой они должны растворяться.

Для ускорения растворения вещества необходимо вносить в раствор малыми порциями при перемешивании, не допуская образования труднорастворимых комков, появления пены и пузырьков воздуха.

В связи с медленным растворением фенидона и метилфенидона поступают следующим образом: после растворения всех веществ согласно рецепту 1/4 часть раствора отливают в отдельный сосуд, высыпают в него фенидон или метилфенидон и растворяют при энергичном перемешивании и нагревании (не выше 70—80°). Затем раствор с полностью растворившимся веществом вливают в основной раствор.

Ввиду трудного растворения метола в растворе сульфита натрия его растворяют в чистой воде. Однако при повышенной температуре воды (выше 50°) метол быстро окисляется, поэтому целесообразно предварительно растворить в воде 1/10—1/20 часть навески сульфита.

Буру растворяют отдельно в небольшом объеме теплой воды (около 30°) и затем приливают к общему раствору.

Растворение едких щелочей (едкого кали и едкого натра) протекает с бурным выделением тепла. Поэтому едкую щелочь растворяют отдельно в небольшом объеме холодной воды и затем медленно вливают в общий раствор при непрерывном перемешивании. После раство-

рения всех веществ прибавляют холодную воду до заданного общего объема проявителя.

Раствор для цветного проявления готовят в двух сосудах. В один наливают 300—400 мл дистиллированной или кипяченой воды (30—35°). Сначала растворяют в ней половину навески трилона Б или гексаметафосфата, затем — гидроксиламинсульфат. После полного растворения химикатов растворяют диэтилпарафенилендиамин (параминодиэтиланилин) или этилоксиэтилпарафенилендиамин (парааминоэтилоксиэтиланилин) — раствор А. Во второй сосуд наливают 300—400 мл дистиллированной или кипяченой воды при температуре 30—35° и растворяют остаток трилона Б или гексаметафосфата. Затем поочередно растворяют поташ (или соду) при постоянном перемешивании, а потом — сульфит натрия и бромистый калий — раствор Б. После полного растворения всех химикатов в каждом из сосудов раствор А с цветным проявляющим веществом вливают в раствор Б, со щелочью в общем сосуде, доливая его холодной дистиллированной или кипяченой водой до 1 л. При обратном порядке смешения растворов может выделяться основание проявляющего вещества (масло).

Перед применением или хранением проявляющий раствор необходимо профильтровать через марлю, вату, фильтровальную бумагу, металлические или пластмассовые фильтры для удаления твердых частиц, которые могут привести к образованию дефектов изображения.

Проявляющие растворы необходимо хранить в доверху заполненных бутылках или баках из стекла, нержавеющей стали или титана. При употреблении проявителя по частям его целесообразно хранить в небольших емкостях, достаточных для одноразовой обработки. Одни и те же емкости нужно использовать для однотипных обрабатывающих растворов. Пластмассовые сосуды способны пропускать кислород и поглощать некоторые химические соединения, что может привести к дополнительному окислению и изменению состава проявляющего раствора, поэтому они не рекомендуются для хранения проявителей.

**Фиксирующие растворы.** Для получения высококачественного и устойчивого фотографического изображения, не изменяющегося при хранении, проявленный материал подвергают фиксации и промывке.

Фиксирование представляет собой процесс растворения оставшегося в слое невосстановленного галогенида серебра.

Галогенид серебра растворим в водных растворах ряда веществ: тиосульфатов, роданидов, цианидов, тиомочевны, сульфита и др. Наиболее часто для фиксации

применяют тиосульфаты щелочных металлов и аммония (в основном тиосульфат натрия), как наиболее удовлетворяющие требования к фиксирующим веществам.

Тиосульфат натрия (гипосульфит или серноватистокислый натрий) пятиводный ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) представляет собой белое кристаллическое легко растворимое в воде вещество.

Фиксирующее вещество должно хорошо растворять галогенид серебра, не оказывать химического воздействия на серебряное изображение, не вызывать чрезмерного набухания и размягчения желатины слоя. Образующиеся при фиксировании серебряные комплексы должны быть стойкими в водных растворах. Фиксирующее вещество должно быть безвредно и доступно в экономическом отношении.

Приготовление фиксирующих растворов требует соблюдения определенных правил, нарушение которых может привести к помутнению, выпадению осадка серы и порче фиксажа. При составлении фиксажа вещества необходимо растворять в строгой последовательности, как они перечислены в рецепте. Первым всегда растворяют тиосульфат, затем сульфит, вводят кислоту или кислую соль, дубящее вещество и доливают водой до общего объема. Перед введением каждого вещества необходимо убедиться, что предыдущие вещества полностью растворились. Кислоту и квасцы следует вводить медленно при непрерывном перемешивании раствора. При введении кислоты следует помнить, что нужно вливать кислоту в воду, а не наоборот.

**Растворы для вспомогательных процессов.** В практике фотографии часто возникает необходимость в улучшении негативов. Недопроявленный (недоэкспонированный) негатив может быть исправлен усилением, а перепроявленный (переэкспонированный) — ослаблением.

Исправление неправильно экспонированных или неправильно проявленных позитивов путем ослабления или усиления нецелесообразно. Однако в некоторых случаях для просветления плотных участков и усиления контрастности изображения применяют процессы ослабления или усиления позитивного изображения (отпечатков).

Дополнительная обработка позитивов заключается в основном в тонировании изображения, т. е. в окрашивании изображения в какой-либо цвет.

Для дополнительной обработки фотографического изображения используют растворы усилителей, ослабителей и виражей. При составлении этих растворов необходимо применять дистиллированную или хорошо прокипяченную воду и придерживаться общепринятых правил приго-

товления фотографических растворов, химикаты растворять строго в указанной последовательности.

**Состав проявляющих растворов и условия их применения.** В фотографии используется большое число разнообразных проявителей для обработки различных фотоматериалов, позволяющих выполнять все требования практики и достигать различных эффектов.

Основные требования, предъявляемые к проявляющим растворам, следующие:

- достижение эффекта высокой светочувствительности; высокое избирательное действие (малая вуалирующая способность);
- обеспечение достижения высокой максимальной плотности изображения и большой фотографической широты;
- получение фотографического изображения с нужными структурометрическими характеристиками;
- высокая стабильность фотографических и эксплуатационных свойств проявителя (малая истощаемость);
- хорошая сохраняемость проявляющего раствора в процессе работы и при хранении;
- достаточная скорость проявления фотографического изображения.

К специальным проявляющим растворам предъявляется еще ряд дополнительных требований в зависимости от их назначения: образование мелкозернистого низкоконтрастного или высококонтрастного изображения, достижение высокой скорости образования фотографического изображения и т. п.

Требования к свойствам проявляющих растворов могут изменяться также в зависимости от характеристик светочувствительного материала, условий химико-фотографической обработки, типа обрабатываемого оборудования и др.

Проявители различаются:

по их влиянию на фотографические свойства изображения — выравнивающие мелкозернистые, универсальные, контрастные и высококонтрастные;

по скорости проявления — медленные, нормальные, быстрые и сверхбыстрые;

по избирательному действию на центры скрытого изображения в зависимости от их расположения в светочувствительном слое — поверхностные и глубинные;

по влиянию на физико-механические свойства фотоматериалов — дубящие.

*Выравнивающие мелкозернистые проявители* используются для получения малоконтрастного, мелкозернистого негативного изображения с хорошей проработкой деталей

в тенях и высокой эффективной светочувствительностью слоя. По своему составу они малоцентрированные, с малой буферной емкостью как по щелочи, так и по проявляющим веществам,  $pH=8,0-9,0$ . Скорость проявления в выравнивающих проявителях небольшая—это медленнообработающие проявители.

*Универсальные (нормальные) проявители.* Применяют для проявления негативного и позитивного изображений, так как они дают нормальный контраст с хорошей градацией тонов и проработкой деталей в различно экспонированных участках изображения. Характерны высокой восстановительно-окислительной и кислотно-основной буферностью, стабильны в работе,  $pH=10,0-10,5$ . По скорости проявления универсальные проявители относятся к нормальным, продолжительность проявления ими 4—10 мин при  $20^\circ$ .

*Контрастные проявители.* Предназначаются для получения контрастного штрихового изображения, т. е. без полутонов (чертеж, текст и т. п.). Эти проявители применяют и для повышения контрастности полутоновых изображений при недостаточном контрастном освещении объекта съемки или при малоконтрастном фотоматериале. Повышения контрастности изображения при обработке в контрастных проявителях достигают тем, что проявляются в основном сильноэкспонированные участки светочувствительного слоя, а слабоэкспонированные совсем не проявляются или проявляются в значительно меньшей степени.

В связи с этим в очень контрастных полутоновых изображениях часть деталей объекта съемки теряется.

Контрастные проявители—активные проявители с большой кислотно-основной буферной емкостью и высоким  $pH$  ( $10,5-11,5$ ). В качестве проявляющего вещества в них чаще всего применяют гидрохинон. Продолжительность проявления позитивных материалов от 1,5 до 4,0 мин.

Чтобы получить очень высококонтрастное изображение с коэффициентом контрастности 6,0 и более, применяют специальные высококонтрастные проявители, в которых используют эффект инфекционного проявления.

При необходимости быстрого (оперативного) получения фотографического изображения применяют *быстрые проявители*. Получаемое в них изображение по фотографическим характеристикам и качеству не уступает изображению, проявленному в универсальных проявителях.

Быстрые проявители—активные, концентрированные, сильно щелочные, с  $pH=11,5-13,0$ . Продолжительность проявления при температуре  $20-45^\circ$  составляет 10—120 с

в зависимости от типа фотоматериала и условий экспонирования.

В некоторых областях науки и техники необходимо получение фотографического изображения в течение нескольких секунд или долей секунды после съемки. Таких высоких скоростей проявления изображения достигают применением специальных фотоматериалов и сверхбыстрых проявителей при высоких температурах (60—80°). Такие проявители характерны высокой концентрацией проявляющих веществ и щелочи с  $pH > 12,0$

Чтобы избежать возникновения большой плотности вуали при проявлении, в скоростные проявители вводят активные противовуалирующие вещества (бензотриазол, фенилмеркаптометразол и др.).

Необходимо помнить, что для проявления при высоких температурах следует использовать задубленные фотоматериалы и в связи с высокой критичностью скоростных процессов (т. е. большой чувствительностью их к различным факторам) нужно точно соблюдать температурные и временные условия проявления.

*Рациональный состав проявителей.* Состав проявителя зависит от многих факторов: строения материала, характеристик фотографического изображения, скорости проявления, сохраняемости, экономичности и др.

*Универсальный проявитель.* Проявление в универсальном проявителе дает оптимальные характеристики по светочувствительности и контрастности при высоком качестве изображения и достаточную скорость проявления.

Содержание проявляющего вещества в проявителе рассчитывают на максимальную скорость избирательного проявления изображения. Скорость проявления растет с повышением концентрации проявляющего вещества. При достижении некоторой концентрации проявляющего вещества, называемой порогом концентрации, скорость проявления изображения остается практически постоянной, в то время как скорость роста вуали резко возрастает. Порог концентрации проявляющего вещества зависит от величины  $pH$  проявителя и при  $pH = 10,0—10,5$  составляет около 0,05 моль/л. Однако чтобы проявитель не истощался в процессе работы быстро, проявляющего вещества берут несколько больше.

В качестве проявляющих веществ в универсальных проявителях берут смесь гидрохинона с метолом или фенидоном (метилфенидоном). Метолгидрохиноновые и фенидонгидрохиноновые проявители дают эффект суперрадикативности. Под суперрадикативностью понимается способность смеси проявляющих веществ давать скорость проявления больше суммы скоростей проявления, достигаемых в



проявителях с отдельными проявляющими веществами, входящими в состав смеси.

Кислотно-основные свойства универсальных проявителей характеризуются высокой буферной емкостью при средней щелочности;  $pH=10,0—10,5$ . Таких свойств достигают применением в качестве щелочи углекислого натрия (20—30 г/л) или углекислого калия (25—40 г/л).

Количество сохраняющего вещества в проявляющем растворе, согласно основной реакции процесса проявления, в два раза превышает количество проявляющего вещества. Однако учитывая окисление проявителя кислородом воздуха, сульфита необходимо вводить в проявляющий раствор примерно в три раза больше по сравнению с количеством проявляющего вещества, т. е. не меньше 0,15—0,20 моль/л, что соответствует примерно 25 г/л сульфита натрия безводного.

Концентрация и природа противовуалирующего вещества в проявителе зависит от проявляющего вещества, его избирательной способности и вуалирующей способности фотоматериала. В универсальных проявителях в качестве противовуалирующего вещества применяют бромистый калий в концентрации 1,0—5,0 г/л.

Следует учитывать, что в процессе проявления бромид выделяется и накапливается в проявителе, поэтому проявители с малой бромидной буферностью и недостаточной стойкостью к бромидам могут заметно изменять свои свойства в процессе работы. Проявители с фенидоном и метилфенидоном имеют повышенную стойкость и мало изменяют свои свойства с накоплением бромидов.

При проявлении фотоматериалов с высокой вуалирующей способностью (например, фотоматериалов с истекшим сроком хранения) создают более высокие концентрации бромистого калия или в проявитель вводят органические антивуалирующие вещества — бензотриазол, нитробензимидазол в концентрации 0,01—0,1 г/л.

Таким образом, универсальный проявитель имеет следующий состав:

Проявляющее вещество .....	0.05—0.1 моль
Сульфит натрия безводный .....	0,20 моль (25 г)
Углекислый натрий или углекислый калий безводный .....	0.20—0.30 моль
	$Na_2CO_3$ (20—30 г)
	или $K_2CO_3$
	(30—40 г)
Бромистый калий .....	0.01—0.04 моль
	(1,0—5,0 г)
Вода .....	до 1000 мл

В качестве проявляющих веществ в универсальных проявителях применяют смеси: гидрохинон (0,05 моль/л+ме-

тол (0,01—0,03 моль/л) и гидрохинон (0,05 моль/л+фенидон или метилфенидон (0,001—0,003 моль/л).

*Выравнивающий мелкозернистый проявитель* отличается от универсального проявителя значительно меньшей восстановительно-окислительной и кислотно-основной буферностью, большой растворяющей способностью галогенида серебра и низкой скоростью проявления.

Чтобы создать условия выравнивающего проявления, концентрация проявляющего вещества в проявителе должна быть невысокой (0,01—0,05 моль/л). В качестве проявляющих веществ пригодны метол, метолгидрохиноновая или фенидонгидрохиноновая смесь.

Выравнивающие проявители характеризуются низкой щелочностью (рН=8,0—9,0) и малой кислотно-основной буферностью. Чтобы получить низкие рН, берут тетраборнокислый натрий в концентрации от 2,0 до 20,0 г/л. Находят также применение выравнивающие проявители без щелочи или с очень малым содержанием углекислого натрия 1,0—10,0 г/л или едкой щелочи 0,5—1,0 г/л.

В связи со способностью сульфита растворять галогенид серебра содержание  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в выравнивающих проявителях значительно превосходит количество, необходимое для предохранения проявляющих веществ от окисления, и составляет примерно 100 г/л и более. В некоторых *особомелкозернистых проявителях* наряду с высокой концентрацией сульфита натрия содержится и более активный растворитель галогенида серебра—тиосульфат или роданид натрия или калия в концентрации 1,0—5,0 г/л.

Выравнивающие проявители имеют большую степень избирательного действия и характеризуются малой вуалирующей способностью. Поэтому противовуалирующие вещества в состав этих проявителей входят в небольшом количестве (КВг—0,5—3,0 г/л) или вообще отсутствуют.

Следовательно, выравнивающий проявитель в своем составе содержит:

Проявляющее вещество ...	0,01—0,05 моль
Сульфит натрия безводный .....	0,8—1,0 моль (100—126 г)
Тетраборат натрия (бура) .....	0,01—0,1 моль (2,0—20,0 г)
или углекислый натрий (сода) .....	0—0,1 моль (0—10 г)
Бромистый калий .....	0—0,03 моль (0—3,5 г)
Вода .....	до 1000 мл

*Высококонтрастный проявитель.* Характерной чертой высококонтрастных проявителей является большая ско-

рость проявления сильноэкспонированных участков эмульсионного слоя по сравнению со слабоэкспонированными. Эти проявители имеют высокую восстановительно-окислительную и кислотно-основную буферность, высокую щелочность ( $pH \approx 11$ ). В их состав входят проявляющие вещества с большим индукционным периодом и значительной чувствительностью к действию бромидов. Такими свойствами обладает гидрохинон, который и является основным проявляющим веществом, входящим в состав контрастноработающих проявителей. Чтобы увеличить скорость проявления и светочувствительность, в некоторые контрастные проявители вводят метол, но в значительно меньшей концентрации, чем гидрохинон. Концентрация проявляющего вещества в высококонтрастных проявителях составляет 0,1—0,3 моль в 1 л проявителя. Высокая щелочность проявителя создается введением 0,1—0,5 моль углекислой или едкой щелочи.

Количество сульфита натрия в высококонтрастных проявителях соответствует расходу его в процессе проявления и равно примерно 0,5 моль/л.

В качестве противовуалирующего вещества в контрастных проявителях применяется бромистый калий в количестве 0,02—0,08 моль/л в зависимости от избирательной способности проявителя и вуалирующей способности фотоматериала. Значительное повышение контрастности изображения наблюдается при введении в проявитель органических противовуалирующих веществ — бензотриазола (0,1—0,2 г/л) или 1-фенил-5-меркаптотетразола (0,01—0,05 г/л).

Ниже приведена рецептура наиболее часто употребляемых в практике фотографии выравнивающих, универсальных, контрастных и быстрых проявляющих растворов.

## Растворы и режимы проявления черно-белых фото- и киноматериалов

### Выравнивающие мелкозернистые проявители

#### Проявляющий раствор № 2 (ГОСТ 10691.2—73)

Метол .....	8,0 г
Сульфит натрия безводный .....	125,0 г
Натрий углекислый (сода) безводный .....	5,75 г
Калий бромистый .....	2,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель применяется для проявления фото- и фототехнических пленок при выпускных сенситометрических испытаниях.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления: фотопленок «Фото-32» и «Фото-65» 4—10 мин; «Фото-130» и «Фото-250» 6—14 мин; фототехнических пленок ФТ-10, ФТ-11 и ФТ-12 6—12 мин.

Проявитель хорошо сохраняется, стабилен в работе.

#### Проявляющий раствор № 5 (ГОСТ 10691. 3—73)

Метол .....	1,6 г
Сульфит натрия безводный .....	100,0 г
Гидрохинон .....	2,0 г
Натрий тетраборнокислый (бу- ра) .....	2,0 г
Калий бромистый .....	0,4 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель предназначен для проявления негативных, дубль-негативных и дубль-позитивных кинопленок. Температура раствора 20°, продолжительность проявления кинопленок: КН-1, КН-2 и КН-3 7—13 мин; НК-1, НК-2 и НК-2 4—8 мин; НК-4 8—12 мин.

#### Проявляющий раствор НИКФИ

Метол .....	5,0 г
Сульфит натрия безводный .....	75,0 г
Натрий тетраборнокислый (бу- ра) .....	12,0 г
Борная кислота кристалличе- ская .....	4,0 г
Вода .....	до 1000 мл

При проявлении фотопленок и фотопластинок увеличивает светочувствительность и фотографическую широту. Температура раствора 20°, продолжительность проявления 8—12 мин.

#### Проявляющий раствор D-23

Метол .....	7,5 г
Сульфит натрия безводный .....	100,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель предназначен для получения малоконтрастного изображения на негативных материалах. Температура раствора 20°, продолжительность обработки 12—18 мин (без опасности перепроявления).

Проявитель имеет очень высокую сохраняемость.

#### Проявляющий раствор ПВ-4

Метол .....	0,25 г
Сульфит натрия безводный .....	25,0 г
Гидрохинон .....	0,25 г
Калий бромистый .....	6,0 г
Гидроокись натрия (едкий натр) .....	0,66 г
Вода .....	до 1000 мл

Едкую щелочь растворять отдельно примерно в 50—100 мл холодной воды и после полного растворения медленно прилить к общему раствору при постоянном перемешивании.

При проявлении негативных фотоматериалов проявитель ПВ-4 позволяет получать высокую светочувствительность при низкой контрастности изображения.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления 10—24 мин.

Сохраняемость проявителя пониженная.

#### Проявляющий раствор D-76

Метол .....	2,0 г
Сульфит натрия безводный .....	100,0 г
Гидрохинон .....	5,0 г
Натрий тетраборнокислый (бура) .....	2,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Температура раствора 20°, продолжительность проявления малочувствительных фотопленок 5—9 мин, фотопленок средней и высшей чувствительности 10—18 мин.

Сохраняемость проявителя — высокая.

#### Проявляющий раствор ID-68

Сульфит натрия безводный .....	100,0 г
Гидрохинон .....	5,0 г
Натрий тетраборнокислый (бура) .....	2,0 г
Борная кислота .....	1,0 г
Калий бромистый .....	1,0 г
Фенидон или метилфенидон .....	0,2 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель предназначен для проявления негативных фотоматериалов. Температура раствора 20°, продолжительность проявления 6—12 мин.

Проявитель стабилен в работе, устойчив к накоплению бромидов.

#### Проявляющий раствор ФГЛ

Сульфит натрия безводный .....	100,0 г
Гидрохинон .....	0,25 г
Натрий тетраборнокислый (бу- ра) .....	2,0 г
Калий бромистый .....	0,5 г
Фенидон или метилфенидон .....	0,05 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель пригоден для всех типов негативных фотокиноплёнок, позволяет достигать большой светочувствительности и фотографической широты при низких значениях коэффициента контрастности.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления 10—24 мин.

#### Проявляющий раствор «Фениглин»

Сульфит натрия безводный .....	90,0 г
Глицин .....	5,0 г
Натрий углекислый (сода) .....	2,0 г
Натрий тетраборнокислый (бу- ра) .....	2,0 г
Фенидон или метилфенидон .....	0,2 г
Вода .....	до 1000 мл

Этот проявитель даёт мягкую градацию тонов изображения при высокой светочувствительности.

Продолжительность проявления негативных фотоплёнок составляет 7—20 мин при 20° раствора.

#### Проявляющий раствор FV-11

Метол .....	3 г
Сульфит натрия безводный .....	45 г
Натрий углекислый (сода) .....	30 г
Пирокатехин .....	6 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель для обработки панхроматических фотоплёнок «Фомапан».

Температура раствора 20°, продолжительность проявления при разбавлении:

1:1—3 мин
1:3—8 мин
1:5—15 мин

#### Проявляющий раствор FV-13

Метол .....	5 г
Сульфит натрия безводный .....	100 г
Натрий тетраборнокислый (бу- ра) .....	3 г
Калий роданистый .....	1 г
Калий бромистый .....	0,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Мелкозернистый выравнивающий проявитель для панхроматических фотопленок «Фомапан».

Температура раствора 19—20°, продолжительность проявления 12—15 мин.

#### Проявляющий раствор Сиз-3

Сульфит натрия безводный .....	90,0 г
Парафенилендиамин (основание)...	10,0 г
Глицин .....	6,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Особомелкозернистый проявитель для проявления негативных фотоматериалов, в два-три раза уменьшает светочувствительность, образуя очень мелкозернистое изображение.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления 25—40 мин.

#### Проявляющий раствор FD-24

Метол .....	4,5 г
Сульфит натрия безводный .....	90,0 г
Натрий тетраборнокислый (бура) .....	3,0 г
Калий роданистый .....	1,0 г
Калий бромистый .....	0,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Мелкозернистый негативный проявитель для ортопанхроматических фотопленок «Фортепан». Температура раствора 20°, продолжительность проявления 14—18 мин.

#### Универсальные проявители

##### Проявляющий раствор № 1 (ГОСТ 10691.1—73)

Метол .....	1,0 г
Сульфит натрия безводный .....	26,0 г
Гидрохинон .....	5,0 г
Натрий углекислый (сода) .....	20,0 г
Калий бромистый .....	1,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель применяют в качестве стандартного при сенситометрических испытаниях фотографических пластинок общего назначения; фотобумаг общего назначения, осциллографной, фототелеграфной — низкочувствительной, рефлексной, контрастной—документной и картографической.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления негативных фотоматериалов 4—6 мин, фотобумаг 2 мин.

### Проявляющий раствор УП-2

Метол .....	5,0 г
Сульфит натрия безводный .....	40,0 г
Гидрохинон .....	6,0 г
Натрий углекислый (сода) .....	31,0 г
Калий бромистый .....	4,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель предназначен для проявления негативных и микратных фотопленок и фотобумаг.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления для фотопленок 3—8 мин, для фотобумаг 2—4 мин. При проявлении фотобумаг проявитель целесообразно разбавлять водой 1:1.

### Проявляющий раствор FD-18

Метол .....	6,0 г
Сульфит натрия безводный .....	100,0 г
Натрий углекислый (сода) .....	8,0 г
Калий бромистый .....	1,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Универсальный негативный проявитель для обработки ортопанхроматических фотопленок «Фортепан».

Температура раствора 18—20°, продолжительность проявления 4—12 мин.

### Проявляющий раствор ID-62

#### Запасный раствор

Сульфит натрия безводный .....	50,0 г
Гидрохинон .....	12,0 г
Натрий углекислый .....	60,0 г
Калий бромистый .....	2,0 г
Бензотриазол .....	0,2 г
Фенидон или метилфенидон .....	0,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Проявитель предназначен для проявления фотопленок, фотопластинок и фотобумаг.

Для проявления фотопленок и фотопластинок запасный раствор разбавляют водой 1:3; время проявления 2—4 мин, при разбавлении 1:7 продолжительность проявления увеличивается до 4—8 мин.

Для обработки фотобумаг общего назначения 1 часть запасного раствора разбавляют 3 частями воды; время проявления 1,5—2 мин.

При обработке контактных фотобумаг запасный раствор разбавляют водой 1:1; продолжительность проявления 45—60 с.



Температура обрабатываемых растворов 20°.

**Проявляющий раствор FV-30**

Сульфит натрия безводный .....	11 г
Гидрохинон .....	3,5 г
Натрий углекислый (сода) .....	30 г
Калий бромистый .....	0,25 г
Фенидон .....	0,2 г
Вода .....	до 1000 мл

Универсальный проявитель, предназначенный для проявления всех видов черно-белых фотоматериалов «Фома».

Продолжительность проявления фотобумаг 1,5—2 мин при температуре 18—20°.

Для проявления фотопленок проявитель разбавляется водой 1:1, продолжительность обработки при 20°—10 мин.

**Контрастные проявители**

**Проявляющий раствор D-19**

Метол .....	2,2 г
Сульфит натрия безводный .....	96,0 г
Гидрохинон .....	8,8 г
Натрий углекислый (сода) .....	48,0 г
Калий бромистый .....	5,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Широко известный проявитель, предназначен для получения контрастного изображения при проявлении негативных фотоматериалов различного назначения.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления 4—8 мин.

**Проявляющий раствор ФТ-2**

Метол .....	5,0 г
Сульфит натрия безводный .....	40,0 г
Гидрохинон .....	6,0 г
Калий углекислый (поташ) .....	40,0 г
Калий бромистый .....	6,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Контрастный проявитель для обработки фототехнических пленок ФТ-20, ФТ-22, ФТ-30, ФТ-31, ФТ-32, ФТ-41, ФТ-41СС, ФТ-ФН. При замене метола на 0,2 г фенидона можно получить проявляющий раствор Ф-1.

Температура раствора 20°, продолжительность проявления 2—6 мин.

### Проявляющий раствор ИП-3

#### Раствор I

Сульфит натрия безводный .....	14,0 г
Параформ (триоксиметилен) .....	15,0 г
Натрий углекислый (сода) .....	100,0 г
Вода .....	до 1000 мл

#### Раствор II

Сульфит натрия безводный .....	61,0 г
Кислота борная .....	15,0 г
Гидрохинон .....	45,0 г
Калий бромистый .....	5,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Рабочий проявитель ИП-3 получают смешением запасных растворов равных объемов (раствор I вливают в раствор II), после одночасового выдерживания проявитель готов к употреблению.

Проявитель предназначен для обработки сверхконтрастных фотографических пленок ФТ-101, ФТ-101М, с достижением коэффициента контрастности 10,0 и более.

Температура обработки 20°, продолжительность проявления 4—6 мин.

#### Проявляющий раствор с циклогексаном

##### Раствор А

Вода (25°) .....	650 мл
Циклогексанон .....	11 мл
Метабисульфит калия .....	11,5 г
Гидрохинон .....	5,0 г
Вода .....	до 750 мл

##### Раствор Б

Вода (40°) .....	175 мл
Натрий углекислый (сода) .....	15,0 г
Бензотриазол .....	1,0 г
Вода .....	до 250 мл

##### Раствор В

Гидрат окиси натрия (едкий натр) .....	25,0 г
Вода .....	до 250 мл

Для получения рабочего раствора смешивают 750 мл раствора А, 50 мл раствора Б и 200 мл раствора В. Раствор В добавляют непосредственно перед употреблением. Рабочий раствор пригоден для работы в течение 1 часа.

Проявитель целесообразно использовать для получения сверхвысокого контраста штриховых и растровых негативов и диапозитивов для фототехнических целей.

## Быстрые проявители

### Проявляющий раствор SD-26

Метол .....	20,0 г
Сульфит натрия безводный .....	60,0 г
Гидрохинон .....	20,0 г
Гидрат окиси натрия (едкий натр) .....	20,0 г
Калий бромистый .....	10,0 г
Вода .....	до 1000 мл

Едкую щелочь растворяют отдельно в 100—200 мл холодной воды и медленно приливают к общему раствору при интенсивном перемешивании.

Проявитель предназначен для быстрого проявления негативных фотопленок и фотопластинок.

При температуре 20° продолжительность проявления 1 мин.

### Проявляющий раствор БПН-6

Метол .....	6,0 г
Сульфит натрия безводный .....	40,0 г
Гидрохинон .....	8,0 г
Гидрат окиси калия (едкое кали) .....	15,0 г
Калий бромистый .....	3,0 г
Бензотриазол .....	0,2 г
Метилфенидон или фенидон .....	0,8 г
Тиосульфат натрия кристаллический .....	1,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Едкую щелочь растворяют отдельно в 100—200 мл холодной воды и медленно приливают к общему раствору при интенсивном перемешивании.

Продолжительность проявления фотопленок при температуре 20° 30—60 с; при повышении температуры проявителя до 28—30° время проявления уменьшается в 2—3 раза.

Быстрые проявители могут также применяться для проявления при низких температурах.

При понижении температуры на каждые 10° скорость проявления уменьшается в 2—3 раза.

Если проявляющие растворы необходимо хранить при температуре ниже 0° (до -15°), то примерно 25% воды проявителя нужно заменить этиленгликолем.

Следует помнить, что при проявлении фотоматериалов в нестандартных проявляющих растворах и условиях оптимальное время проявления нужно определять по проявлению проб.

---

## Глава II. Процессы фиксирования и стабилизации проявленного изображения

---

Одна из основных стадий процесса химико-фотографической обработки светочувствительных материалов — фиксирование проявленного изображения. Сущность его заключается в растворении не восстановленных при проявлении галогенидов серебра эмульсионного слоя с последующим удалением при промывке образовавшихся растворимых комплексных солей серебра. Оставшиеся металлическое серебро или краситель (при цветном проявлении) образуют фотографическое изображение, устойчивое к действию света и подлежащее длительному хранению на воздухе.

Процесс превращения галогенида серебра в светостойчивые водорастворимые комплексные соединения называется *фиксированием*.

Фиксирующие вещества — растворители галогенидов серебра — должны удовлетворять следующим требованиям: растворять галогениды серебра, не изменяя серебро изображения;

обладать достаточной растворимостью и устойчивостью образовавшихся комплексов в водной среде;

минимально раздубливать желатину фотографического слоя;

быть безвредными.

Число соединений, образующих с галогенидами серебра устойчивые водорастворимые комплексные соединения, достаточно велико. К ним относятся тиосульфаты щелочных металлов, аммония, кальция и магния, алифатических и оксиалифатических аминов (например, гуанидинтиосульфат), цианиды щелочных металлов и аммония. Наибольшее практическое значение как растворитель галогенидов серебра имеет тиосульфат натрия.

В ряде случаев с целью ускорения процесса получения фотографического изображения и сокращения расхода воды длительные стадии фиксирования и промывки заменяют стадией *стабилизации*.

При стабилизации фотографического изображения, так

же как и при фиксировании, происходит процесс превращения галогенидов серебра фотографического слоя в светоустойчивые комплексные соли, но образующиеся при этом прозрачные комплексные соли могут быть водонерастворимыми или разлагаться при промывке с образованием нерастворимых соединений серебра\*.

При стабилизации проявленного изображения фотографический слой не подвергают промывке вообще, а применяют короткое ополаскивание в воде или в специальных растворах с целью удаления солей с поверхности слоя, что приводит к ускорению сушки и улучшению сохранности фотографического изображения.

Все стабилизирующие вещества могут быть разделены на два класса:

а) вещества, образующие водорастворимые комплексные соединения серебра, разлагающиеся или не разлагающиеся при промывке — тиосульфаты и тиоцианаты щелочных металлов, аммония, кальция и магния, тиомочевина и ее производные;

б) вещества, образующие водонерастворимые, достаточно устойчивые комплексные соединения серебра строения  $R-S-Ag$  — меркаптосоединения ( $R$  — алифатический, ароматический или гетероциклический остаток) и их производные.

В отличие от фиксированного серебряного изображения стабилизированное фотографическое изображение, как правило, характеризуется несколько худшей сохранемостью (особенно при повышенной влажности и наличии в воздухе вредных газов) вследствие того, что в эмульсионном слое остаются компоненты обрабатывающих растворов и продукты реакций. Несмотря на некоторое ухудшение сохранности фотографического изображения при длительном хранении, вопрос о замене процесса фиксирования с последующей промывкой процессом стабилизации изображения весьма актуален.

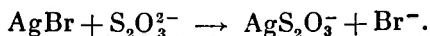
Значение процесса стабилизации нетрудно оценить, если учесть, что окончательная промывка фотографических материалов после фиксирования — довольно продолжительный процесс, требующий большого расхода воды, что обеспечить, например, в полевых условиях и пустынных районах весьма сложно.

---

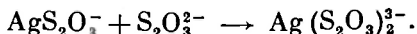
\* Здесь рассматривается только процесс стабилизации черно-белого серебряного изображения. Процесс стабилизации цветного (состоящего из красителей) изображения имеет иную химическую сущность и преследует цель не ускорения процесса обработки и сокращения расхода воды, а повышения стойкости красителей при хранении (что достигается дополнительной обработкой цветного изображения в специальных растворах), о чем будет сказано в соответствующей главе.

## Механизм процессов фиксирования и стабилизации

Процесс растворения галогенида серебра протекает с образованием ряда комплексных солей серебра следующим образом. Ион тиосульфата адсорбируется на поверхности микрокристаллов галогенида серебра с образованием адсорбционного комплекса по реакции



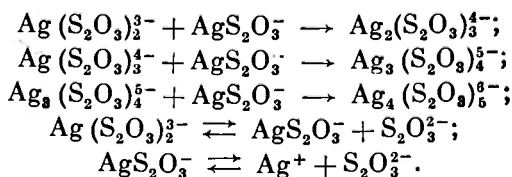
На последующей стадии адсорбционный комплекс переходит в моноаргентодитиосульфат-анион



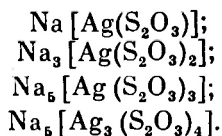
Стадия образования моноаргентодитиосульфат-аниона эндотермическая, что связано с десорбцией соответствующего количества бромида для поддержания стехиометрического отношения на поверхности зерен бромида серебра.

При избытке тиосульфата в растворе образующийся анион моноаргентодитиосульфата играет роль промежуточного соединения при образовании высших комплексных солей и находится, по-видимому, в виде мономолекулярного слоя, адсорбированного на поверхности галогенида серебра.

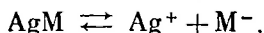
Наряду с образованием моноаргентодитиосульфат-аниона в ходе дальнейшей адсорбции аниона тиосульфата возможно образование диаргентотритиосульфат-аниона, триаргентотетратиосульфат-аниона, тетрааргентопентатиосульфат-аниона. Эти анионы десорбируются с поверхности микрокристалла и переходят в раствор, где слабо диссоциируют.



Таким образом, в растворе наряду с указанными выше могут существовать следующие комплексные соли серебра:



Стабильность образующихся комплексов характеризуется их константой устойчивости (комплексобразования). Если комплекс диссоциирует в растворе по уравнению



то его константа диссоциации

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{M}^-]}{[\text{AgM}]},$$

а константа устойчивости

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{AgM}]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{M}^-]}.$$

Чем меньше константа диссоциации комплексного иона серебра и соответственно выше его константа устойчивости, тем больше растворяющая способность образующего данный комплекс растворителя галогенида серебра.

В табл. 12 приведены константы устойчивости (комплексобразования) для различных комплексных ионов серебра.

Таблица 12

Константы устойчивости комплексных ионов серебра

Комплексный ион	Константа устойчивости
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$0,98 \cdot 10^{13}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$3,45 \cdot 10^{13}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$6,10 \cdot 10^8$
$\text{Ag}(\text{SCN})_3^{2-}$	$1,50 \cdot 10^9$
$\text{Ag}(\text{SCN})_4^{3-}$	$1,08 \cdot 10^{10}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$8,0 \cdot 10^{21}$
$\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$	$1,6 \cdot 10^{22}$
$\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$	$2,10 \cdot 10^{22}$
$\text{AgSC}(\text{NH}_2)^{3+}$	$1,12 \cdot 10^{13}$

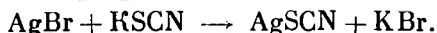
Как видно из табл. 12, наиболее устойчивы комплексы серебра с цианидами, но из-за высокой токсичности цианидов их в фотографии не применяют.

По мере растворения галогенидов серебра фотографического слоя в растворе тиосульфата значительно повышается концентрация ионов брома, что приводит к замедлению процесса фиксирования.

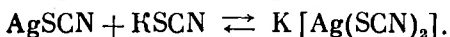
Замедляющее действие ионов йода сильнее, чем ионов брома, а ионов брома сильнее, чем ионов хлора, что можно, по-видимому, объяснить различием производений

растворимости йодистого, бромистого и хлористого серебра (соответственно  $8,0 \cdot 10^{-17}$ ,  $5,0 \cdot 10^{-13}$  и  $1,7 \cdot 10^{-10}$ ).

Механизм процесса стабилизации, так же как и фиксирования,— адсорбционный. В стабилизирующих растворах с тиоцианатом на первой стадии образуется нерастворимый тиоцианат серебра

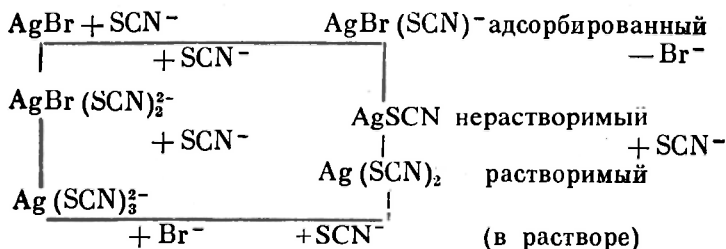


На второй стадии тиоцианат серебра при избытке роданид-иона переходит в моноаргентодитиоцианат-анион

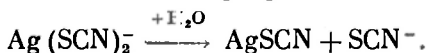


При дальнейшей адсорбции тиоцианат-ионов на галогениде серебра возможно образование также высших комплексных серебрянотиоцианатных солей, таких, как  $\text{K}_2[\text{Ag}(\text{SCN})_3]$  и  $\text{K}_3[\text{Ag}(\text{SCN})_4]$ .

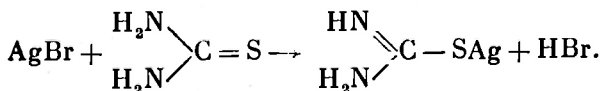
Образование тиоцианатных серебряных комплексов протекает по следующей схеме:



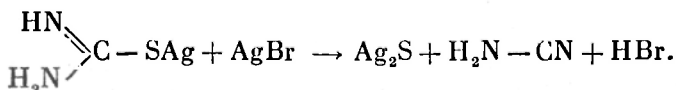
В случае водной промывки аргентодитиоцианат разлагается с образованием в фотографическом слое нерастворимого белого тиоцианата серебра



Тиомочевина растворяет галогенид серебра в соответствии с уравнением реакции с образованием растворимого комплексного соединения



Образующийся при этом комплекс в щелочной среде неустоек, и при наличии в растворе ионов серебра протекает автокаталитическая реакция с образованием сульфида серебра и цианамид





Применяемые для стабилизации проявленного фотографического изображения некоторые водорастворимые меркаптосоединения образуют с серебром комплексы с достаточной стойкостью, практически трудно растворимые в воде (константы устойчивости некоторых комплексов приведены в табл. 13).

Таблица 13

**Константы стойкости**

Меркаптосоединение	Константа устойчивости
Меркаптоянтарная кислота	$2,6 \cdot 10^{13}$
Тиогликолевая кислота	$2,4 \cdot 10^{14}$
Тиосалициловая кислота	$4,2 \cdot 10^{13}$
Цистеин	$2,8 \cdot 10^{14}$
<i>n</i> -Меркаптобензойная кислота	$5,9 \cdot 10^{12}$
Унитиол	$5,7 \cdot 10^{17}$

Существенным недостатком меркаптосоединений следует считать то, что их растворяющая способность по отношению к галогенидам серебра обнаруживается, как правило, при pH выше 10. Кроме того, многие из меркаптосоединений недостаточно растворимы в воде, имеют резкий неприятный запах, токсичны и дороги, поэтому применение их пока ограничено.

**Кинетика процессов фиксирования и стабилизации**

Растворение галогенида серебра фотографического материала — сложный физико-химический процесс, складывающийся из следующих элементарных стадий:

- набухание фотографического слоя;
- диффузия в слой компонентов раствора;
- адсорбция растворителя на поверхности микрокристаллов галогенидов серебра;
- химическая реакция образования растворимых в воде серебряных комплексов;
- диффузия водорастворимых серебряных комплексов из слоя.

Известно, что скорость процесса в целом определяется одной из стадий, протекающей на один или несколько порядков медленнее других. Как правило, для реальных тонкослойных фотографических материалов стадии набухания и адсорбции протекают настолько быстро, что не влияют на кинетику суммарного процесса осветления фотографического слоя. Таким образом, скорость фиксирования обычно лимитируется или скоростью диффузии,

или скоростью химической реакции. Поэтому кинетика процесса растворения галогенида серебра может быть химической, диффузионной или смешанной.

Исследование процесса растворения галогенидов серебра однослойного препарата в растворе тиосульфата натрия показало, что набухание слоя и диффузия протекают очень быстро, т. е. индукционный период близок к нулю; растворение микрокристаллов протекает также в доли секунды. Для реальных фотографических материалов индукционный период значительно больше (около 1 с). В течение времени, необходимого для растворения галогенидов серебра, протекает и адсорбция тиосульфата на зернах галогенидов серебра, приводящая к образованию растворимых комплексных солей серебра. Предполагается, что продолжительность осветления реальных фотографических материалов соответствует продолжительности продвижения фронта тиосульфата натрия на толщину слоя.

Набухание слоя протекает приблизительно по экспоненциальному закону, его величина и скорость уменьшаются с ростом солевой концентрации. Набухание при осветлении в данном фиксирующем растворе стремится к близким величинам при различной направленности процесса набухания, т. е. в результате отрицательного набухания (дегидратации) слоя (предварительно набухшего в проявляющем растворе) в фиксирующем растворе или положительного набухания сухого слоя, набухание стремится к одной величине.

Механизм набухания фотопленки, предварительно размоченной в воде или проявляющем растворе, представляется следующим. Предварительно набухший слой попадает в раствор тиосульфата, в котором содержание свободной (не связанной с солью) воды ниже, чем в слое. Начинается диффузия гидратированных молекул тиосульфата в слой и воды из слоя. Поскольку скорость диффузии воды выше, набухание слоя уменьшается.

При установлении одинаковой концентрации воды в слое и в растворе диффузия воды из слоя прекращается, но тиосульфат продолжает диффундировать в слой, и его набухание становится большим, чем первоначальное набухание.

При осветлении тиосульфатами предварительно набухших пленок, как правило, наблюдается максимум на кинетической кривой набухания, соответствующий моменту полного осветления.

Связывание растворителя галогенидом серебра приводит к тому, что осветление фотографического слоя происходит по мере продвижения фронта растворителя в

глубь слоя. Так как скорость растворения галогенида серебра значительно превышает скорость продвижения фронта растворителя, то за время осветления слоя можно принять время продвижения фронта от поверхности фотографического слоя до подслоя.

Если фотографический материал попадает в раствор предварительно набухшим, то самая медленная стадия фиксирования фотографического слоя—диффузия растворителя галогенида серебра в слой, т. е. кинетика суммарного процесса близка к диффузионной. При этом на скорость осветления может оказывать большое влияние разрушение пограничного слоя. Температурный и гидромеханический коэффициенты в данном случае близки к 1,5.

При осветлении слоя кинетика имеет смешанный характер и зависит как от диффузии внутри слоя, так и от адсорбции и скорости реакции и с повышением температуры сдвигается в сторону диффузионной. Скорость проникновения тиосульфата натрия через желатиновые слои понижается с повышением его концентрации в растворе, так как набухание при высоких концентрациях (выше 1,6 моль/л) уменьшается за счет дегидратации желатины и сужения межмицеллярных каналов. Добавление тиоцианата к тиосульфату позволяет сократить время проникновения фронта концентрации, необходимой для начала фиксирования, что в большей степени наблюдается при использовании толстослойных фотографических материалов и объясняется усилением гидратации желатинового слоя тиоцианатом. Для предварительно набухших в воде слоев продолжительность осветления при концентрации тиосульфата натрия 2,4 моль/л сокращается приблизительно в три раза, что подтверждает определяющее влияние набухания на скорость осветления фотографического слоя при скоростной обработке.

При малых концентрациях тиосульфата предварительное набухание слоя в воде замедляет осветление, что объясняется понижением концентрации тиосульфата в слое за счет разбавления водой, содержащейся в нем. Предварительное набухание приводит также к увеличению диффузионного пути в слое.

Уменьшение скорости диффузии с повышением концентрации хлоридов аммония, натрия и лития в фиксирующем растворе связано с конкуренцией анионов этих солей и желатины в отношении связывания воды. Катионы лития и натрия гидратированы в большей степени, чем катион аммония, что приводит к меньшему набуханию слоя и замедлению проникновения растворителей галогенидов серебра, а соответственно меньшая степень гидрата-

ции катиона аммония приводит к большему набуханию желатины слоя.

Природа катиона различно влияет на скорость проникновения фиксирующих веществ и осветления. Катион аммония практически не влияет на проникновение тиосульфата через желатиновые слои, но ускоряет осветление слоев с галогенидами серебра. Вместе с тем хлористый аммоний замедляет скорость осветления фотографических слоев в сочетании с тиосульфатом натрия, если концентрация последнего превышает 1,6 моль/л. Для 0,1 моль/л растворов тиосульфатов калия, натрия и аммония, несмотря на различные скорости их диффузий в предварительно набухшую пленку, скорости фиксирования одинаковы. При более высоких концентрациях этих веществ (особенно для слоев с йодистым серебром) скорость фиксирования зависит от природы катиона.

### **Технология процессов фиксирования и стабилизации проявленного изображения**

Практически фиксирование галогенсеребряных фотографических слоев может быть осуществлено в растворе одного вещества (например, тиосульфата натрия), но для придания фиксирующим растворам высоких эксплуатационных свойств в них вводят различные вещества. Различают следующие растворы: *простые* или *обыкновенные* (содержащие только тиосульфат натрия); *кислые* (с добавлением кислот или кислых солей); *дубящие* (с добавлением веществ, дубящих желатину эмульсионного слоя); *быстрые*; *щелочные* (имеющие рН более 7,0), которые используют только для специальных целей.

Максимальная скорость фиксирования достигается в 35%-ных растворах тиосульфата натрия (рис. 16), но на практике используют 15—20%-ные растворы для фиксирования позитивных и 20—35%-ные растворы для негативных фотографических материалов. Применение простых фиксажей ограничено по той причине, что фиксирующие растворы, содержащие только тиосульфат, имеют достаточно высокий рН (около 8,0) и в случае заноса в них проявляющего раствора не исключена вероятность восстановления серебра из серебрянотиосульфатных комплексов в растворе и слое. В фотографическом слое это может привести к образованию *дихроичной вуали*. Проявляющиеся вещества, заносимые в простой фиксаж, могут окисляться и вызывать образование *пятен и окрашивание желатинового слоя*. Поэтому при использовании простых фиксажей необходима тщательная промывка фотоматериала после

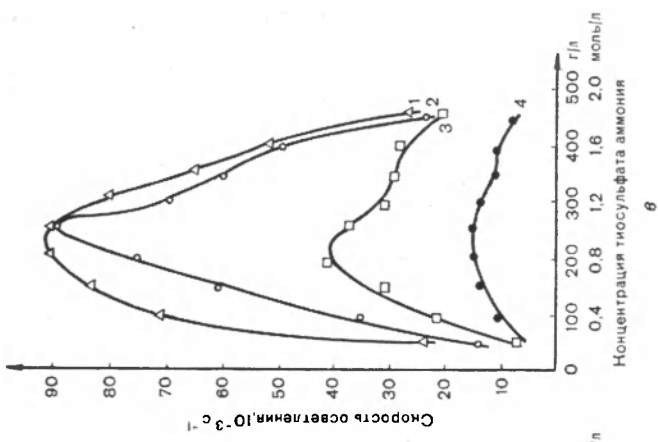
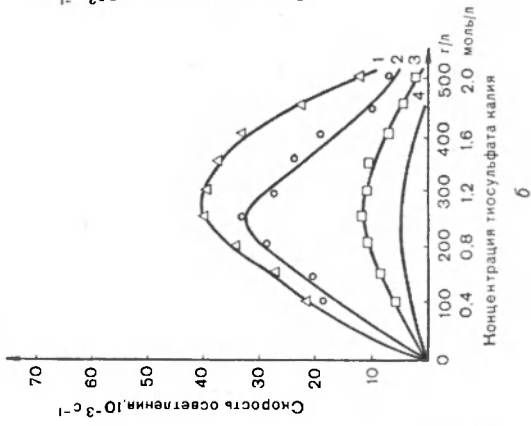
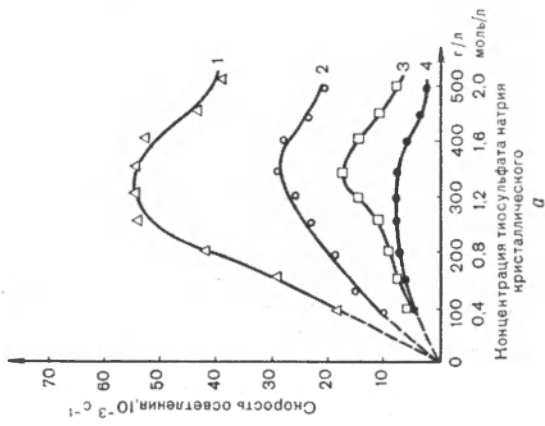


Рис. 16. Зависимость скорости осветления черно-белых киноплёнок от концентрации тиосульфатов: а — тиосульфата натрия; б — тиосульфата калия; в — тиосульфата аммония; 1 — МЗ-3; 2 — НК-2; 3 — НК-4; 4 — ВЧ

проявления или обработка в кислом останавливающем растворе.

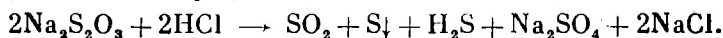
В процессе хранения простых фиксирующих растворов наблюдается выделение сульфида серебра, вызывающее засорение баков и коммуникаций обрабатывающих машин. В простых фиксирующих растворах возможно также образование полотионатов, сульфата и выделение элементарной серы, что препятствует нормальному течению процесса фиксирования. В табл. 14 приведен примерный состав простых фиксирующих растворов.

Таблица 14

**Простые фиксирующие растворы**

Вещество	Для фотографических материалов	
	негативных	позитивных
Тиосульфат натрия кристаллический, г	200—350	150—250
Вода, мл, до	1000	1000

Недостатки, свойственные простым фиксирующим растворам, можно устранить, вводя в них кислые соли или кислоту. Кислотность раствора должна быть такой, чтобы допроявление в нем было невозможно. Вместе с тем нижний предел pH фиксирующего раствора должен быть таким, чтобы исключалась возможность выделения серы (сульфуризации) в результате разложения тиосульфата в сильноокислой среде.



Это соответствует pH менее 3,0. Для предотвращения сульфурзации в фиксирующий раствор обычно вводят сульфит натрия.

Кислый фиксирующий раствор должен иметь достаточную кислотно-основную буферную емкость, чтобы предотвращать его подщелачивание заносимым проявителем. Обычно для подкисления фиксирующих растворов применяют буферные системы с pH=3,0—6,5. Исходя из ряда соображений, применяют две системы: сульфит—бисульфит (pH=4,5—6,5) и уксусная кислота—ацетат натрия (pH=3,6—5,6). При наличии в фиксирующем растворе сульфита применение ацетатного буфера предпочтительнее вследствие его большей буферной емкости, так как в растворе практически существуют обе указанные выше буферные системы.

Следует учитывать также то обстоятельство, что при pH фиксирующего раствора менее 4,0 тиосульфат начина-

ет растворять мелкодисперсное металлическое серебро; что может привести к ухудшению изображения, исчезновению мелких деталей с малыми плотностями.

В табл. 15 приведен состав кислых фиксирующих растворов.

Таблица 15

Кислые фиксирующие растворы

Вещество	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тиосульфат натрия кристаллический, г	250	250	240	300	300	250	200	400	340
Сульфит натрия безводный, г	25	20	—	25	20	10	—	—	3
Метабисульфит калия*, г	—	—	15	—	—	—	30	—	30
Бисульфит натрия, г	—	—	—	—	—	—	—	37	—
Серная кислота (уд. вес 1,84), мл	3	2	—	5	—	—	—	—	—
Уксусная кислота (ледяная), мл	—	—	—	—	15	—	—	—	—
Борная кислота, г	—	—	—	—	—	15	—	—	—
Вода, мл, до	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

\* Метабисульфит калия можно заменять эквивалентным количеством метабисульфита натрия.

Дубящие фиксирующие растворы наряду с растворением галогенида серебра повышают прочность желатиновых фотографических слоев. Уменьшают набухание желатины при обработке и возможность повреждения желатиновых слоев, улучшают сушку.

Основные дубящие соединения, вводимые в фиксирующие растворы,— алюмокалиевые и хромокалиевые квасцы, формальдегид. Оптимум дубления для квасцов наблюдается при  $pH=3,6—4,0$ . Применение алюмокалиевых квасцов для дубления предпочтительнее, так как фиксирующие растворы с ними характеризуются большей буферной емкостью, лучшей сохраняемостью, меньшей опасностью сульфуризации при повышенной температуре.

Интервал  $pH$ , в котором дубящее действие квасцов относительно постоянно, может быть расширен до 6,0 при введении борной кислоты. Состав дубящих фиксирующих растворов приведен в табл. 16.

Для ускорения фиксирования в растворы вместе с тиосульфатом натрия вводят катион аммония (обычно в виде хлористого аммония), максимальная скорость дости-

гается в 15%-ном растворе тиосульфата натрия и ~40 г/л хлористого аммония. В быстрых фиксирующих растворах применяют тиосульфат аммония, фиксирующий приблизительно в два раза быстрее, чем тиосульфат натрия. В последнее время распространение получили быстрые фиксирующие растворы, содержащие кроме тиосульфатов некоторое количество тиоцианатов.

Таблица 16

Дубящие фиксирующие растворы

Вещество	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тиосульфат натрия кристаллический, г	240	360	350	240	240	300	240	240	240
Сульфит натрия безводный, г	15	15	7,5	—	15	5	12	20	15
Бисульфит натрия, г	—	—	—	15	—	—	—	—	—
Серная кислота (уд. вес 1,84), мл	—	—	—	—	2	—	—	2,6	—
Уксусная кислота (ледяная), мл	13,5	13,5	20	—	—	10	7	—	12,5
Борная кислота, г	—	7,5	—	7,5	—	5	—	—	—
Квасцы хромовокалиевые, г	—	—	—	—	15	—	18	20	—
Квасцы алюмокалиевые, г	15	15	22,5	15	—	10	—	—	15
Хлористый аммоний, г	—	50	—	—	—	—	—	—	—
Сульфат натрия, г	—	—	—	15	—	—	—	—	—
Бисульфат натрия, г	—	—	—	20	—	—	—	—	—
Вода, мл, до	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Применение тиоцианатов ограничено их раздубливающим действием на желатиновые слои, поэтому при фиксировании в растворах тиоцианатов необходимо использовать задубленные фотоматериалы.

Состав быстрых фиксирующих растворов, применяемых на практике, приведен в табл. 17.

Продолжительность фиксирования определяют как удвоенное время осветления эмульсионного слоя фотоматериала. Для этого небольшой кусочек фотоматериала погружают в фиксирующий раствор и определяют продолжительность его полного осветления в температурных и гидродинамических условиях, одинаковых с основной обработкой.

**Истощение фиксирующих растворов.** По мере использования фиксажа происходит его постепенное истощение,



## Быстрые фиксирующие растворы

Вещество	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тиосульфат натрия кристаллический, г	350	—	200	350	350	200	250	100— 600	—
Тиосульфат аммония, г	—	200	—	—	—	—	—	—	225
Тиоцианат аммония, г	70	—	—	—	50	—	—	—	—
Тиоцианат калия, г	—	—	—	—	—	—	120	—	—
Хлористый аммоний, г	—	—	40	50	—	50	70	2	—
Сульфит натрия, г	—	5	—	—	5	—	—	—	3
Метабисульфит на- трия, г	25	25	—	—	30	—	—	—	30
Метабисульфит ка- лия, г	—	—	25	2	или 30	20	—	—	или 30
Бисульфит натрия, г	—	—	—	—	—	—	—	45	—
Сульфат натрия, г	—	—	—	—	—	—	—	15	—
Вода, мл. до	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

что приводит к замедлению его работы, уменьшению дубящей способности, окрашиванию и образованию пятен в светочувствительном слое в связи с подщелачиванием раствора и накоплением в нем продуктов окисления проявителя.

В процессе фиксирования фиксаж претерпевает ряд изменений:

1) уменьшается содержание тиосульфата вследствие расхода его на реакцию растворения галогенида серебра и за счет уноса и разбавления фиксажа водой, заносимой фотоматериалом;

2) происходит накопление серебра и щелочных галогенидов;

3) понижается кислотность;

4) уменьшается содержание квасцов вследствие связывания желатиной и разбавления;

5) происходит накопление компонентов проявителя и продуктов его окисления.

Все эти изменения приводят к уменьшению скорости и ухудшению качества фиксирования. С истощением фиксажа связан вопрос о сроке его использования. На практике фиксирующий раствор может быть использован до тех пор, пока время фиксирования (удвоенное время осветления) в нем не превышает более чем в два раза продолжительность фиксирования в свежеприготовленном растворе.

При фиксировании в истощенных фиксажах с большим содержанием комплексных солей серебра длительность промывки фотоматериала значительно увеличивается, а при большом истощении фиксажа вымыть все серебряно-тиосульфатные комплексы из фотоматериала не удастся и при длительной промывке. В дальнейшем при хранении оставшиеся в светочувствительном слое соли разлагаются, что приводит к появлению пятен и окрашиванию слоя. С точки зрения качества, скорости и экономичности фиксирование необходимо проводить в двух фиксажах, из которых второй является малоистощенным.

Значительное ускорение и упрощение процесса закрепления (образования устойчивого к воздействию света и окружающей среды) проявленного изображения достигается при замене стадий фиксирования и промывки операцией *стабилизации*.

Повышенное содержание солей в стабилизированном фотографическом слое приводит к их выкристаллизовыванию на его поверхности при сушке, образованию пятен, затрудненной сушке и ухудшению сохраняемости изображения. Для устранения этого недостатка стабилизированный материал обычно подвергают кратковременной промывке (споласкиванию) в течение 1—10 с в воде или специальных растворах. Однако следует учитывать, что при длительном нахождении в воде материала, стабилизированного в растворах тиомочевины, тиоцианатов и других стабилизирующих веществ, возможно разложение прозрачных комплексных соединений серебра с образованием непрозрачной соли серебра. Во избежание этого споласкивание стабилизированного материала необходимо осуществлять в растворах тиосульфата (10—30 г/л), бромистого или йодистого калия, триэтаноламина, аминокислот типа комплексонов и др. Применяемые наиболее часто при стабилизации тиоцианаты и тиомочевина оказывают значительное раздубливающее действие по отношению к желатине фотографических слоев, особенно при повышенной температуре, поэтому стабилизацию в основном применяют при обработке сильнозадублинных фотографических материалов.

Образование тиомочевинной сульфида серебра в щелочной среде из растворимых серебряных комплексов предотвращают применением кислых стоп-растворов или понижением рН проявителя и стабилизирующего раствора, а также введением в фотографический слой и стабилизирующий раствор внутрикомплексных соединений.

В настоящее время имеется много указаний на состав стабилизирующих растворов, содержащих в качестве растворителя галогенидов серебра тиосульфаты, тио-

## Стабилизирующие растворы

Вещество	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тиосульфат натрия кристаллический, г	—	150	—	—	—	—	—	—	100
Тиосульфат аммония, г	150	—	—	—	—	—	—	—	—
Тиоцианат аммония, г	—	—	—	500	75	—	100	—	100
Тиоцианат калия, г	—	—	400	—	—	—	—	—	—
Тиомочевина, г	—	—	—	—	—	40	—	31,5	—
Сульфат натрия безводный, г	—	15	—	15	—	—	—	—	—
Метабисульфит натрия*, г	15	—	—	50	—	—	—	—	25
Бисульфит натрия, г	—	45	—	—	—	—	20	—	—
Уксусная кислота (ледяная), мл	—	—	—	—	25	10	25	—	—
Ацетат натрия, г	—	—	—	—	—	—	15	—	—
Фосфат натрия двузамещенный, г	—	—	—	100	—	—	—	—	—
Поливиниловый спирт, г	—	—	До вязкости 400 сП	—	—	—	—	—	—
Глицерин, мл	—	—	—	—	—	—	—	10	—
Вода, мл, до	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

\* Метабисульфит натрия можно заменять эквивалентным количеством метабисульфита калия.

цианаты, различные меркаптосоединения и смеси тиоцианатов с меркаптосоединениями, характеризующиеся рядом положительных свойств (антикоррозийность, повышенная сохраняемость фотографического изображения и др.).

В табл. 18 приведен состав ряда стабилизирующих растворов, применяемых в практической работе.

Имеющиеся в литературе рекомендации по обработке со стабилизацией проявленного изображения в большинстве случаев касаются обычных процессов, в которых предусматриваются трехстадийные (проявление, кислый стоп-раствор, стабилизация) и четырехстадийные (проявление, промежуточная промывка или кислый стоп-раствор, стабилизация, быстрое споласкивание) процессы с применением стабилизирующих растворов с рН=4—5.

Следует учитывать также, что после стабилизации всегда проводят стадию удаления солей, которую осуществляют либо механическим способом, либо посредством

нанесения специальных растворов, либо кратковременным погружением обрабатываемого материала в раствор или воду.

Продолжительность стабилизации проявленного изображения равна времени полного осветления светочувствительного слоя фотоматериала.

### Регенерация серебра из обрабатывающих растворов

Актуальнейшая проблема современной фотографической науки и техники — снижение расхода серебра на производство светочувствительных галогенсеребряных материалов и образование фотографического изображения. Это связано с резко возросшим в последнее время дефицитом серебра в мире.

Один из основных путей снижения потребления химико-фотографической промышленностью серебра — регенерация серебра из обрабатывающих растворов и отходов фотоматериалов с последующим возвратом его в производство светочувствительных материалов.

Следует учитывать, что регенерация серебра из фотографических обрабатывающих растворов и промывных вод — важнейшее мероприятие по охране окружающей среды. Серебро обладает бактерицидным действием и является сильным ядом для живых организмов. В то же время оно химически и биологически неразруσιμο и, отравляя бактерии, необходимые для биологической очистки сточных вод, способствует дальнейшему загрязнению окружающей среды.

Поэтому регенерация серебра — народнохозяйственная и экономическая проблема.

Современные галогенсеребряные светочувствительные материалы содержат от 1 до 25 г/м<sup>2</sup> серебра. В табл. 19

Таблица 19

Содержание серебра в фотоматериалах различного назначения

Тип фотоматериала	Содержание серебра, г/м <sup>2</sup>
Фотобумаги	1,0—1,5
Низкочувствительные цветные фотоматериалы	2,0
Цветные негативные фотопленки средней чувствительности	7,0
Цветные негативные фотопленки высокой чувствительности	12,0
Черно-белые фотопленки средней чувствительности	до 6
Рентгеновские фотопленки	до 25,0

приведены данные по содержанию серебра в слоях фото-материалов различного назначения.

Однако на построение черно-белого изображения расходуется лишь часть серебра, а 60—80% серебра переходит в фиксирующий раствор и промывные воды. Обычно в промывных водах содержится от 5 до 15 мг/л серебра. В цветном фотографическом процессе практически все серебро переходит в обрабатывающие растворы.

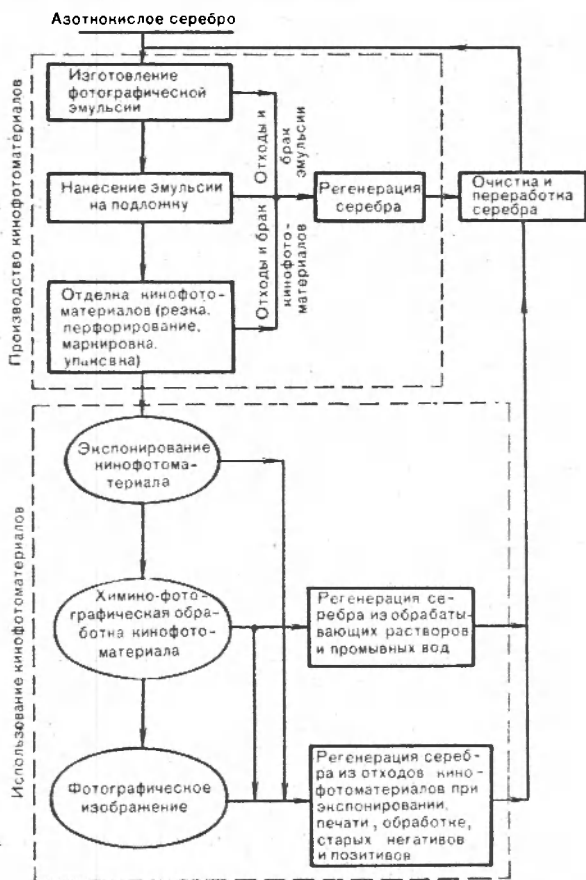


Рис. 17. Кругооборот серебра при производстве и использовании кинофото-материалов

Поэтому основным путем возврата серебра в фотографии является регенерация его из обрабатывающих растворов и отходов кинофото-материалов. На рис. 17 показан

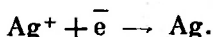
кругооборот серебра при производстве и использовании галогенсеребряных светочувствительных материалов.

Существует ряд способов извлечения серебра из обрабатываемых растворов и промывных вод.

Наиболее распространенные способы регенерации серебра:

- электролитический;
- химический;
- металлообменный;
- ионообменный.

Электролитический способ извлечения серебра представляет собой процесс восстановления ионов серебра из раствора на отрицательно заряженном электроде — катоде.



Данный способ регенерации серебра является наиболее эффективным и широко распространенным на предприятиях кино- и химико-фотографической промышленности при регенерации больших объемов обрабатываемых (в основном фиксирующих) растворов с содержанием серебра более 0,5 г/л. При электролизе осаждается серебро высокой степени чистоты с выходом более 96%. Регенерированные фиксирующие растворы после соответствующей корректировки химического состава (добавления определенного количества тиосульфата и подкисляющего реагента) повторно используют в процессе химико-фотографической обработки кинофотоматериалов.

Производительность процесса электролитического осаждения серебра зависит от ряда факторов: концентрации серебра и ионов водорода в регенерируемом растворе; плотности тока; качества электродов; интенсивности перемешивания; температуры и состава раствора. При высокой катодной плотности тока, превышающей оптимальную, вместо выделения на катоде металлического серебра могут образовываться сернистое серебро и сера. Повышение интенсивности перемешивания раствора позволяет значительно увеличить допустимую катодную плотность тока без образования сернистых соединений.

Существенное влияние на электролиз оказывает содержание желатины, сульфита и тиосульфата натрия в регенерируемом фиксирующем растворе.

Для практической реализации электролитического способа выделения серебра из использованных обрабатываемых растворов применяют различные типы электролитических установок. Основные требования, предъявляемые к регенерационным установкам, это высокая производительность, компактность, простота обслуживания и экономичность.

Типы электролитических установок различаются в основном конструкцией электродов, емкостей, условиями перемешивания растворов.

В качестве электродов в электролитических установках для осаждения серебра чаще всего применяют угольные—анод и металлические (нержавеющая сталь)—катод. Электроды могут быть выполнены в виде пластин, дисков, спирали, многогранников, цилиндров и др. В некоторых установках электроды имеют параболическую форму для снижения пенообразования при вращении. Для более удобной работы в небольших электролизерах предлагается использовать одноразовые электроды из углеродного волокна, проложенного между слоями сетчатого материала.

Перемешивание растворов в электролитических установках осуществляют различными способами:

- механическими или магнитными мешалками;
- пропусканием сжатого газа (воздуха);
- вращающимися катодами при неподвижных анодах;
- качающимися анодами;
- циркуляционными насосами;

разрушением пограничного слоя раствора на поверхности электродов движущимися лентами из пористого материала и др.

Для повышения производительности и качества работы современные электролитические установки снабжаются автоматическими электронными и фотоэлектронными устройствами с обратной связью. Определяя содержание серебра в растворе, они автоматически поддерживают величину катодной плотности тока и степень турбулентности раствора по ранее заданной программе или в зависимости от концентрации серебра в растворе.

Высокой производительности регенерации серебра и обрабатываемых растворов, а также экономии химикатов достигают при использовании каскадной системы электролитического осаждения серебра, включенной в общую циркуляционную систему одного или нескольких фотообрабатываемых устройств.

В таких системах плотность тока устанавливается автоматически в зависимости от содержания серебра в обрабатываемом растворе или количества обработанного кинофотоматериала.

Электролитический способ эффективен при концентрациях серебра в обрабатываемых растворах более 0,5 г/л, при меньшем содержании серебра электролиз неэффективен.

Для осаждения серебра из малоконцентрированных по серебру растворов (фиксирующих, отбеливающих, отбели-

вающе-фиксирующих растворов и промывных вод) применяют ионообменные, химические, металлообменные и другие способы регенерации серебра.

*Ионообменный способ* осаждения серебра представляет собой процесс адсорбции комплексных ионов серебра на ионообменных смолах — анионитах с последующими стадиями вымывания его из смолы раствором элюента (регенератора смолы) и электролитического осаждения серебра из элюента. В процессе вымывания и электролитического осаждения серебра происходит регенерация ионообменной смолы и элюента, которые могут многократно использоваться для дальнейшего улавливания серебра.

Ионообменный способ позволяет извлекать серебро из растворов до остаточной концентрации — 0,5 мг/л.

Эффективность процесса ионообменного осаждения серебра, которая в основном оценивается емкостью и избирательной способностью смолы, зависит в первую очередь от природы анионита, величины рН, содержания тиосульфата, скорости потока раствора через колонку со смолой, формы и конструктивных особенностей колонки.

Ионообменный способ извлечения серебра эффективен при использовании для осаждения серебра из растворов с относительно малой концентрацией серебра: обрабатывающих растворов после электролитической обработки, промывных вод, в полевых условиях при недостатке электроэнергии.

Наиболее распространенными способами осаждения серебра из концентрированных серебрясодержащих растворов (при малых объемах производства) и обрабатывающих растворов с низким содержанием серебра являются химический и металлообменный.

*Химический способ* осаждения серебра заключается в химическом взаимодействии солей серебра, содержащихся в растворе, с химическим реагентом, образующим с серебром труднорастворимую соль или восстанавливающим ионы серебра до атомного. Образовавшиеся труднорастворимая соль серебра или атомное серебро при оставлении оседают на дно емкости, раствор декантируют, осадок отфильтровывают и передают на дальнейшую очистку (рафинирование).

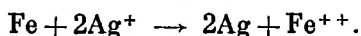
В качестве химических осадителей серебра применяют растворимые соли сероводородной кислоты (в основном сернистый натрий), образующие с ионами серебра труднорастворимое сернистое серебро ( $\text{Ag}_2\text{S}$  с  $\text{PP} = 10^{-50}$ ); сильные восстановители — гидросульфит натрия, гидразинборан, боргидрид натрия, проявляющие вещества, триазин и др.

Химический способ позволяет практически полностью



осаждать серебро из раствора. Регенерация обрабатывающего раствора после химического осаждения серебра затруднена.

*Металлообменный способ* основан на вытеснении серебра металлом, стоящим в ряду напряжений левее него.



Для извлечения серебра металлообменным способом можно применять различные металлы в мелкодисперсном виде (порошок, опилки, стружки), но наиболее широкое практическое применение находит железо в виде стальной ваты, имеющее большую развитую поверхность реагирования. Осаждение серебра происходит при прохождении серебрясодержащего раствора через патрон или колонку, наполненные стальной ватой. После насыщения содержимое патрона обрабатывают и извлекают серебро. Учитывая преимущества и недостатки различных способов извлечения серебра, целесообразно в зависимости от содержания серебра в растворе и его количества использовать тот или иной способ или их комбинацию.

При регенерации серебра из больших объемов растворов с высоким содержанием серебра наиболее целесообразным способом извлечения серебра как экономически, так и технологически является электролитический способ (в крупных лабораториях, центрах и цехах по обработке кинофотоматериалов).

При малых объемах серебрясодержащих растворов предпочтителен химический или металлообменный способ осаждения серебра (в небольших лабораториях, полевых условиях).

Для извлечения серебра из промывных вод целесообразно использовать ионообменное или металлообменное осаждение серебра.

Наиболее оптимальная схема процесса извлечения серебра из обрабатывающих растворов — комбинированная: на первой стадии, при высоком содержании серебра в растворе, используют электролитический способ;

на второй стадии обедненный по серебру раствор (0,5 г/л и менее) проходит через ионообменную или металлообменную установку осаждения серебра, после чего с содержанием серебра 5 мг/л и менее поступает в отделение подготовки обрабатывающих растворов или на дальнейшую химическую и биологическую очистку.

## Процесс промывки и стабильность фотографического изображения

Одна из основных стадий процесса химико-фотографической обработки фотоматериалов — окончательная промывка, имеющая большое практическое значение.

Основная цель окончательной промывки — наиболее полное удаление компонентов обрабатывающих растворов и продуктов реакций, особенно серебрнотиосульфатных комплексов и тиосульфат-ионов из слоев и подложки светочувствительного материала.

Если серебряные комплексы и тиосульфат-ионы не будут в достаточной степени удалены, то при последующем хранении в фотографическом слое могут протекать процессы разложения комплексных солей, образования сернистых соединений серебра и др., приводящие к ухудшению качества изображения — изменению его цвета и плотностей, появлению пятен.

Дефекты, связанные с изменением окраски и исчезновением деталей изображения, объединяются под общим названием *выцветание изображения*. Все эти явления характеризуют стабильность фотографического изображения в процессе хранения.

Продолжительность промывки зависит от количества тиосульфата, которое может быть оставлено в фотоматериале без ухудшения качества изображения при хранении. Наибольшее допустимое количество тиосульфата в негативных материалах при обычном хранении допускается  $0,001—0,003$  мг/см<sup>2</sup>, а в негативах, предназначенных для архивного хранения,  $0,0008—0,001$  мг/см<sup>2</sup>.

На скорость и длительность процесса промывки влияют многие факторы. Если фиксирование проявленного фотоматериала проводилось в сильноистощенном фиксаже, то даже при длительной и интенсивной промывке образующиеся в процессе фиксирования серебрнотиосульфатные комплексы с низким содержанием тиосульфат-ионов не могут быть удалены из фотоматериала в необходимой степени. Поэтому процесс фиксирования всегда следует заканчивать в свежем или малоистощенном фиксаже.

Увеличение скорости потока промывной воды, ее температуры и pH в значительной степени уменьшает продолжительность промывки.

Ускорение промывки достигается применением предварительной обработки в 2%-ном растворе сульфита натрия или комплексона.

Положительное влияние на скорость промывки оказы-

вает содержание в воде различных солей. Скорость промывки резко увеличивается при использовании морской воды, содержащей около 3,5% солей. Однако при использовании для промывки морской воды заключительную кратковременную промывку фотопленок (3—5 мин) необходимо проводить в водопроводной воде.

Фотобумага требует более длительной промывки по сравнению с фотопленками, так как часть тиосульфат-ионов и соединений серебра удерживается в результате адсорбции на волокнах бумаги и в баритовом слое.

Продолжительность промывки, как указывалось, зависит от многих факторов и в основном определяется строением фотоматериала, способом и режимом промывки. При промывке фотопленок и фотопластинок (для обычного хранения) в проточной воде (18—20°) с периодичностью полного обновления воды в промывном сосуде 3—5 мин достаточно 15—30 мин обработки.

В отсутствие проточной воды фотоматериал необходимо промывать в четырех-шести сменах воды по 5 мин. Промывка фотобумаги требует более длительного времени и составляет для тонких фотобумаг 30—60 мин и толстых (картон)—1—1,5 ч при 3—5 мин обновления воды, или 12—18 смен воды через каждые 5 мин. При изменении температуры промывной воды на 5—10° продолжительность промывки увеличивается или уменьшается на 25—50%.

В некоторых случаях, при необходимости полного удаления тиосульфат-ионов из фотоматериала, используют специальные растворы для разрушения тиосульфата с превращением его в более растворимые и легковымываемые соединения (в основном сульфаты). В качестве разрушителей тиосульфата используют перекись водорода, персульфат аммония, перманганат калия, аммиак и др. Для фотопластинок при ограниченном количестве воды может быть рекомендован следующий процесс обработки: 8—10 мин промывка в воде, затем 2—4 мин обработка в 0,3—0,5%-ном растворе нашатырного спирта (водный раствор аммиака) и промывка в воде в течение 2—3 мин.

Для фотобумаги—промывка в воде 20—30 мин, обработка в водном растворе, содержащем 0,3—0,5% нашатырного спирта и 0,4% перекиси водорода, в течение 6—8 мин\* и заключительная промывка в воде около 10 мин.

Температура растворов должна быть  $20 \pm 1^\circ$ , при изменении температуры продолжительность обработки необходимо также изменить.

Растворы для разрушения тиосульфата необходимо готовить перед применением.

---

## Глава III. Вспомогательные и дополнительные процессы

---

Помимо основных стадий процесса химико-фотографической обработки — проявления, фиксирования и промывки — для улучшения фотографических и эксплуатационных характеристик фотоматериалов подвергают вспомогательным и дополнительным операциям обработки.

С целью повышения фотографической чувствительности фотоматериалов подвергают гиперсенсibilизации или латенсификации; ошибки экспонирования или проявления могут быть исправлены с помощью процессов усиления и ослабления; окрашивание изображения в определенный цвет осуществляют в процессе тонирования; предотвращение повреждения негативов, контратипов или фильмокопий от их преждевременного износа при эксплуатации достигается в результате профилактической или реставрационной обработки пленочных материалов; резкое прерывание процесса проявления осуществляется при вспомогательной обработке фотоматериала в кислом останавливающем растворе; увеличение механической прочности (твердости) фотографических слоев достигается при обработке фотоматериала в дубящем растворе; повышение качества сушки и уменьшение пятен на поверхности негатива наблюдается при обработке его перед сушкой в растворе поверхностно-активного вещества (смачивателя).

### Гиперсенсibilизация светочувствительных материалов

Повышение эффективной светочувствительности фотоматериалов наблюдается при дополнительной обработке их перед экспонированием в специальных растворах, газах, парах или при облучении видимым светом.

Дополнительная обработка фотоматериалов перед экспонированием с целью повышения светочувствительности называется *гиперсенсibilизацией*.

Гиперсенсibilизация светочувствительных материалов обычно применяется для научных и технических целей,

например в условиях астрономической и спектроскопической фотосъемки.

Гиперсенсibilизация осуществляется различными способами. У некоторых фотоматериалов повышение светочувствительности наблюдается при предварительной засветке видимым светом с малой экспозицией.

Высокий эффект гиперсенсibilизации достигается при выдерживании фотоматериала в парах аммиака, ртути, атмосфере водорода. Эффективность гиперсенсibilизации водородом увеличивается с повышением давления и температуры водорода и уменьшением влажности.

Технологически наиболее простым является способ гиперсенсibilизации купанием фотоматериала перед экспонированием в гиперсенсibilизирующих растворах. В качестве гиперсенсibilизирующих растворов часто используют водные растворы аммиака, перекиси водорода, соли серебра, триэаноламина и других веществ. На некоторых фотоматериалах эффект гиперсенсibilизации наблюдается даже при купании в воде.

Эффект гиперсенсibilизации сохраняется несколько дней, затем чувствительность фотоматериала снижается до исходной.

### **Латенсификация скрытого изображения**

*Латенсификация*— усиление скрытого изображения— имеет место при дополнительной засветке или обработке экспонированного фотоматериала в растворах или парах различных веществ перед проявлением, в результате чего фотографическая чувствительность может быть повышена в несколько раз.

Способы осуществления процесса латенсификации подобны гиперсенсibilизации.

Латенсификация светом заключается в засвечивании экспонированного фотоматериала светом низкой интенсивности в течение длительного времени (десятки минут).

Латенсификация наблюдается при обработке экспонированного фотоматериала парами ртути, в растворах солей золота и серебра, перекиси водорода, органических перекисей, пербората натрия, углекислого гуанидина и других веществ.

Эффективность латенсификации зависит от условий экспонирования, срока хранения скрытого изображения и степени проявления фотографического изображения.

## Прекращение проявления и дубление

Процесс проявления фотографического изображения продолжается и вне проявителя после извлечения фотоматериала из проявляющего раствора. Допроявление обусловлено наличием оставшихся в фотографическом слое компонентов проявителя.

Процесс допроявления зависит от ряда факторов: емкости фотографического слоя, которая определяется толщиной, содержанием твердой фазы (микрочисталлов галогенида серебра), задубленностью фотографического слоя и др.; восстановительно-окислительной и кислотно-основной буферности проявляющего раствора; условий промежуточной промывки (температуры, расхода и рН воды); состава фиксирующего раствора. В зависимости от проявленности фотографического изображения в результате допроявления может наблюдаться повышение фотографической чувствительности, некоторое снижение контрастности изображения, повышение плотности вуали. По механизму процесс допроявления подобен выравнивающему проявлению.

В ряде случаев допроявление играет отрицательную роль (невоспроизводимость получаемых результатов, перепроявление, рост вуали, образование пятен и других дефектов). Поэтому для получения качественного фотографического изображения процесс проявления должен резко прерываться. Остановку проявления осуществляют в кислых останавливающих (стоп-ваннах) или кислых фиксирующих растворах, которые более эффективны, чем просто вода.

Кислые останавливающие растворы нейтрализуют проявитель, содержащийся в фотографическом слое, и тем самым препятствуют перепроявлению, повышению плотности вуали, образованию пятен и других дефектов. Применение кислого стоп-раствора увеличивает сохраняемость фиксирующего раствора, уменьшает набухание фотографического слоя.

Для кислых останавливающих растворов чаще всего используют уксусную кислоту, можно применять также лимонную и щавелевую кислоты или бисульфит натрия. Однако лимонную и щавелевую кислоты обычно не применяют совместно с дубящими фиксирующими растворами, содержащими алюмокалиевые квасцы, так как последние при этом теряют дубящие свойства. рН останавливающего раствора должен быть в пределах 5,0—5,5. Более низкие рН стоп-раствора могут привести к повреждению слоя, разрушению тиосульфата фиксажа или обесцвечиванию красителей цветного изображения. При более

высоких рН увеличивается время нейтрализации щелочи — действия проявителя, содержащегося в слое.

Состав останавливающих растворов, находящихся практического применения в фотографии, приведен в табл. 20.

При химико-фотографической обработке слабозадубленных фотоматериалов в жарких климатических условиях, когда температура обрабатываемых растворов, промывной воды и окружающего воздуха повышена, может наблюдаться размягчение — уменьшение механической прочности (твердости) желатины фотографического слоя, что приводит к нарушению слоя: пузырению, сползанию с подложки и другим дефектам. Для предупреждения таких дефектов целесообразно применять дубление фотографических материалов на различных стадиях процесса химико-фотографической обработки: до проявления, при и после проявления, на стадии фиксирования, после фиксирования, перед сушкой.

*Дубление* — повышение механической прочности (твердости) и термостойкости фотографических слоев. В результате дубления увеличивается прочность набухшего фотографического слоя, термостойкость, уменьшается набухаемость. Это позволяет проводить обработку фотоматериала при повышенных температурах обрабатываемых растворов, воды и сушащего воздуха, использовать более активные щелочные проявляющие растворы, применять машинную обработку.

Для дубления фотоматериалов используют различные неорганические и органические вещества. Наиболее широкое распространение получили хромовокалиевые и алюмокалиевые квасцы, формалин и глутаровый альдегид. Для уменьшения набухаемости фотографических слоев применяют также сульфаты (сернокислые натрий или магний и др.).

Эффективность дубления зависит от рН дубящего раствора. Неорганические дубители — алюмокалиевые и хромовокалиевые квасцы — наиболее эффективно дубят в кислой среде (алюмокалиевые — при рН=4,0, а хромовокалиевые при рН=4,5—5,0). Максимальное дубление формалином достигается в щелочной среде.

Наибольшей степени дубления желатиновых слоев достигают в растворах формалина, хромовокалиевых и алюмокалиевых квасцов.

Для повышения эксплуатационных свойств и предотвращения выпадения осадка в дубящие растворы с квасцами добавляют борную кислоту.

Рецептура некоторых дубящих растворов для обработки черно-белых и цветных фотоматериалов приведена в табл. 20.

## Останавливающие: проявление и дубящие растворы

Компоненты растворов и условия обработки	Останавливающие растворы					Дубящие растворы				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
Уксусная кислота	10—30	—	30	—	—	5	5	—	—	—
Лимонная кислота, г	—	—	—	20—40	—	—	—	—	—	—
Метабисульфит калия или натрия, г	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Сернистый натрий безводный, г	—	—	100	—	—	—	—	—	150	—
Хромовокалиевые квасцы, г	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
Алюмокалиевые квасцы, г	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
Формалин, мл	—	—	—	—	—	—	—	20—30	25	50
Уксуснокислый натрий кристаллический, г	—	—	—	—	—	40	40	—	—	—
Углекислый натрий безводный, г	—	—	—	—	—	—	—	5—10	20	—
Бромистый калий, г	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
Вода, л до	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Продолжительность обработки при 20°	10—15 с	20—30 с	10—20 с	10—15 с	2—3 мин	2—3 мин	2—3 мин	8—10 мин	6—8 мин	4—6 мин



## Усиление и ослабление фотографического изображения

При экспонировании и химико-фотографической обработке фотоматериалов могут допускаться ошибки — переэкспонирование или недоэкспонирование, перепроявление или недопроявление, в результате чего фотографическое изображение может иметь повышенные или пониженные плотности почернений, что приводит к снижению качества и информативности изображения.

Исправление ошибок экспонирования и проявления возможно с помощью дополнительных процессов — усиления и ослабления фотографического изображения.

Однако следует помнить, что наиболее высокое качество фотографическое изображение имеет при оптимальных условиях экспонирования и проявления, которого трудно достичь в результате дополнительной обработки изображения.

Поэтому процессы усиления и ослабления изображения применяются в основном тогда, когда невозможно повторить съемку, для улучшения качества уникальных негативов.

**Усиление фотографического изображения.** Усиление — процесс увеличения оптических плотностей фотографического изображения — находит применение в фотографии при исправлении недоэкспонированных или недопроявленных изображений, для повышения контрастности изображения, повышения эффективной чувствительности фотографических систем и др.

По характеру действия усилители подразделяют на пропорциональные, сверхпропорциональные и субпропорциональные (рис. 18).

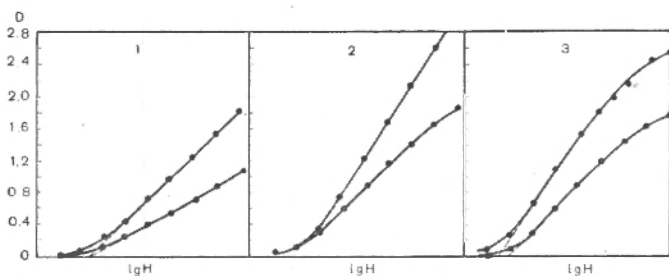


Рис. 18. Различные типы усиления изображения: 1 — пропорциональное; 2 — сверхпропорциональное; 3 — субпропорциональное (нижние кривые — до усиления, верхние кривые — после усиления)

*Пропорциональные* усилители повышают оптические плотности и контраст изображения пропорционально первоначальным. Аналогично увеличиваются интервалы плотностей и деталей яркости, кроме деталей в малых плотностях.

*Суперпропорциональные* (или сверхпропорциональные) усилители работают избирательно, повышая главным образом контраст плотных участков изображения. Слабоэкспонированные участки изображения усиливаются меньше. Они применяются в основном для усиления штриховых изображений.

*Субпропорциональные усилители* действуют в большей степени на малые плотности. Контрастность изображения в зависимости от типа усиления может незначительно увеличиваться, оставаться неизменной или же уменьшаться. То же можно отнести и к интервалу почернений изображения.

Процесс усиления изображения осуществляют различными способами: химическими, физическими, оптически-медицинскими, с использованием красителей, с использованием рассеянного света, контрастированием и многократным сложением и др.

*Химическое усиление* заключается в образовании на серебре изображения непрозрачных или окрашенных соединений металла, имеющих более высокие эффективные оптические (копировальные) плотности, дающих дополнительную оптическую плотность, или в изменении фотометрического эквивалента серебра изображения.

При *физическом усилении* увеличение плотностей происходит за счет дополнительного отложения металла на серебре изображения.

*Оптическое усиление* имеет место при адсорбции или образовании на серебре изображения красителей или окрашенных соединений, которые образуют дополнительную эффективную оптическую плотность.

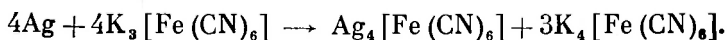
## **Химия процессов усиления**

Процесс усиления в зависимости от способа протекает в одну или несколько стадий.

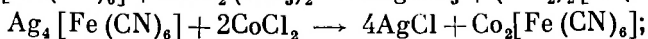
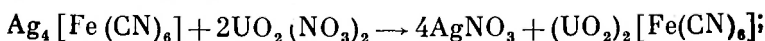
Химическое усиление заключается в химических превращениях серебра изображения и обычно осуществляется в несколько стадий: окисление металлического серебра изображения (отбеливание); обменная реакция с ионом металла, в результате чего образуется соединение металла с низким коэффициентом пропускания света; восстановление соли серебра до атомного или образование сульфида серебра (визуализация изображения).

Наиболее типичными химическими усилителями являются урановый, свинцовый, железный, медный, ртутный, кобальтовый и хромовый усилители; на примере некоторых из них ниже рассмотрена химия процесса химического усиления фотографического серебряного изображения.

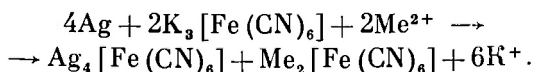
Процесс окисления серебра изображения обычно осуществляют в растворе железосинеродистого калия:



Затем образовавшееся железистосинеродистое серебро вступает в реакцию с ионом металла с образованием железистосинеродистой соли металла с высоким коэффициентом непрозрачности:

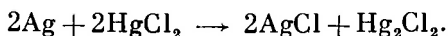


Часто для сокращения числа стадий процесс совмещают и проводят в одном растворе:

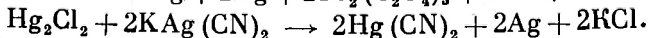
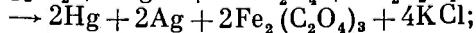
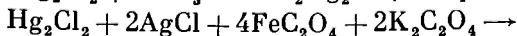
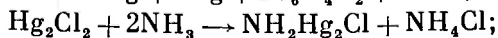
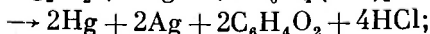
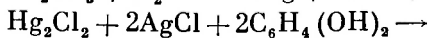
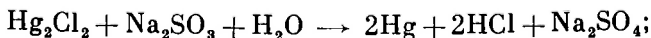


Образовавшуюся соль серебра при необходимости максимального усиления восстанавливают до металлического серебра в проявляющем растворе с малым содержанием сульфита или переводят в сульфид серебра обработкой в растворе сернистого натрия или аммония.

В процессе усиления изображения ртутью окисление серебра изображения осуществляют в растворе хлористой ртути (сулемы) до хлористого серебра:

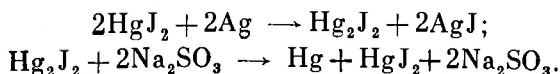


Восстановление солей ртути и серебра проводят в растворах сульфита натрия, проявителя, аммиака, оксалата железа или аргентоцианида калия:

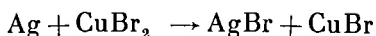


Йодистая ртуть дает однорастворный усилитель. По

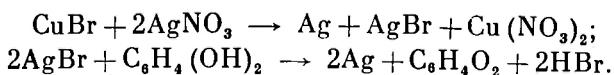
всей видимости, процесс протекает согласно следующим уравнениям реакций:



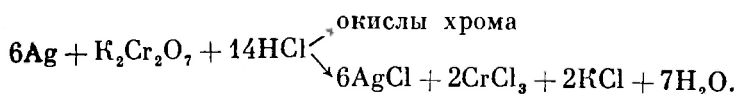
Усиление серебряного фотографического изображения в медном усилителе протекает с окислением металлического серебра до бромистого:



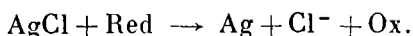
с последующей визуализацией (чернением) изображения серебром:



Процесс усиления изображения в хромовом усилителе многостадийный. Окисление серебра изображения суммарно можно представить следующим уравнением реакций:



Визуализацию изображения осуществляют в растворе энергичного проявителя с малым содержанием сульфита:

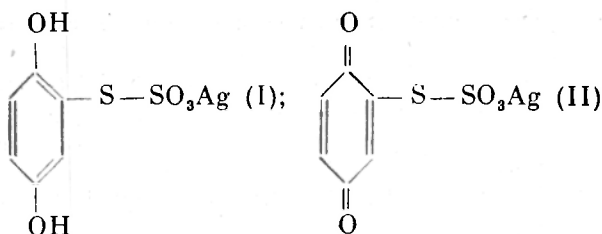


Эффект усиления в результате применения хромового усилителя обусловлен образованием наряду с продуктами реакции невосстановленных труднорастворимых окрашенных соединений хрома, например,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_2 \cdot \text{CrO}_3$  и т. п., которые, отлагаясь в местах образования, т. е. на серебре изображения, создают дополнительные оптические плотности.

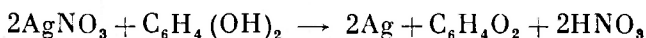
Один из способов усиления фотографического изображения процесс перевода серебра изображения в окрашенные соединения с более высокой эффективной оптической плотностью. Наиболее широко применяют процесс перевода серебра изображения в сернистое серебро желто-коричневого цвета:



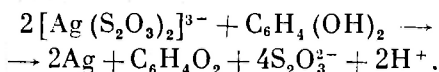
Значительная степень усиления достигается при хинон-тиосульфатном усилении в результате образования темно-коричневых комплексных соединений серебра с гидрохинон-(I) или хинонтиосерной (II) кислотами:



Процесс физического усиления фотографического изображения в зависимости от природы осаждаемого металла, восстановителя, свойств центров осаждения (катализатора) протекает с различными энергетическими затратами и каталитическим выходом. При серебряном физическом усилении восстановление серебра из соли протекает в низкоактивном восстанавливающем растворе с осаждением на серебре изображения:

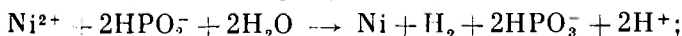


или

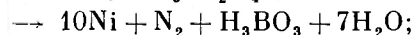


если в состав обрабатывающего раствора в качестве комплексообразователя входит тиосульфат-ион. Осаждение других металлов в процессе физического усиления протекает по следующим уравнениям химических реакций:

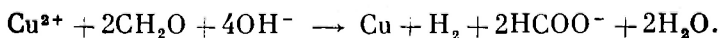
никельгипофосфитный усилитель



никельгидразинборановый усилитель



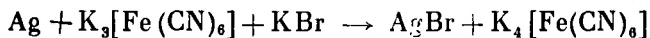
медноформальдегидный усилитель



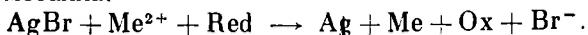
Физическое усиление (проявление) — окислительно-восстановительный процесс, состоящий из двух основных стадий: окисления восстановителя (в качестве которого часто используют проявляющее вещество) и восстановления иона металла.

Следует отметить, что при физическом усилении серебряного изображения благородными металлами процесс осаждения металла на зернах серебра протекает крайне медленно. Что объясняется низкой каталитической активностью серебра изображения после химического проявления и фиксирования, в процессе которых происходит отравление катализатора — серебра. В связи с этим

серебро изображения предварительно переводят в галогенид:

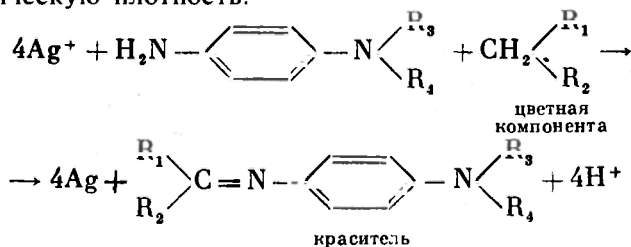


с последующим восстановлением в растворе физического усилителя до атомного с одновременным восстановлением ионов металла:

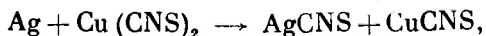


Восстановленное серебро обладает высокой каталитической активностью, в результате чего процесс осаждения металла на вновь образованных зернах серебра протекает с большой скоростью.

Широкое распространение в практике фотографии находят процессы усиления фотографического изображения красителями. Существует два основных способа усиления фотографического изображения красителями: 1) перевод серебра изображения в галогенид серебра с последующим восстановлением в проявляющем растворе с цветной компонентой, в результате чего наряду с серебром изображения образуется и краситель, дающий дополнительную оптическую плотность:



(цветная компонента может вводиться как в проявляющий раствор — диффундирующая, так и в фотоматериал — недиффундирующая); 2) адсорбция красителей на серебре изображения. При данном способе вначале серебро изображения превращают в протраву



на которой затем осаждается краситель.

### Техника процессов усиления

Степень усиления фотографического изображения зависит прежде всего от способа усиления, природы и состава усиливающих растворов, технологии проведения процесса, а также гранулометрических характеристик фотографического изображения и его состава.

Негатив, изображение которого необходимо подвергнуть дополнительной обработке — усилению или ослабле-

нию, должен быть хорошо отфиксирован и промыт. Если приходится обрабатывать уже высушенный фотоматериал, его предварительно размачивают в воде в течение 6—10 мин. На негативе не должно быть никакой цветной вуали и налета солей. При усилении завуалированного негатива вуаль предварительно удаляют поверхностным ослабителем, в противном случае вуаль станет усиливаться вместе с изображением.

Дополнительную обработку проводят при рассеянном искусственном или дневном белом свете. После обработки негатив тщательно промывают и высушивают.

Один из наиболее распространенных и популярных усилителей—пропорциональный *хромовый усилитель*. Хромовое усиление характеризуется средней степенью усиления (40—50%), мало зависит от свойств серебра изображения, имеет высокую воспроизводимость результатов, стабильность обрабатывающих растворов и технологичность процесса. Усиленное изображение имеет нейтральный серый тон с незначительно повышенной зернистостью.

Процесс хромового усиления осуществляется в две стадии. Отбеливание (окисление) металлического серебра изображения с переводом его в галогенид проводят в течение 1—6 мин при 20° в растворах следующего состава (см. табл. 21).

Таблица 21

Компоненты	Состав отбеливающих растворов						
	1	2	3	4	5	6	7
Калий двуххромовокислый, г	25	8	8	10	20	20	1,5
Кислота соляная (уд. вес 1.19), мл	15	6	10	2	10	40	5
Калий бромистый	—	—	5	—	—	—	—
Вода, мл, до	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Степень усиления зависит от концентрации и соотношения компонентов отбеливающего раствора. С увеличением содержания двуххромовокислого калия и соляной кислоты степень усиления уменьшается.

После отбеливания негатив промывают в проточной воде до исчезновения желтой окраски. Продолжительность промывки уменьшается, если после отбеливания негатив освещают в 5—10%-ном растворе метабисульфита калия. Чернение (визуализация) отбеленного изображения проводят в активном проявителе с малым содержанием сульфита.

При избытке сульфита ввиду его растворяющей способности образовавшееся при отбеливании хлористое серебро будет растворяться, что приведет к ослаблению изображения.

Степень усиления регулируют временем проявления. После проявления (если оно проведено до конца, фиксирования не требуется) негатив хорошо промывают 15—20 мин и сушат.

Для получения еще более высокой степени усиления весь процесс повторяют.

Усиление серебряного изображения в *кобальтовом усилителе* УК-3 характеризуется своеобразным изменением формы характеристической кривой в зависимости от продолжительности усиления. При малой продолжительности обработки достигается субпропорциональное усиление, а при большой — сверхпропорциональное со значительным увеличением контрастности изображения. Усиленное кобальтом изображение имеет высокую стабильность при хранении. Увеличение зернистости незначительно, различаемость деталей увеличивается.

Для приготовления кобальтового усилителя УК-3 используют следующие запасные растворы:

Раствор А		Раствор Б	
Калий лимоннокислый		Кобальт хлористый .....	25 г
двух- или трехзамещен-		Лимонная кислота .....	10 г
ный .....	50 г	Вода .....	500 мл
Вода .....	500 мл		

#### Раствор В

Железосинеродистый калий .....	10 г
Вода .....	500 мл

Рабочий раствор: А (100 мл)+Б (40 мл)+В (40 мл). Продолжительность усиления 10—60 мин. После усиления негативы промывают в проточной воде в течение 10 мин и сушат.

*Медный усилитель* рекомендуется применять для исправления негативов с очень слабыми плотностями в тенях. Сначала изображение отбеливают в растворе:

Сернокислая медь .....	6 г
Бромистый калий .....	6 г
Двухромовокислый калий .....	0,8 г
Соляная кислота (10%-ная) .....	1 мл
Вода .....	до 200 мл

После полного отбеливания негатив промывают в проточной воде 6—8 мин и засвечивают светом электролампы мощностью 100 Вт на расстоянии 1—2 м в течение 1—2 мин или на ярком дневном свете. Затем негатив повторно проявляют в любом мелкозернистом проявителе



с уменьшенным содержанием сульфита натрия до 10—20 г/л.

Большой степени усиления достигают в *свинцовом усилителе*. Усиление соединениями свинца осуществляют в две стадии. Стадию отбеливания проводят в растворе железосинеродистого калия и соли свинца:

Азотнокислый свинец .....	50 г
Железосинеродистый калий .....	50 г
Вода .....	до 1000 мл

или

Азотнокислый свинец .....	60 г
Железосинеродистый калий .....	40 г
Уксусная кислота ледяная .....	20 мл
Вода .....	до 1000 мл

Отбеливающие растворы в темноте сохраняются длительное время без изменения свойств.

После полного отбеливания негатив промывают в проточной воде в течение 5 мин, обрабатывают в 2%-ном растворе соляной кислоты до полного побеления, снова промывают и чернят в 5%-ном растворе сернистого натрия или аммония до полного почернения, промывают и сушат.

*Хинонйодидное усиление* фотографического изображения осуществляют в растворе, который состоит из равных объемов запасных растворов А и Б, в течение 3—8 мин в зависимости от требуемой степени усиления.

Раствор А		Раствор Б	
Хинон .....	5 г	Йодистый калий .....	50 г
Вода .....	до 1000 мл	Вода .....	до 1000 мл

Сохраняемость рабочего раствора 5—7 суток.

Высокой степени усиления фотографического изображения при низком росте зернистости достигают в *хинон-тиосульфатном усилителе*.

Рабочий раствор хинонтиосульфатного усилителя составляют из трех запасных растворов.

Раствор А		Раствор Б	
Серная кислота (уд. вес 1,84) .....	30 мл	Бисульфит натрия .....	3,8 г
Двухромовокислый калий .....	22,5 г	Гидрохинон .....	15 г
Вода .....	до 1000 мл	Вода .....	до 1000 мл

Раствор В	
Тиосульфат натрия кристаллический .....	22,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Запасные растворы смешивают в строгой последовательности:

- А — 1 часть
- Б — 2 части
- В — 2 части
- А — 1 часть

Продолжительность усиления 5—10 мин. Сохраняемость рабочего раствора 2—3 часа.

Усиленный негатив промывают в проточной воде в течение 10—25 мин. до полного просветления неэкспонированных участков изображения.

Эффективный способ усиления изображения — усиление солями железа. Сущность данного способа заключается в переводе части серебра изображения в окрашенное в синий цвет комплексное соединение железа — ферриферроцианид (берлинская лазурь). Степень усиления в этом способе в значительной мере зависит от свойств фотографического изображения и природы кислоты окрашивающего раствора.

Для проведения процесса усиления солями железа используют три основных раствора и желтый тонирующий раствор. Основной раствор 1 можно приготовить в четырех вариантах в зависимости от нужной степени усиления.

**Раствор 1б** (для оптимального усиления)

Вода ..... 1000 мл  
Соляная кислота концентрированная ..... 20 мл

**Раствор 1в** (для среднего усиления)

Вода ..... 1000 мл  
Соляная кислота концентрированная ..... 30 мл

**Раствор 1а** (для максимального усиления)

Вода ..... 1000 мл  
Соляная кислота концентрированная ..... 10 мл  
Азотная кислота концентрированная ..... 10 мл

**Раствор 1г** (для усиления без увеличения коэффициента контрастности)

Вода ..... 1000 мл  
Лимонная кислота ..... 9 г  
Щавелевая кислота ..... 9 г

#### Раствор 2

Железосинеродистый калий ..... 14 г  
Двухромовокислый калий ..... 0.2 г  
Вода ..... до 1000 мл

#### Раствор 3

Железоаммонийные квасцы ..... 40 г  
Вода ..... до 1000 мл

#### Желтый тонирующий раствор

Вода ..... до 1000 мл  
Желтый краситель (тартрацин или хризондин) ..... 2 г

Рабочий окрашивающий раствор состоит из

- 1 части раствора 1 (1а, 1б, 1в или 1г)
- 1 части раствора 2,
- 1 части раствора 3.

Рабочий раствор в зависимости от необходимой степени усиления разбавляют водой в соотношении 1:1 или 1:2. Окрашивание негативов осуществляют при непрерывном перемешивании раствора в течение 5 мин. После 30 с промывки негатив опускают на 2—3 мин в желтый тонирующий раствор и затем сушат. При чрезмерном окрашивании в желтый цвет негатив следует промыть в воде до желаемой интенсивности окраски.

Средняя степень усиления (до 70%) достигается при переводе металлического серебра изображения в *сернистое серебро* (полное отбеливание в растворе железосинеродистого калия 30—50 г/л с бромистым калием 10—20 г/л и чернение в 1—5%-ном растворе сернистого натрия или аммония).

Пропорциональное усиление имеет место при проявлении засвеченного отбеленного изображения (железосинеродистый калий—30 г, бромистый калий—10 г, вода—до 1000 мл) в *растворе пирогаллола* (5 г/л) и углекислого натрия (10 г/л) в течение 5 мин.

Значительное усиление наблюдается при *адсорбции красителя* на изображении. Вначале металлическое серебро изображения отбеливают в композиции состава:

Сульфат меди .....	33 г
Лимоннокислый калий .....	60 г
Уксусная кислота ледяная .....	30 мл
Роданистый аммоний .....	28 г
Вода .....	до 1000 мл

с образованием тиоцианата меди и серебра. Отбеленный негатив в течение 5—15 мин в зависимости от требуемой степени усиления окрашивают в растворе:

Метиленовый голубой (1%-ный раствор) .....	287 мл
Родамин С (1%-ный раствор) .....	380 мл
Неофосфин (1%-ный раствор) .....	333 мл,

в результате чего наблюдается значительное увеличение оптических плотностей и контрастности изображения.

### Ослабление фотографического изображения

В практике фотографии имеют место случаи переэкспонирования и перепроявления фотографического изображения, в результате чего наблюдается повышение плотностей изображения, что приводит к резкому паде-

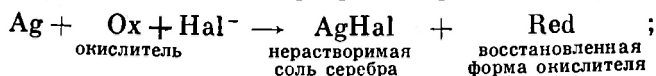
нию качества фотографического изображения. Получить с такого «забитого» негатива позитивы хорошего качества трудно без уменьшения плотностей изображения.

Уменьшение оптических плотностей фотографического изображения осуществляется в процессе ослабления—растворения части серебра изображения или образования соединений серебра пониженной оптической плотности.

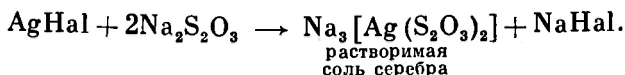
Процесс ослабления серебряного фотографического изображения протекает обычно в две стадии—окисление серебра изображения до соли серебра и растворение соли серебра.

Химию процесса ослабления в общем виде можно описать следующими уравнениями реакций:

1-я стадия—окисление серебра изображения



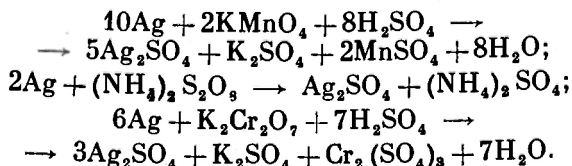
2-я стадия—растворение соли серебра



В ряде случаев процесс окисления серебра протекает с образованием растворимой соли, тогда необходимость во второй стадии отпадает.

Так, при обработке изображения в ослабителях, имеющих в своем составе двуххромовокислый калий  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , марганцовокислый калий  $\text{KMnO}_4$  или персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , образуется хорошо растворимое в воде сернокислое серебро  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

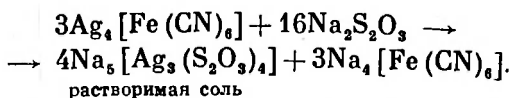
Процессы отбеливания серебра изображения в кислых растворах перманганата калия, персульфата аммония и бихромата калия протекают по реакциям:



В ослабителях с железосинеродистым калием и тиосульфатом натрия процесс отбеливания изображения протекает в две стадии. Сначала образуется нерастворимая соль серебра:



которая вступает в реакцию с тиосульфатом, образуя растворимую в воде соль серебра:



В зависимости от природы окислителя и состава ослабляющего раствора кинетика (скорость) растворения серебра различна на разных участках изображения, отличающихся по массе серебра. Ослабление фотографического изображения может быть:

*пропорциональным* — пропорциональное уменьшение всех плотностей и уменьшение контраста изображения;

*сверхпропорциональным* (суперпропорциональным) — большие плотности ослабляются непропорционально больше средних, малые же плотности почти не уменьшаются; контраст изображения уменьшается;

*субпропорциональным* — малые плотности уменьшаются сильнее, чем большие; контраст изображения увеличивается;

*субтрактивное* (поверхностное) — уменьшение всех плотностей изображения примерно на одну и ту же величину, контраст изображения практически не изменяется.

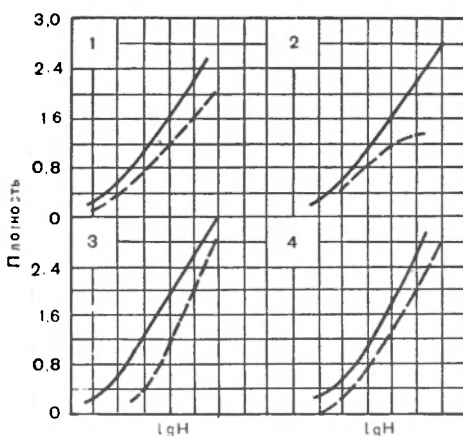


Рис. 19. Различные типы ослабления изображения: 1 — пропорциональное; 2 — сверхпропорциональное; 3 — субпропорциональное; 4 — субтрактивное (верхние кривые — до ослабления, нижние кривые — после ослабления)

На рис. 19 показаны характеристические кривые до и после ослабления изображения при различных типах ослабления.

Для пропорционального и сверхпропорционального ослабления изображения используют кислые растворы персульфата аммония, хинона или железосинеродистого калия с серной кислотой, для субпропорционального и субтрактивного ослабления — растворы железосинеродистого калия с тиосульфатом натрия (фармеровский ослабитель), кислые растворы марганцовокислого калия или двухромовокислого калия с серной кислотой.

Один из способов сверхпропорционального ослабления — *ослабление с повторным проявлением*. Оно заключается в том, что вначале серебро изображения отбеливают с превращением его в галогенид; затем отбеленное изображение проявляют до нужных плотностей и фиксируют. В качестве отбеливателя при этом способе используют раствор железосинеродистого калия (25—50 г/л) с бромистым калием (10—25 г/л). Повторное проявление осуществляют в любом выравнивающем проявителе с небольшой концентрацией сульфита и не содержащем других растворителей галогенида серебра.

Ниже описаны различные ослабители фотографического изображения, их рецептура и режимы обработки.

Негатив, изображение которого необходимо ослабить, должен быть хорошо отфиксирован и промыт, высушенный фотоматериал нужно предварительно размочить в воде. Обработка проводится при рассеянном искусственном или дневном свете. После ослабления негатив тщательно промывают и высушивают.

Для ослабления фотографического изображения наиболее широко применяют ослабитель Фармера, хромовый и марганцовокислый ослабители.

*Фармеровский ослабитель* используют для ослабления переэкспонированных негативов и удаления вуали. Для этого готовят два запасных раствора:

Запасный раствор А

Железосинеродистый калий .....	1—5 г
Вода .....	до 1000 мл

Запасный раствор Б

Тиосульфат натрия кристаллический .....	30 г
Вода .....	до 100 мл

Рабочий раствор следует составлять непосредственно перед употреблением, так как при хранении он разлагается. Рабочий раствор составляют смешиванием: 1 часть запасного раствора А, 1 часть запасного раствора Б и 8 частей воды (30 мл запасного раствора А+30 мл раствора Б+240 мл воды). За ходом ослабления нужно внимательно

следить, и, когда негатив будет в необходимой степени ослаблен, его промывают в течение 10—15 мин и сушат.

Степень ослабления изображения в фермеровском ослабителе зависит от концентрации железосинеродистого калия в растворе и продолжительности обработки.

*Хромовый ослабитель* по характеру действия относится к поверхностным, его применяют для ослабления переэкспонированных и перепроявленных негативов.

Для приготовления хромового ослабителя составляют следующие запасные растворы:

Раствор А

• Калий двуххромовокислый .....	1 г
Вода .....	100 мл

Раствор Б

Серная кислота (уд. вес 1,84) .....	20 мл
Вода .....	до 1000 мл

Рабочий раствор состоит из 1 части раствора А и 40 частей раствора Б. Раствор хромового ослабителя хорошо сохраняется. Для получения более низкой степени ослабления рабочий раствор можно в два-три раза разбавить водой.

*Марганцовокислый ослабитель* следующего состава применяют для пропорционального ослабления изображения:

Марганцовокислый калий .....	2 г
Вода .....	до 1000 мл

После достижения желательной степени ослабления (2—10 мин) негатив споласкивают, осветляют в свежем кислом фиксаже и затем промывают в проточной воде 10—15 мин.

*Ослабитель с надсерновокислым аммонием* относится к сверхпропорциональным ослабителям. Применяют его при необходимости уменьшения контрастности изображения. Ослабление изображения проводят в следующем свежеприготовленном растворе:

Надсерновокислый аммоний (персульфат аммония) .....	20 г
Вода .....	до 1000 мл

Для увеличения сверхпропорционального действия, т. е. увеличения степени ослабления участков изображения с большой оптической плотностью без ослабления малых плотностей, на 1 л раствора рекомендуется добавлять 25 мл 1%-ного раствора хлористого натрия.

За ходом ослабления необходимо внимательно следить, и по достижении желаемой степени ослабления негатив обрабатывают в 10%-ном растворе сульфита или кислого фиксажа, хорошо промывают в воде и сушат.

## Тонирование фотографического изображения

*Тонирование*— это процесс окрашивания фотографического изображения в результате превращения серебра изображения в какое-либо окрашенное соединение серебра или замены его другим металлом или красителем.

Тонирование способом перевода серебра в другое соединение, например сернистое серебро, широко используют при окрашивании изображения в тон сепии, т. е. от черно-коричневого до светло-коричневого цвета.

Синий, пурпурный, коричневый, зеленый, красный цвета получают путем осаждения на изображении окрашенных соединений железа, золота, селена, свинца, никеля, олова, ванадия или кобальта.

При тонировании соединениями меди, свинца цвета изображения изменяются постепенно, переходя из одного в другой в определенной последовательности в зависимости от продолжительности тонирования. В процессе с использованием соединений серы (сернистый натрий, гидросульфит, тиомочевина) тонирование протекает полностью и до одного цвета.

При тонировании соединениями серы оптическая плотность черно-белых изображений уменьшается, а при тонировании соединениями меди, свинца, ртути усиливается.

Цвет изображения, получаемый в любом процессе тонирования, находится в зависимости от дисперсности зерен серебра изображения, которая в свою очередь зависит от свойств фотоматериала и условий проявления. Матовые и полуматовые фотобумаги тонируются легче и дают лучшие результаты по сравнению с глянцевыми.

Процессы тонирования делятся на *прямые*— окрашивание проводится в одну стадию и *косвенные*— окрашиванию предшествует стадия отбеливания серебра изображения переводом в галогенид серебра, который затем превращается в окрашенное соединение.

Наиболее широко используют процессы тонирования соединениями серы. Цвета изображения могут быть от пурпурно-коричневого до желто-коричневого. Получаемое изображение состоит из сернистого серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ , причем цвет зависит от размеров зерен (частиц) сульфида серебра изображения, т. е. его дисперсности.

Процесс тонирования соединениями серы является косвенным и протекает в несколько стадий. Сначала изображение отбеливается в растворе, содержащем окислитель и растворимую соль галогенводородной кислоты, например бромистый калий; затем галогенид серебра, образовавшийся в процессе отбеливания, превращается в

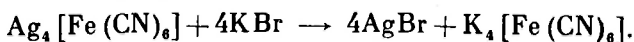


сернистое серебро в растворе сульфида натрия, тиомочевини или другого соединения серы.

При косвенном тонировании в отбеливающем растворе с железосинеродистым и бромистым калием серебро изображения окисляется до нерастворимого железистосинеродистого серебра:

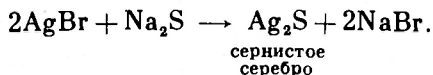


которое затем реагирует с бромистым калием, образуя бромистое серебро:

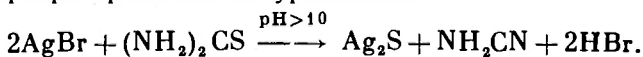


При дальнейшей обработке в растворе соединения серы бромистое серебро реагирует с ним с образованием сернистого серебра.

В растворе сульфида натрия процесс протекает по следующему уравнению реакции:

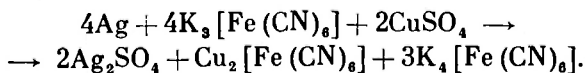


При тонировании тиомочевинной образование сернистого серебра протекает по уравнению:



Окрашивание фотографического изображения от темно-черного до красного цвета происходит при тонировании сульфатом меди в сочетании с окислителем, например железосинеродистым калием.

При тонировании медью (сульфатом меди) цветовые оттенки следуют один за другим по ходу процесса. Протекает процесс тонирования по следующему уравнению реакции:



Различные цвета изображения можно получить при тонировании солями олова, никеля, кобальта, свинца, железа, кадмия, теллура, молибдена, но их меньше применяют на практике.

Разнообразие цветов получают при тонировании красителями. В процессе тонирования должно окрашиваться только изображение и не окрашиваться желатина фотографического слоя. Для этого серебро изображения необходимо превратить в соединение, способное адсорбировать (поглощать) краситель из тонирующего раствора, т. е.

протравить, после чего фотографический слой подвергают действию раствора красителя, который осаждается на протраве, и получают изображение, состоящее из красителя. В качестве протрав используют железосинеродистые соли, роданиды, сульфиды и другие соединения.

Тонирование красителями применяют в основном для окрашивания диапозитивов, но возможно и тонирование фотобумаг нанесением красителя кистью или тампоном.

Ниже приведена рецептура тонирующих растворов и описана техника тонирования.

Перед тонированием сухие позитивы размачивают в воде в течение 10 мин.

При *тонировании соединениями серы* серебро изображения сначала отбеливают в отбеливающем растворе:

Железосинеродистый калий .....	50—60 г
Бромистый калий кристаллический .....	4—10 г
Вода .....	до 1000 мл

В отбеливателе позитив обрабатывают до тех пор, пока черное серебряное изображение не исчезнет полностью и не превратится в бромосеребряное желтовато-зеленого цвета.

Затем позитив промывают в проточной воде 8—10 мин и переносят на 30—60 с в окрашивающий раствор:

Сернистый натрий кристаллический .....	5 г
Вода .....	до 1000 мл

или

Тиомочевина .....	5 г
Бромистый калий кристаллический .....	40 г
Едкий натр .....	3—15 г
Вода .....	до 1000 мл

В окрашивающих растворах бромистое серебро превращается в сернистое серебро и изображение приобретает коричневый цвет. После тонирования позитив промывают в проточной воде 20—30 мин.

При *тонировании в растворе с медью* раствор имеет следующий состав:

Лимоннокислый калий трехзамещенный .....	87,5 г
Сернокислая медь кристаллическая .....	7 г
Железосинеродистый калий .....	6 г
Вода .....	до 1000 мл

В *красно-коричневый цвет* изображение окрашивается в течение 20—30 с; при продолжительном тонировании (15—20 мин) изображение приобретает *карминный цвет*.

После тонирования фотобумагу промывают 3—6 мин в стоячей воде.

В *синий цвет* изображение окрашивают в следующем растворе:

Железосинеродистый калий .....	4 г
Лимонноаммиачное железо зеленое .....	4,5 г
Винная кислота .....	1,5 г
Вода .....	до 1000 мл

Продолжительность тонирования 3—5 мин, промывка 10—15 мин.

Для окрашивания в *зеленый цвет* влажный позитив обрабатывают в течение 3—5 мин в отбеливающем растворе:

Азотнокислый свинец .....	17 г
Железосинеродистый калий .....	10 г
Азотная кислота (10%-ная) .....	10 мл
Вода .....	до 1000 мл

Затем отбеленное изображение тщательно промывают в проточной воде и помещают на 3—4 мин в окрашивающий раствор:

Железоаммиачные квасцы .....	10 г
Двуххромовокислый калий .....	5 г
Бромистый калий .....	5 г
Вода .....	до 1000 мл

Окрашенный позитив промывают в воде 5 мин и затем обрабатывают в осветляющем растворе до исчезновения желтизны:

Азотная кислота (10%-ная) .....	50 мл
Вода .....	до 1000 мл

После осветления фотобумагу промывают в проточной воде 15—30 мин.

Следует учитывать, что при тонировании в синий и зеленый тона изображение усиливается, и поэтому позитивы должны быть немного недоэкспонированными.

Если необходимо местное усиление, ослабление или тонирование, сухой негатив или позитив сначала нужно хорошо размочить в воде, удалить воду с поверхности и слегка просушить в течение 2—4 мин при комнатной температуре. Затем кисточкой или ватным тампоном раствор ослабителя, усилителя или виража нанести на соответствующие участки влажного негатива или позитива. За действием ослабителя, усилителя или виража необходимо внимательно следить и по достижении нужного эффекта раствор смыть водой и фотоматериал обработать в зависимости от дополнительной операции (отфиксировать и промыть или только промыть).

## Процесс обращения изображения

Негативно-позитивный процесс получения позитивного фотографического изображения — сложный и длительный процесс. Более простым и быстрым способом получения позитивного изображения является процесс обращения изображения. Этот процесс заключается в получении позитивного (обращенного) изображения в светочувствительном слое фотоматериала, на который производилась съемка, в результате специального процесса химико-фотографической обработки.

Метод обращения находит широкое применение, его начинают использовать при контратипировании, микрофильмировании, для получения диапозитивов, а также в различных областях науки и техники для получения полутонного и штрихового позитивных изображений.

Преимущества этого способа — применение одного и того же фотоматериала для съемки и получения позитивного изображения, вследствие чего нет необходимости в копировальной аппаратуре и дополнительном позитивном фотоматериале, большая скорость получения обращенного изображения и высокое качество. Зернистость обращенного изображения примерно в два раза ниже негативного. Объясняется это тем, что в формировании обращенного изображения участвуют в основном наиболее мелкие микрокристаллы галогенидов серебра.

Недостатками процесса обращения являются несколько меньший полезный интервал экспозиций, сложность химико-фотографической обработки и получение позитивного изображения в одном экземпляре.

Обращенное (позитивное) изображение может быть получено на любом галогенсеребряном фотоматериале, но для получения высококачественного изображения необходимо использовать специальные обрабатываемые фотоматериалы. Получение позитивного изображения способом обращения заключается в следующем.

Экспонированный обычным образом фотоматериал проявляют в активном глубинном проявителе, в результате чего в светочувствительном слое образуется негативное изображение. После кратковременной промывки фотоматериала полученное негативное серебряное изображение отбеливают в кислом растворе бихромата калия. Образовавшиеся соли серебра и хрома полностью растворяются и обесцвечиваются при обработке в осветляющем растворе сульфита натрия и вымываются при последующей промывке.

Таким образом, в результате первого проявления,

отбеливания и осветления в светочувствительном слое образуется позитивное изображение объекта съемки, состоящее из остаточного галогенида серебра. Для получения серебряного позитивного изображения фотоматериал подвергают полному засвечиванию, проявляют в активном проявителе, ополаскивают, фиксируют, промывают и сушат.

Схема процесса получения позитивного изображения способом обращения приведена на рис. 20.

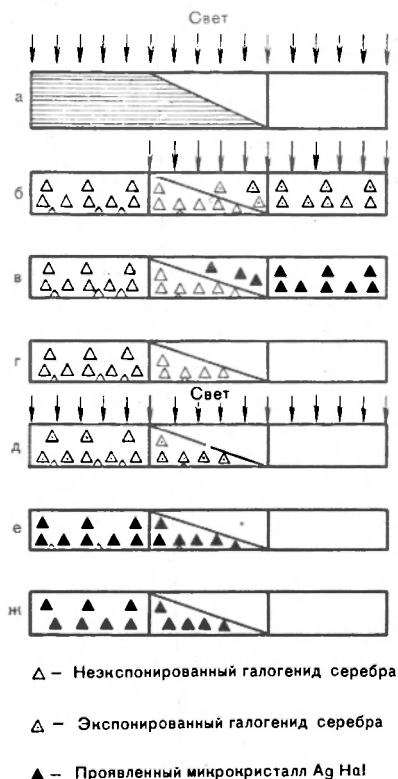


Рис. 20. Схема образования позитивного изображения объекта съемки способом обращения: а—объект съемки; б—экспонированный светочувствительный слой; в—светочувствительный слой после первого проявления; г—светочувствительный слой после отбеливания; д—светочувствительный слой после второго экспонирования; е—светочувствительный слой после второго проявления; ж—светочувствительный слой после фиксации с позитивным изображением объекта съемки

Значительное ускорение и упрощение процесса обращения изображения достигается при совмещении стадий засветки, промежуточной промывки, второго проявления, последующей промежуточной промывки и фиксации в одну — черняще-фиксирующую или осветляюще-черняще-фиксирующую — стадию при совмещении операций осветления, отбеливания, второго экспонирования и проявления, фиксации и промежуточных промывок.

Процесс чернения — неизбирательного восстановления непроявленного при первом проявлении галогенида серебра в атомное серебро — может осуществляться в растворах двухвалентного олова, гидросульфита, боргидрида, гидразина, гидразинборана и других активных восстановителей или в растворах тиомочевины или сернистого натрия с переводом галогенида серебра в сернистое серебро.

Однако в связи с низкой сохраняемостью растворов

Таблица 22

Состав черняще-фиксирующего и осветляюще-черняще-фиксирующего растворов

Компоненты	Количество вещества, г	
	Черняще-фиксирующий раствор	Осветляюще-черняще-фиксирующий раствор
Тиомочевина	10,0	10,0
Гидрат окиси натрия	18,0	15,0
Сульфит натрия безводный	—	150,0
Тиосульфат натрия	3,0	3,0
Вода, до	1000 мл	1000 мл

Таблица 23

Режимы химико-фотографической обработки обрабатываемой киноплёнки в быстром процессе обращения

Стадия обработки	Продолжительность стадии, мин	Температура растворов, °С
<b>С применением черняще-фиксирующей стадии</b>		
Первое проявление	1,5—2,5	30±0,5
Промывка	2,0	20±2
Отбеливание	0,75	30±1
Промывка	2,0	20±2
Осветление	1,0	30±1
Промывка	1,0	20+2
Чернение и фиксирование	1,0	25±1
Промывка	4,0	20+2
<b>С применением осветляюще-черняще-фиксирующей стадии</b>		
Первое проявление	1,5—2,5	30±0,5
Промывка	2,0	20±2
Отбеливание	0,75	30±1
Промывка	2,0	20±2
Осветление, чернение и фиксирование	1,5	25±1
Промывка	4,0	20+2

восстановителей процесс чернения практически более целесообразно осуществлять в щелочных растворах тиомочевины.

В табл. 22 и 23 приведены составы черняще-фиксирующего и осветляюще-черняще-фиксирующего растворов и режимы химико-фотографической обработки обрабатываемых киноплёнок при использовании совмещенных стадий. Следует учитывать, что при обработке в совмещенных растворах с тиомочевинной изображением имеет коричневый оттенок.

Наряду с описанным способом получения обращенного фотографического изображения существуют и другие специфические методы обращения, в основе которых лежат различные явления.

*Соляризация*—получение обращенного изображения при очень сильной передержке. Эффект исчезает при проявлении в проявителях с растворителями галогенидов серебра.

*Явление Клайдена* заключается в том, что при экспонировании фотоматериала вначале светом высокой интенсивности в течение малого времени с последующим экспонированием светом низкой интенсивности наблюдается обращение изображения.

*Явление Гершеля*. Если фотографический слой, экспонированный синим светом, подвергнуть последующему действию длинноволнового излучения, то действие первой экспозиции окажется ослабленным, т. е. образуется обращенное изображение.

*Явление Сабатье*. Если экспонированный, проявленный, промытый, но неотфиксированный фотографический слой подвергнуть действию вторичного равномерного освещения, а затем снова проявить, то наблюдается обращение первоначального изображения.

*Явление Альберта*. Если сильноэкспонированный фотографический материал обработать азотной кислотой (или другими окислителями—хромовой кислотой, персульфатом аммония), промыть, повторно проэкспонировать диффузным светом и проявить, то вместо негативного фотографического изображения получается обращенное изображение.

Образование обращенного изображения в области недодержек наблюдается в явлениях *Уотерхоуза* и *псевдосоляризации*, обращенная изображения в *щелевой камере Кириллова*, *процессе Миллера* и др.

Однако данные способы обращения изображения трудоемки, плоховоспроизводимы и образуют изображения пониженного качества, поэтому они не находят широкого применения и используются только лишь для получения

специальных фотографических эффектов в науке и технике и изобразительной фотографии.

### Процесс одновременного проявления и фиксирования

С целью сокращения продолжительности и упрощения процесса химико-фотографической обработки фотоматериала часто совмещают проявление, промежуточную промывку и фиксирование в одну стадию — одновременного проявления и фиксирования.

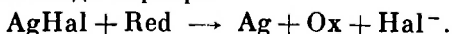
Кроме экономии во времени и упрощения обработки к достоинствам процесса одновременного проявления и фиксирования (часто называемого однорастворным или однованновым) относятся автоматическое окончание процесса проявления и исключение возможности перепроявления, уменьшение влияния интенсивности перемешивания и температуры на результаты обработки.

Наряду с преимуществами этот процесс обладает и существенными недостатками. Это значительное снижение фотографической чувствительности (приблизительно на 50% и более), контрастности изображения и оптических плотностей изображения, повышение оптической плотности вуали, низкие универсальность и стойкость проявляюще-фиксирующих растворов в процессе работы.

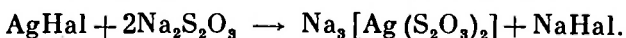
Снижение фотографических характеристик (чувствительности и контрастности) при обработке в проявляюще-фиксирующем растворе обусловлено тем, что наряду с проявлением протекает процесс растворения галогенида серебра, и часть экспонированных микрокристаллов галогенида серебра, не успев проявиться, растворяется и не участвует в построении изображения.

Процессы, протекающие при одновременном проявлении и фиксировании, в общем виде можно представить следующими уравнениями реакций:

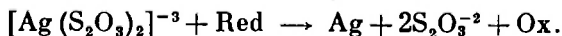
1. Химическое проявление экспонированных микрокристаллов галогенида серебра



2. Растворение как неэкспонированных, так и экспонированных микрокристаллов галогенида серебра



3. Восстановление серебрянотиосульфатных комплексов (физическое проявление)



Образование серебра при восстановлении серебрянотиосульфатных комплексов может происходить как в



эмульсионном слое, так и в растворе. Физическое проявление — восстановление ионов серебра в слое — приводит к дополнительному росту плотностей изображения, и особенно вуали.

Атомы серебра, образовавшиеся в растворе, агрегируют и выпадают в виде осадка или отлагаются на поверхности фотоматериала, стенках и деталях обрабатываемого оборудования.

Процессы химического проявления и растворения галогенида серебра в реальных условиях протекают одновременно, и от соотношения их скоростей зависят фотографические свойства и продолжительность обработки. Если скорость проявления значительно больше скорости фиксирования, то достигаются высокие фотографические свойства, но длительность процесса обработки становится большой и теряется одно из основных преимуществ однованнового процесса — высокая скорость получения фотографического изображения.

Превалирование процесса фиксирования приводит к резкому снижению фотографических характеристик в первую очередь чувствительности.

Поэтому при разработке состава проявляюще-фиксирующего раствора концентрация проявляющих веществ, щелочи, противовуалирующих соединений, растворителей галогенида серебра и др. подбирается таким образом, чтобы в процессе одновременного проявления и фиксирования наряду с приемлемыми фотографическими характеристиками достигались высокие эксплуатационные свойства — скорость обработки и устойчивость раствора.

Для создания высокой скорости проявления в процессе одновременного проявления и фиксирования применяют активные проявляющие вещества (гидрохинон, метол, фенидон, пирокатехин) и едкие щелочи (гидроокиси натрия или калия).

В качестве растворителя галогенида серебра обычно используется тиосульфат натрия или его смесь с тиоцианатом щелочного металла.

Введение противовуалирующих веществ в проявляюще-фиксирующий раствор препятствует росту вуали, а наличие таких активных антивуалирующих веществ, как бензотриазол и 1-фенил-5-меркаптотетразол, дополнительно к этому способствует созданию определенной кинетики протекания процессов проявления и растворения галогенида серебра, что позволяет достигать высоких фотографических характеристик.

Устойчивость проявляюще-фиксирующего раствора к окислению кислородом достигается введением сульфита натрия, который помимо роли сохраняющего вещества

является активным реагентом окислительно-восстановительных процессов.

Для повышения стабильности (уменьшения выпадения осадка соединений серебра) проявляюще-фиксирующих растворов в процессе длительной работы в них вводят комплексоны (соли аминополикарбоновых кислот и т. п.) и другие комплексообразующие соединения.

Важной особенностью процесса одновременного проявления и фиксирования является низкая критичность к временным, температурным и гидродинамическим условиям проведения обработки. Так, например, продолжительность пребывания фотоматериала в растворе может быть значительно больше времени, определяемого продолжительностью фиксирования, и это не приведет к ухудшению качества изображения.

Увеличение температуры однованнового раствора на 10° практически не сказывается на изменении фотографических показателей изображения.

Интенсивное перемешивание проявляюще-фиксирующего раствора приводит к ускорению в одинаковой степени процессов проявления и фиксирования. Поэтому фотографические характеристики не зависят от степени перемешивания раствора. Однако для получения равномерности проявления изображения перемешивание раствора необходимо, особенно в начале процесса обработки.

В табл. 24 приведены рецептура проявляюще-фиксирующих растворов и условия обработки в них различных фотоматериалов.

Таблица 24

Компоненты растворов и условия обработки	Состав обрабатываемых растворов		
	№ 1	№ 2	№ 3
Сульфит натрия безводный, г	30,0	55	50
Гидрохинон, г	6	22	40
Фенидон, г	0,4	1	0,2
Едкий натр, г	6	—	35
Едкое кали, г	—	15	—
Бромистый калий, г	—	2	—
Бензотриазол, г	—	0,2	5
1-фенил-5-меркаптотетразол, г	—	—	1
Тиосульфат натрия кристаллический, г	100—130	135	200
Формалин 40%-ный, мл	2	—	2
Вода, до, л	1	1	1
Продолжительность обработки, мин:			
фотопленок (при 24°)	3,5—5,5	2,5—5,0	0,5
фотобумаг (при 55°)	—	—	0,5

## Диффузионный процесс получения фотографического изображения

Один из быстрых способов получения позитивного (обращенного) изображения — *одноступенный диффузионный процесс*, который реализован в фотокомплектах «Момент» (СССР) и «Поляроид» (США).

В основу этого способа положен процесс переноса комплексных ионов серебра из неэкспонированных и малоэкспонированных участков галогенсеребряного светочувствительного слоя в приемный слой.

Фотокомплект состоит из трех основных элементов: светочувствительного негативного фотоматериала, обрабатывающей пасты и приемно-позитивного материала.

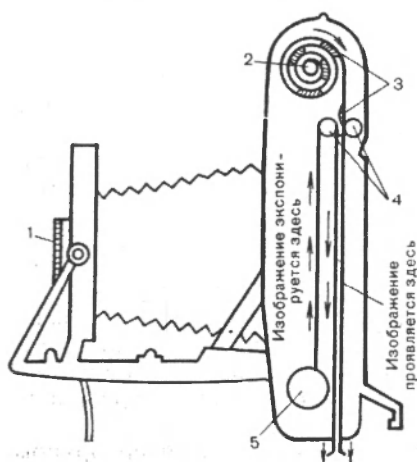


Рис. 21. Схема устройства фотоаппарата для диффузионных фотокомплектов: 1 — объектив, 2 — катушка с позитивной бумагой; 3 — капсулы с пастой; 4 — калибрующий узел; 5 — катушка с негативной бумагой

*Светочувствительный негативный материал* представляет собой высокочувствительный изопанхроматический галогенсеребряный фотоматериал на гибкой бумажной или полимерной подложке.

В состав *обрабатывающей пасты* входят: проявляющие вещества, щелочь, сульфит натрия, противовуалирующие вещества, растворитель галогенида серебра (тиосульфат натрия или смесь его с роданидом), связующее вещество для создания высокой вязкости (оксиэтилцеллюлоза) и вода.

*Приемно-позитивный материал* представляет собой нечувствительный многослойный материал на бумажной или другой непрозрачной подложке, основным элементом которого является приемный слой. Это слой

полимера, проницаемый для компонентов пасты и соединений серебра, с равномерно распределенными в нем частицами катализатора осаждения серебра, представляющего собой мельчайшие частицы сульфидов тяжелых металлов (кадмия, кобальта, цинка, серебра и др.) определенной формы и размеров.

Экспонирование и обработка диффузионного фотокомплекта осуществляются в специальном аппарате, с помощью которого производят съемку объекта на светочувствительный фотоматериал, контактирование элементов комплекта и процесс обработки (рис. 21).

В одноступенном диффузионном процессе фотографические изображения образуются как в светочувствительном фотоматериале — негативное, так и в приемно-позитивном — позитивное.

Механизм одноступенного диффузионного фото процесса заключается в следующем.

При прохождении экспонированного светочувствительного и приемного материалов через калибрующий узел 4 фотоаппарата, представляющий собой два жесткозакрепленных параллельно расположенных валика с определенным зазором, укрепленные на приемно-позитивном материале капсулы с обрабатывающей пастой 3 вскрываются и паста равномерным слоем толщиной  $60 \pm 10$  мкм распределяется между светочувствительным и приемным слоями.

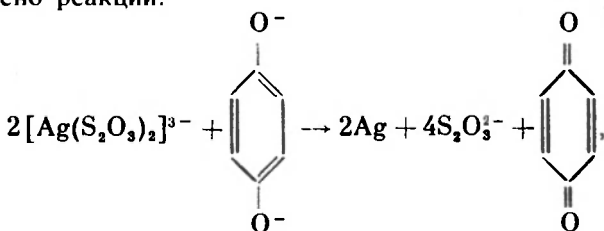
В процессе контактирования компоненты обрабатывающей пасты проникают в светочувствительный слой негативного материала, в результате чего в нем начинается процесс проявления и образуется негативное серебряное изображение.

Наряду с процессом проявления в галогенсеребряном светочувствительном слое происходит процесс растворения непроявленного галогенида серебра тиосульфатом натрия. При этом частично растворяются также и экспонированные зерна галогенида серебра, но проявление идет значительно быстрее, и поэтому большая часть экспонированных зерен успевает проявиться.

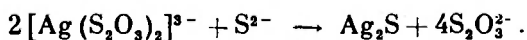
Образующиеся при растворении серебрянотиосульфатные комплексы  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  диффундируют в приемный слой, и в результате их физического проявления на частицах катализатора образуется почернение в участках приемного слоя, соответствующих неэкспонированным и малоэкспонированным участкам негативного фотоматериала, т. е. в приемно-позитивном материале получается позитивное изображение объекта съемки.

Комплексы, продиффундировавшие в приемный слой, на поверхности частиц катализатора реагируют с проявля-

ющим веществом с образованием атомов серебра, тиосульфат-ионов и продуктов окисления проявляющих веществ согласно реакции:



а также частично разлагаются с образованием сульфида серебра и тиосульфат-ионов:



На рис. 22 показана схема образования позитивного изображения в диффузионном одноступенном фотопро-

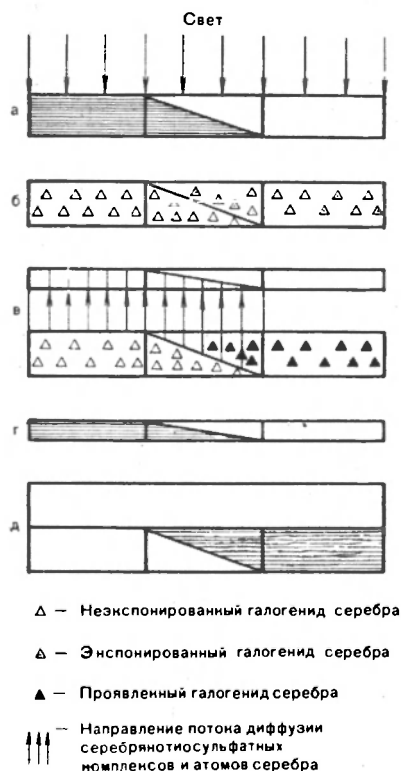


Рис. 22. Схема образования позитивного изображения объекта съемки в одноступенном диффузионном процессе: а—объект съемки; б—экспонированный светочувствительный слой; в—приемный слой, слой пасты, светочувствительный слой с проявленными микрокристаллами  $\text{AgHal}$ ; г—приемный слой с позитивным изображением объекта съемки; д—слой пасты, светочувствительный слой с негативным изображением объекта

цессе. Продолжительность образования позитивного изображения для различных фотокомплектов и в зависимости от температуры колеблется от 10 до 120 с.

### **Особые способы обработки фотоматериалов**

В художественной и научно-технической фотографии используются различные эффекты, повышающие изобразительность и информативность фотографического изображения, которые достигаются особыми способами химико-фотографической обработки фотоматериалов. Особые способы обработки фотоматериалов находят применение для выделения деталей изображения, лежащих в области недодержек, без увеличения оптической плотности изображения, в целом; улучшения копировальных свойств негатива без потери деталей (*голокопия*); выделения деталей без потери сущности изображения (*фотометрия, выделение оптических плотностей цветом*); двумерной фотометрии с высокой точностью измерений (*эвиденситы*); выравнивания контраста с выделением мелких деталей (*сине-желтое тонирование, фильтрация деталей — ФД*); выделения нескольких резко ограниченных интервалов плотностей (тонов) изображения (*изогелия*) и др.

## Глава IV. Цветофотографические процессы

### Основные понятия

Свет и цвет—одни из основных свойств природы, через которые человек познает мир. Хорошие зрительные ощущения у человека в основном всегда связаны с цветом.

Зрительные ощущения у человека возникают под действием лучей света, отраженных или излучающихся окружающими предметами. Человеческий глаз способен различать около 1200 цветовых оттенков в видимой части спектра света, которая имеет ограниченный диапазон и характеризуется электромагнитными волнами длиной 400—700 нм (рис. 23).

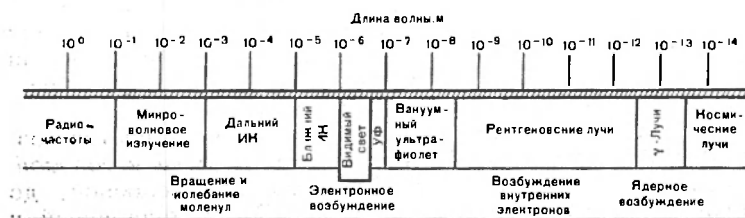


Рис. 23. Длина волны и тип электромагнитного излучения

Все окружающие предметы человек воспринимает как черно-белые (серые) и цветные. Цвета делятся на ахроматические и хроматические.

*Ахроматические*—это белый, черный и серый тона, т. е. неокрашенные. К *хроматическим* относятся цвета: синий, зеленый, красный, желтый и др., т. е. имеющие цветовой оттенок.

Возникновение цветов объясняется свойством тел избирательно поглощать, отражать или пропускать свет. Так, красное стекло пропускает красные лучи, а остальные поглощает; листья деревьев пропускают (отражают) только зеленые лучи света, поглощая остальные.

Основной признак цветности — *цветовой тон*, который является свойством цвета. Глаз человека различает около 180 цветовых тонов (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый, пурпурный и др.).

Хроматические цвета, одинаковые по цветовому тону, могут различаться по насыщенности и светлоте.

*Насыщенность* — это степень выделения (заметности) цветового тона. Насыщенность цветового тона связана со степенью разбавления его белым. Добавляя, например, к какому-либо цвету белый, мы уменьшаем его насыщенность, не изменяя цветовой тон.

*Светлота* характеризует яркость цветовой поверхности. Поверхности, имеющие одинаковый цветовой тон и насыщенность, но различающиеся по освещенности (прямой свет или рассеянный), имеют разную светлоту.

Ахроматические цвета различаются только по светлоте. Все многообразие цветов (цветовых тонов) достигается смешением *трех основных цветов* — *синего, зеленого и красного* — в определенных соотношениях. Если взять три проектора с синим, зеленым и красным светофильтрами и направить их световые пучки так, чтобы на экране они накладывались друг на друга, то при правильном соотношении яркостей источников света экран будет белым.

Изменяя соотношение яркостей источников света, можно получить на экране многообразие цветов. Например, при уменьшении света, проходящего через синий светофильтр, экран имеет желтый цвет, через зеленый светофильтр — *сине-красный (пурпурный)*, а через красный светофильтр — *сине-зеленый (голубой)*.

В результате парного смешения основных цветов возникают три новых цвета: *желтый, пурпурный и голубой*, каждый из которых дополняет третий, основной, до белого. Поэтому эти три цвета — *желтый, пурпурный и голубой* — называют *дополнительными*.

Чтобы понять, каким образом возникает многообразие цветовых тонов из трех основных цветов, кратко рассмотрим теорию *трехкомпонентного цветового зрения*. Основоположник этой теории — М. В. Ломоносов, который еще в 1756 г. высказал гипотезу о *трехкомпонентности цветового зрения*.

Свет, отраженный от какой-либо поверхности, пройдя через роговую оболочку и хрусталик глаза, попадает на сетчатку.

Сетчатка глаза содержит световоспринимающие элементы (рецепторы), возбуждение которых передается по зрительному нерву в зрительные центры коры головного мозга. Световоспринимающие элементы сетчатки по форме делятся на палочки и колбочки. Палочки более



чувствительны к действию света, чем колбочки, и работают при низких уровнях освещенности. Они являются аппаратом сумеречного (ночного) зрения и не участвуют в различении цветов, поэтому при плохом освещении (ночью) все предметы мы видим черно-белыми. Колбочки менее чувствительны, они обеспечивают дневное зрение и участвуют в различении цветов.

Свет, падая на палочки и колбочки, вызывает их возбуждение, в результате чего возникают световые ощущения. Под действием света колбочки испытывают только три вида возбуждения и вызывают ощущения красного, зеленого или синего цветов. Свет с длиной волн в диапазоне от 400 до 510 нм вызывает ощущение синего цвета (т. е. возбуждает синечувствительные рецепторы), от 470 до 650 нм — зеленого цвета (зелено-чувствительные рецепторы) и от 540 до 700 нм — красного цвета (красно-чувствительные рецепторы). Восприятие теневых малоосвещенных участков объекта обеспечивает палочковый аппарат сумеречного зрения.

Таким образом, все многообразие цветовых тонов в природе передается смешением в различных пропорциях синего, зеленого и красного цветов.

Стремление запечатлеть изображение в натуральных цветах являлось главной целью исследований многих ученых и изобретателей с самого начала существования фотографии. Однако первые успехи стали возможны только лишь в результате ряда открытий и исследований в области химии и физики, открытия спектральной (оптической) сенсбилизации фотографических слоев и др.

Первое цветное фотографическое изображение было получено по способу интерференции света в 1897 г. Липпманом, затем в 1907 г. Люмьер разработал цветной растровый процесс и начал производить пластинки «Автохром». Однако эти процессы, как и ряд других цветофотографических процессов, разработанных в начале XX века, были сложны и не могли найти широкого применения. И только более чем через двадцать лет после открытия, в 1907 г., Гомолкой цветного проявления и усовершенствования его Фишером (в 1912 г.) в лабораториях фирм Kodak (США) и Agfa (Германия) были разработаны цветофотографические процессы Kodachrom (1935 г.) и Agfacolor (1936 г.). В процессе Kodachrom цветное обращенное изображение образуется в фотографических слоях трехслойной фотопленки, обрабатываемой по способу последовательного цветного проявления с диффундирующими компонентами. В способе Agfacolor используются трехслойные фотопленки, в эмульсионные слои которых введены недиффундирующие цветные компоненты, что поз-

воляет проводить цветное проявление одновременно всех трех слоев. В СССР цветофотографический способ на многослойных фотоматериалах с недиффундирующими компонентами получил промышленное развитие в 1945 г.

### Способы получения цветного изображения

В фотографии цветные изображения получают *аддитивным* (слагательным) или *субтрактивным* (вычитательным) способами.

При *аддитивном способе* (синтезе) цвет получается в результате смешения (наложения) трех цветов — синего, зеленого и красного в различных соотношениях. Для получения синего, зеленого и красного световых потоков используют однозональные светофильтры: синий полностью пропускает свет в диапазоне длин волн 400—500 нм, поглощая свет других волн; зеленый пропускает свет в диапазоне 500—600 нм; красный — в диапазоне 600—700 нм.

Цветное изображение аддитивным способом получают следующим образом. Цветной объект фотографируют три раза на три черно-белых фотоматериала с помощью фотоаппарата с тремя светофильтрами: для первого снимка — синий, для второго — зеленый и для третьего — красный. Полученные с негативов позитивы помещают в три проектора со светофильтрами, соответствующими по цвету применявшимся при съемке.

При проецировании изображений всех трех позитивов на одно и то же место белого экрана получается изображение объекта съемки в его натуральных цветах.

Принцип аддитивного смешения трех основных цветов лежит и в основе *растровых способов* получения цветных изображений.

В настоящее время аддитивные способы в цветной фотографии не применяются из-за сложности и высокой стоимости.

При *субтрактивном способе* (синтезе) цвет получается в результате вычитания из состава белого света тех или иных цветных лучей. Для этих целей используют двузональные субтрактивные светофильтры: голубой, пурпурный и желтый. Голубой светофильтр пропускает синий и зеленый свет с длиной волн от 400 до 600 нм и задерживает красный (600—700 нм), пурпурный — пропускает синий и красный и задерживает зеленый (500—600 нм), желтый — пропускает зеленый и красный и задерживает синий (400—500 нм).

Таким образом, голубой светофильтр вычитает из белого красный цвет (голубой = белый — красный), пурпур-

ный—зеленый (пурпурный=белый—зеленый) и желтый—синий (желтый=белый—синий). При наложении всех трех субтрактивных фильтров свет через них вообще не проходит и получается черный тон.

На рис. 24 и 25 показаны результаты аддитивного и субтрактивного образования цветов.

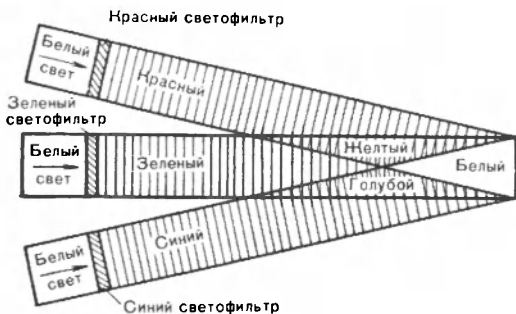


Рис. 24. Схема аддитивного цветового процесса, иллюстрирующая смешение трех основных цветов с образованием белого цвета

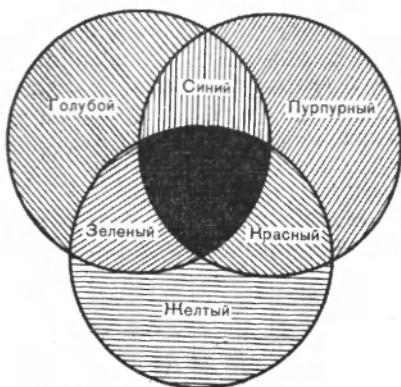


Рис. 25. Субтрактивный синтез цвета, осуществляемый наложением друг на друга трех светофильтров

Получение цветного изображения объекта съемки при субтрактивном способе цветной фотографии происходит по следующей схеме. Объект съемки фотографируют через однозональные светофильтры (синий, зеленый, красный) на три светочувствительных слоя, чувствительных соответственно к синему, зеленому и красному свету.

Цветоделенные негативы можно получать и без применения однозональных фильтров при условии, что синечувствительный слой чувствителен только к синим лучам света, зеленочувствительный — только к зеленым и красночувствительный — только к красным.

Однако свойства галогенсеребряных светочувствитель-

ных слоев таковы, что зеленочувствительные (ортохроматические) и красночувствительные (панхроматические) слои чувствительны также и к синим лучам. Поэтому перед этими слоями необходимо ставить желтый светофильтр, задерживающий синие лучи и пропускающий все остальные.

Полученные цветоделенные негативы могут быть как цветными, так и черно-белыми.

На негативе, экспонированном за синим светофильтром, после проявления образуются почернения на участках, соответствующих белому, синему, голубому и пурпурному цветам участков объектов съемки, так как каждый из этих участков отражает и посылает через объектив на светочувствительный слой определенное количество синих лучей света.

На зеленочувствительном слое почернения образуются на участках, соответствующих белому, зеленому, голубому и желтому цветам участков объекта съемки. На красночувствительном слое почернения будут на участках, соответствующих белому, красному, желтому и пурпурному участкам объекта съемки.

С каждого цветоделенного негатива получают цветоделенный позитив, почернения которого соответствуют прозрачным участкам негатива. В результате специальной обработки в каждом позитиве серебро почернения превращается в краситель дополнительного цвета к цвету излучения, которое воспроизводится данным позитивом.

Следовательно, позитив, полученный с синечувствительного негатива, должен быть желтым, позитив с зеленочувствительного негатива — пурпурным и позитив с красночувствительного негатива — голубым. При наложении и точном совмещении трех цветных позитивов получается цветное изображение объекта съемки.

Субтрактивный способ получения цветного изображения может быть осуществлен различными путями:

- 1) разрушение красителей;
- 2) окрашивание (тонирование);
- 3) образование рельефа;
- 4) избирательное дубление желатины;
- 5) образование красителей при цветном проявлении.

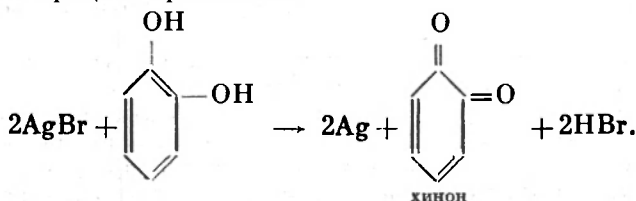
*Разрушение красителей* основано на том, что красители в позитивном фотографическом слое обесцвечиваются (выцветают) под действием света при копировании или в процессе химико-фотографической обработки в определенных участках фотоматериала.

При *окрашивании* серебро изображения в цветоделенных черно-белых позитивах заменяется красителями, подобно процессу тонирования.

Образование рельефа и избирательное дубление желатины применяют в гидротипных процессах получения цветного изображения.

Цветное позитивное изображение в гидротипных процессах получается следующим образом. С трех цветоделенных черно-белых негативов производят печать со стороны основы на специальную галогенсеребряную фотопленку, называемую матричной пленкой. Экспонированную матричную пленку проявляют в дубящем пирогалловом или пирокатехиновом проявителе с малым содержанием сульфита или без него вообще. В результате дубящего проявления в светочувствительном слое образуется позитивное серебряное изображение с сильнозадубленной желатиной в местах образования серебра почернения.

Сильным дубящим действием обладают хиноны, являющиеся продуктами окисления проявляющих веществ производных оксибензолов. Хиноны образуются в экспонированных участках светочувствительного слоя, где протекает процесс проявления:



Образованию хинонов препятствует сульфит, который с окисленной формой проявляющего вещества дает сульфопроизводные, не обладающие дубящим действием. Поэтому в дубящих проявителях сульфит отсутствует или вводится в малых количествах.

Чем большую экспозицию получил участок светочувствительного слоя, тем интенсивнее и на большую глубину происходит проявление, следовательно, больше выделяется хинонов и степень дубления данного участка слоя выше.

Таким образом, в результате дубящего проявления в светочувствительном слое матричной пленки образуется позитивное серебряное изображение с сильнозадубленной желатиной в проявленных участках слоя. Затем пленка подвергается обработке в горячей воде; незадубленная желатина растворяется и вымывается из слоя. На пленке остается сильнозадубленная желатина в местах экспонирования и проявления. В результате получается рельеф позитивного изображения — матрица. Участки рельефа различаются по высоте в соответствии с экспозицией.

Там, где действовало большее количество света, желатина задубилась на большую глубину и высота рельефа на данном участке больше.

Образовавшееся при проявлении серебро изображения растворяется в растворе отбеливателя (бихромата калия или красной кровяной соли), затем матрицу фиксируют в растворе тиосульфата натрия, промывают и сушат. Так как имеются три цветоделенных негатива, то и получают-ся три цветоделенные матрицы.

Матрицы окрашивают путем купания в водных растворах красителей. Матрицу с синечувствительного негатива окрашивают в желтый цвет, с зеленочувствительного — в пурпурный и с красночувствительного — в голубой.

Затем на специальной гидротипной машине, обеспечивающей точное совпадение контуров цветоделенных изображений, последовательно печатают цветные позитивные изображения с каждой из трех матриц на *бланк-фильм*, представляющий собой специальную фотопленку на безусадочной подложке. Образовавшееся цветное позитивное изображение в приемном слое бланк-фильма после некоторых дополнительных операций и сушки готово к проекции.

Рассмотренные способы получения цветного фотографического изображения отличаются большой сложностью как при съемке, так и при получении цветного позитивного изображения и не получили широкого практического применения (за исключением гидротипного процесса).

В настоящее время наибольшее распространение получил *способ цветной фотографии на многослойных фотоматериалах с компонентами цветного проявления — способ образования красителей при цветном проявлении*. Данный способ прост и на стадии съемки и в процессе химико-фотографической обработки. От процесса получения черно-белого изображения он отличается только большим числом стадий процесса обработки.

Способ цветной фотографии на многослойных материалах с компонентами цветного проявления применяется как в негативно-позитивном процессе, так и для получения цветного позитивного изображения способом обращения.

Цветное негативное изображение на многослойных фотоматериалах получают следующим образом. Фотографирование объекта съемки производится обычным способом с помощью фото- или киноаппарата. Экспонированный цветной негативный кинофотоматериал подвергается химико-фотографической обработке. Процесс обработки состоит из следующих основных стадий: цветного проявления, отбеливания, 1- и 2-го фиксирования, окончательной промывки и сушки.

При экспонировании цветного многослойного фотоматериала скрытое изображение объекта съемки образуется во всех трех его светочувствительных слоях (синечувствительном, зеленочувствительном и красночувствительном). Природа скрытого изображения в цветных фотоматериалах ничем не отличается от образования его в черно-белых светочувствительных слоях. Но в каждом слое образуется скрытое изображение только той части объекта съемки, которая отражает или излучает свет, соответствующий спектральной чувствительности светочувствительного слоя.

Таким образом, в верхнем—синечувствительном—слое образуется скрытое изображение участков объекта съемки, излучающих свет с длиной волны 400—500 нм; в среднем—зеленочувствительном—с длиной волны 500—600 нм и в нижнем—красночувствительном—с длиной волны 600—700 нм.

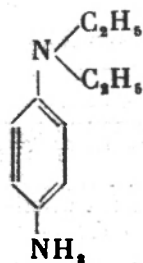
### Химия фотографического процесса с цветным проявлением

**Проявление.** Экспонированный цветной негативный фотоматериал проявляют в цветном проявителе. Цветные проявляющие растворы по составу подобны проявителям для черно-белых фотоматериалов и отличаются только лишь тем, что в качестве проявляющих веществ используются несимметричные производные *n*-фенилендиамина, и в десятки раз меньшим содержанием сульфита натрия.

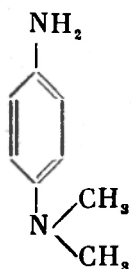
Цветной проявитель содержит цветное проявляющее вещество, ускоритель процесса проявления (щелочь), сохраняющие вещества, противовуалирующее вещество и воду. В качестве цветных проявляющих веществ используются в основном производные парафенилендиамина:



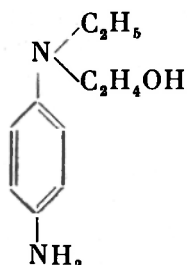
парааминоанилин,  
или  
парафенилендиамин



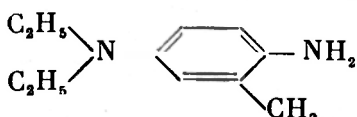
парааминодиэтиланилин,  
или  
диэтилпарафенилендиамин



парааминодиметиланилин,  
или  
диметилпарафенилендиамин



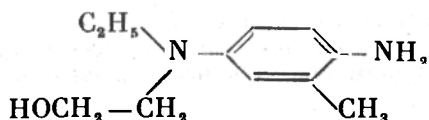
парааминоэтилоксиэтиланилин,  
или  
этилоксиэтилпарафенилендиамин



диэтиларатолуилендиамин  
(CD-2)



этилметансульфаминоэтилпаратолу-  
илендиамин (CD-3)



этилоксиэтилпаратолуилендиамин  
(CD-4)

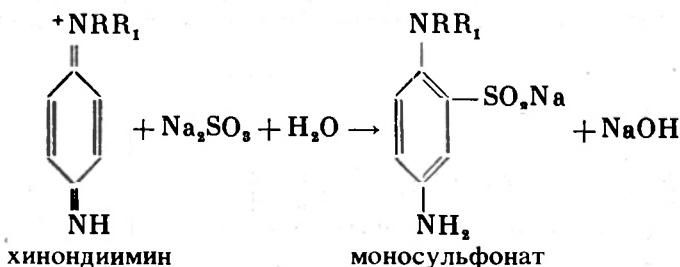
Сернокислая соль диэтилпарафенилендиамин известна под названием ЦПВ-1, или Т-СС, а этилоксиэтилпарафенилендиаминсульфат — как ЦПВ-2, или Т-32.

Следует помнить, что цветные проявляющие вещества токсичны и при длительном воздействии на кожу человека вызывают образование трудноизлечимого раздражения кожи — экземы. Поэтому, приготавливая цветные проявители и работая с ними, необходимо соблюдать меры предосторожности: работать в резиновых перчатках, а при попадании цветного проявителя на кожу тщательно смыть его обильным количеством воды, затем смочить слабым раствором уксусной кислоты и смыть.



Для повышения активности проявляющего вещества и ускорения процесса цветного проявления в цветной проявитель вводят щелочь — углекислый калий или углекислый натрий в концентрации 40—80 г/л.

В качестве сохраняющего вещества в цветных проявителях используют сульфит натрия в концентрации 1,0—4,0 г/л. Применение сульфита в такой низкой концентрации объясняется тем, что при большом содержании сульфит препятствует образованию красителя в процессе цветного проявления, связывая часть образующегося хинондиимина, необходимого для получения красителя, в моносульфонат парафенилендиамин, который не участвует в реакции образования красителя:



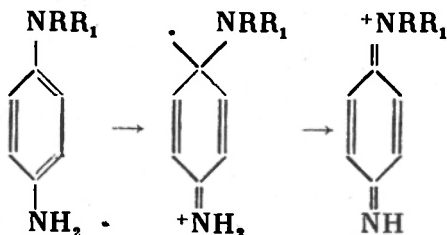
В результате этого процесса выход красителя уменьшается, поэтому в состав цветного проявителя сульфит вводят в очень малых количествах.

В связи с низким содержанием сульфита окисляемость проявителя кислородом увеличивается, поэтому в цветной проявляющий раствор вводят гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{OH}$ , усиливающий сохраняющее действие сульфита. Гидроксилламин является проявляющим веществом и восстанавливает до 10—15% галогенного серебра без образования красителя, что уменьшает общий выход красителя. Поэтому содержание гидроксилламина в цветном проявителе тоже ограничено до 1,0—1,5 г/л.

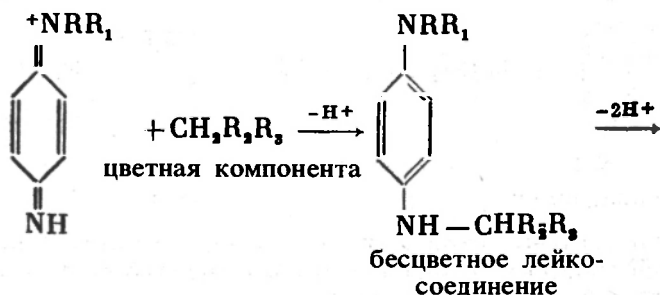
Наиболее широко в качестве противовуалирующего вещества в цветных проявителях применяют бромистый калий в концентрации около 2,0 г/л. В некоторых проявителях наряду с бромистым калием используют бензотриазол и другие противовуалирующие вещества.

Процесс цветного проявления протекает в две стадии. На первой — экспонированные микрокристаллы  $\text{AgHal}$  реагируют с проявляющим веществом и восстанавливаются до металлического серебра с образованием первичного продукта окисления цветного проявляющего вещества (диалкил-*n*-фенилендиамин). На первой стадии окисление диалкил-*n*-фенилендиамин идет с отдачей сначала

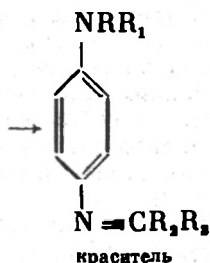
одного электрона и образованием катион-радикала семихинона, а затем с потерей второго электрона и образованием катиона хинондиимина:



На второй стадии катион хинондиимина реагирует с цветной компонентой, образуя бесцветное лейкосоединение:



которое окисляется хинондииминном в краситель:

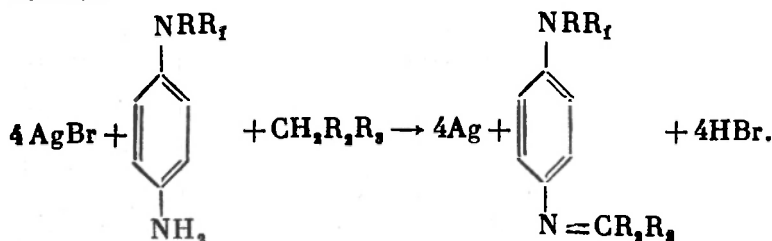


Первая стадия протекает как гетерогенная реакция восстановления галогенида серебра проявляющим веществом с образованием твердой фазы (атомов серебра) и диффундирующих первичных продуктов окисления проявляющего вещества. Вторая стадия — гомогенная реакция сочетания первичного продукта окисления и цветной компоненты с образованием красителя.

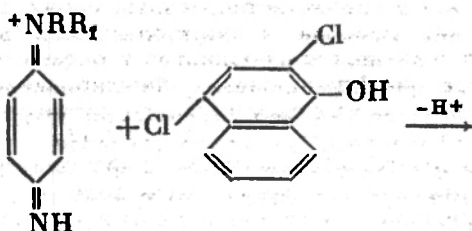
Первая стадия протекает значительно медленнее второй, и поэтому кинетика образования цветного проявления

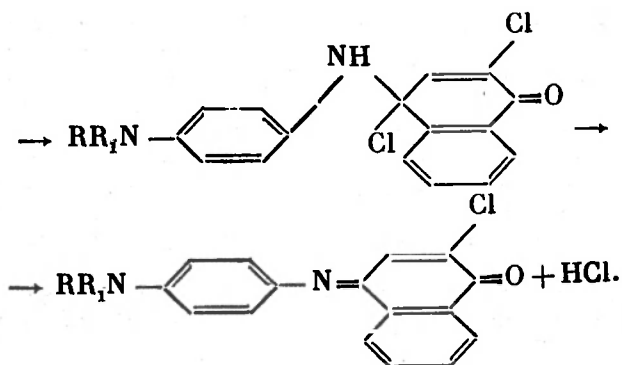
определяется скоростью первой стадии. Это обусловлено тем, что реакция сочетания продукта окисления проявляющего вещества с компонентой происходит в среде желатинового геля, в некоторой зоне вокруг проявляемого микрокристалла галогенида серебра (в результате чего наблюдается ухудшение резкостных свойств цветного изображения по сравнению с черно-белым) со значительно большей скоростью, чем реакция восстановления галогенида серебра и образования продукта окисления проявляющего вещества.

Суммарно процесс образования красителей при цветном проявлении можно выразить следующим общим уравнением:



Из уравнения реакции видно, что в процессе цветного проявления на каждые четыре восстановившихся атома серебра образуется одна молекула красителя, что связано со строением молекулы цветной компоненты. Цветные компоненты, у которых на одну молекулу образующегося красителя восстанавливается четыре молекулы галогенида серебра, называются четырехэквивалентными. Компонента, в положении сочетания которой, т. е. в параположении к оксигруппе нафтаола, находится атом или группа, замещающая метиновый атом водорода (например, сульфогруппа, хлор и др.), образует краситель без промежуточной стадии образования лейкосоединения, для чего не требуется второй молекулы хинондиимина, а следовательно, для образования одной молекулы красителя требуется восстановление всего лишь двух молекул галогенида серебра:





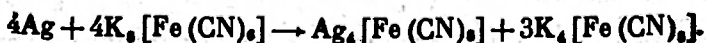
Такие компоненты называются двухэквивалентными.

Таким образом, при использовании четырехэквивалентных цветных компонент соотношение: проявляющее вещество — серебро — краситель = 1:4:1, а двухэквивалентных — 1:2:1, т. е. при образовании 1 моль красителя образуется 4 или 2 г-атома серебра соответственно и расходуется 1 моль проявляющего вещества.

Образующаяся галогеноводородная кислота нейтрализуется щелочью проявителя с образованием соответствующих солей.

Следовательно, в результате цветного проявления в цветном фотоматериале получается негативное изображение объекта съемки, состоящее из красителя и металлического серебра. Металлическое серебро загрязняет цветное изображение, и поэтому его удаляют в процессе отбеливания.

**Отбеливание.** Отбеливание серебра изображения и фильтрового слоя обычно осуществляют в растворе железистосинеродистого калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с добавкой бромистого калия. Данный процесс подобен ослаблению черно-белого изображения и протекает с образованием нерастворимого железистосинеродистого серебра  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  белого цвета по следующему уравнению:



Оставшийся в светочувствительных слоях непроявленный галогенид серебра и образовавшееся в процессе отбеливания железистосинеродистое и бромистое серебро растворяются при фиксировании. Фиксирование проводят в простом или в кислом фиксирующем растворе с тиосульфатом натрия в концентрации 200—250 г/л.

Заканчивают обработку цветного фотоматериала тщательной промывкой его в проточной воде.

Таким образом, после химико-фотографической обра-

ботки в слоях экспонированного цветного негативного фотоматериала остаются только красители: в верхнем слое — желтый, в среднем — пурпурный и в нижнем — голубой.

Полученное цветное негативное изображение белым светом печатают на цветной позитивный фотоматериал, который имеет одинаковое строение с негативным и отличается от него только более низкой светочувствительностью и высоким коэффициентом контрастности.

При печати белым светом участки негативного изображения с желтым красителем дадут скрытое изображение в среднем и нижнем слоях позитивного фотоматериала, с пурпурным — в верхнем и нижнем слоях и с голубым — в верхнем и среднем слоях.

Участки негативного изображения, не имеющие красителей (бесцветные, прозрачные), при печати белым светом образуют скрытое изображение во всех слоях позитивного материала, а участки негатива, имеющие красители во всех трех слоях, полностью поглощают белый свет и не образуют скрытого изображения.

Распределение скрытого изображения в слоях позитивного фотоматериала при печати негативного изображения белым светом понятно, если вспомнить, что белый свет состоит из синих, зеленых и красных лучей, голубой — из синих и зеленых, пурпурный — из синих и красных и желтый — из зеленых и красных.

Процесс обработки цветного позитивного фотоматериала принципиально не отличается от обработки негативного материала. В результате цветного проявления в фотослоях образуется позитивное изображение, состоящее из красителей и серебра. В процессе отбеливания и фиксирования серебро и нерастворимые соединения серебра растворяются и остается цветное изображение объекта съемки из красителей.

*Допроявление.* В негативном процессе вместо промывки после цветного проявления используют дополнительную операцию — допроявление. Цель допроявления — повышение светочувствительности.

Допроявление фотоматериала обычно проводят в водном растворе метабисульфита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  с концентрацией около 2 г/л, в ряде случаев с добавкой проявляющего вещества.

Повышения светочувствительности при допроявлении достигают за счет процесса голодного проявления. Светочувствительные слои цветного фотоматериала имеют большую емкость и в набухшем состоянии содержат значительное количество проявляющего раствора, который в сильноэкспонированных участках быстро истощает

ся и прекращает проявлять, в то время как в малоэкспонированных участках проявитель продолжает проявлять малые плотности изображения, в результате чего наблюдается повышение светочувствительности.

*Дубление.* При обработке желатиновые слои фотоматериалов раздубливаются, особенно при повышенных температурах. Раздубливание слоев приводит к снижению их физико-механических свойств: уменьшению прочности и термостойкости и увеличению набухаемости, в результате чего могут возникнуть механические повреждения изображения и увеличивается продолжительность сушки. Для уменьшения раздубливания при обработке применяют *дубление* — сшивание цепей макромолекул желатины дубящими соединениями.

В результате такого сшивания возникают дополнительные мостичные связи между молекулами белка (желатины), создающие пространственную структуру, что повышает механическую прочность слоя и его устойчивость к температурному воздействию.

Наиболее широко используют такие дубящие вещества, как алюмокалиевые или хромокалиевые квасцы и формалин. Степень дубления светочувствительного слоя увеличивается с возрастанием содержания дубящего вещества в дубящем растворе. Чтобы предотвратить образование цветной вуали в процессе дубления, в дубящий раствор вводят противовуалирующие вещества.

Дубление проводят или отдельно после проявления и последующей промежуточной промывки, или совмещают с операциями отбеливания, фиксирования или стабилизации, что более целесообразно с точки зрения уменьшения числа стадий и общей продолжительности обработки.

*Стабилизация цветного изображения.* При неблагоприятных условиях хранения цветного изображения: высокая влажность, яркий солнечный свет, повышенная температура и др. — красители постепенно разрушаются, что приводит к обесцвечиванию (выцветанию) изображения.

Чтобы предотвратить процесс обесцвечивания красителей, цветное изображение *стабилизируют*. Процесс стабилизации цветного изображения проводят после окончательной промывки. В качестве стабилизирующего раствора, как правило, используют раствор дубителя, в который часто вводят оптический отбеливатель и смачиватель (поверхностно-активное вещество).

В результате стабилизации повышается механическая прочность слоя, что затрудняет проникновение влаги к красителю, а оптический отбеливатель, увеличивая отражательную способность слоя, уменьшает световое воздействие на краситель.

## Способ обращения

В последнее время широкое распространение имеет процесс получения цветного позитивного изображения способом обращения.

Цветные многослойные обрабатываемые фотопленки по строению и составу принципиально не отличаются от негативных и позитивных цветных фотоматериалов.

Позитивное обращенное изображение получают в результате специального процесса химико-фотографической обработки, который состоит из следующих стадий: черно-белое проявление, прекращение проявления, засветка, цветное проявление, отбеливание, фиксирование и окончательная промывка. После каждой операции фотоматериал подвергается промежуточной промывке.

Черно-белое проявление в цветном обрабатываемом процессе осуществляют в фенидонгидрохиноновых или метолгидрохиноновых проявителях, подобных по своему составу проявителям для обработки черно-белых фотоматериалов.

Растворы для цветного проявления, отбеливания и фиксирования по составу практически не отличаются от подобных растворов, применяемых в негативно-позитивном цветном процессе.

Скрытое изображение объекта съемки, образовавшееся в светочувствительных слоях при экспонировании (съемке), после проявления в черно-белом проявителе превращается в черно-белое негативное изображение, состоящее из серебра без красителей.

В результате засветки оставшийся в светочувствительных слоях непроявленный галогенид серебра становится способным к проявлению и в процессе цветного проявления восстанавливается до атомного серебра с образованием красителей.

Следовательно, после цветного проявления во всех фотографических слоях образуется серебро, а красители образуются только на участках, проявившихся после общей засветки в цветном проявителе.

В процессе отбеливания и фиксирования все серебро в фотографических слоях и фильтровом слое растворяется и удаляется, а оставшиеся красители образуют цветное позитивное изображение объекта съемки.

## Рецептура и режимы обработки цветных кинофотоматериалов

Высокого качества фотографического изображения достигают при оптимальных условиях химико-фотографической обработки — оптимальном составе обрабатывающих растворов и рациональных режимах обработки.

Особенно это важно в цветофотографическом процессе. Так, если высококачественное черно-белое изображение можно получить при обработке фотоматериала в различных по составу обрабатывающих растворах, то для получения хорошего цветного изображения процесс фотографической обработки необходимо проводить в строгом соответствии с рецептурой и режимами, рекомендованными разработчиками и изготовителями цветных многослойных фотоматериалов и процессов. Отклонения от рекомендуемых условий обработки могут привести к разбалансу по чувствительности и контрастности изображения в фотографических слоях, искажению цветопередачи и к другим дефектам.

### Обработка цветных обрабатываемых кинофотоплёнок

*Цветные обрабатываемые кинофотоплёнки ЦО-22 и ЦО-32Д для съёмки в любительской фотографии и кинематографии*

Таблица 25

Последовательность стадий и режимы фотолабораторной обработки экспонированной плёнки

Стадия обработки	Продолжительность, мин	Температура обрабатывающих растворов, °С
Черно-белое проявление	8—14	25±0,3
Промывка	2	15±3
Останавливающая ванна	2—3	20±1
Промывка	5	15±3
Засветка двумя лампами по 100 вт на расстоянии 0,3—0,4 м со стороны эмульсионного слоя	2—3	
Цветное проявление	8—10	25±0,3
Промывка	20	15±3
Отбеливание	5	20±1
Промывка	5	15±3
Фиксирование	5	20±1
Окончательная промывка	15	15±3

**Примечания.** 1. После останавливающей ванны последующие стадии обработки допускается проводить на свету.

2. Допускается в процессе ручной обработки исключение стадии «останавливающая ванна» после черно-белого проявления. В этом случае время промывки увеличивается до 15 мин.



3. Засветка может также производиться путем облучения пленки светом электрической лампы накаливания мощностью 300 Вт, расположенной на расстоянии 1 м от пленки, поочередно со стороны эмульсионного слоя и подложки.

**Рецептура растворов для обработки цветных  
обрабатываемых кинофотопленок**

**Черно-белый проявляющий раствор**

Трилон Б .....	2 г
Натрий тетраборнокислый .....	15 г
Сульфит натрия безводный .....	40 г
Гидрохинон .....	4,5 г
Фенидон .....	0,25 г
Калий углекислый .....	20 г
Калий бромистый .....	2 г
Калий роданистый .....	2,5 г
Калий йодистый .....	0,01 г
Вода, .....	до 1000 мл
pH=10±0,1	

**Останавливающий раствор**

Натрий уксуснокислый .....	15 г
Уксусная кислота ледяная .....	25 мл
Вода, .....	до 1000 мл
pH=4,3±0,1	

Останавливающий раствор с уксусной кислотой при ручной обработке (в бачках) может быть заменен дубяще-останавливающим раствором следующего состава:

**Дубяще-останавливающий раствор**

Квасцы алюмокалиевые .....	20 г
Вода, .....	до 1000 мл
pH=3,7—4,2	

Останавливающий раствор с алюмокалиевыми квасцами употребляют и при машинной обработке. Для повышения буферной емкости раствора в него добавляют уксуснокислый натрий с уксусной кислотой, а для повышения допустимого предела pH (до 5,5), при котором еще не выпадает осадок гидроокиси алюминия при занесении в останавливающий раствор сильно щелочного черно-белого проявителя, целесообразно добавить борную кислоту. Состав останавливающего раствора следующий:

Квасцы алюмокалиевые .....	20 г
Уксусная кислота ледяная .....	12 мл
Натрий уксуснокислый .....	25 г
Борная кислота .....	4 г
Вода, .....	до 1000 мл
pH=4,3±0,1	

### Цветной проявляющий раствор

Трилон Б .....	2 г
Гидроксиламин сернистый или гидроксиламин сернистый .....	1,2 г
Парааминодиэтиланилинсуль- фат .....	4 г
Калий углекислый .....	75 г
Сульфит натрия безводный .....	2 г
Калий бромистый .....	2 г
Вода, .....	до 1000 мл
рН=10,8—11,0	

### Отбеливающий раствор

Калий железосинеродистый .....	100 г
Калий бромистый .....	35 г
Калий фосфорнокислый одноза- мещенный .....	5,8 г
Натрий фосфорнокислый дву- замещенный .....	4,3 г
Вода, .....	до 1000 мл
рН=6,2—6,4	

### Фиксирующий раствор

Тиосульфат натрия кристалличес- кий .....	160 г
Аммоний сернистый (сульфат аммония) .....	80 г
или аммоний хлористый .....	40 г
Вода, .....	до 1000 мл
рН=6,6—6,8	

Трилон Б может быть заменен двойным количеством гексаметафосфата натрия. При использовании в проявителях дистиллированной воды эти вещества не применяются.

Состав обрабатывающих растворов указан из расчета 100% содержания основного вещества в химикатах.

Высокая задубленность фотографических слоев кинофотопленки ЦО-22 позволяет осуществлять обработку при повышенных температурах обрабатывающих растворов и промывной воды. Применяя те же самые растворы, что и при обычной обработке, но при температурах 30—40° общая продолжительность процесса обработки сокращается в 2,5—4 раза.

Режимы ускоренной обработки кинофотопленки ЦО-22 при 30° и 40° приведены в табл. 26.

Следует помнить, что обработка фотоматериалов при повышенных температурах более критична, поэтому необходима большая точность соблюдения рецептуры обрабатывающих растворов и режимов обработки.

Последовательность стадий и режимы ускоренной обработки кинофотоплёнки ЦО-22

Стадия обработки	Продолжительность, мин	Температура обрабатывающих растворов, град.	Продолжительность, мин	Температура обрабатывающих растворов, град.
Предварительное смачивание	—	—	0,3	40±3
Черно-белое проявление	5,5—7,5	30±0,3	1,5—2,2	40±0,3
Промывка	0,5	30±2	0,5	40±2
Останавливающая ванна	1	30±1	0,5	40±1
Промывка	2	30±2	1	40±2
Засветка двумя лампами по 100 вт. на расстоянии 0,3 м	3	—	3	—
Цветное проявление	6,5	30±0,3	1,8—2,2	40±0,3
Промывка	6	30±2	3	40±0,3
Отбеливание	2,5	30±1	2	40±1
Промывка	1	30±2	0,5	40±2
Фиксирование	2	30±1	0,7	40±1
Окончательная промывка	3	30±2	3	40±2

Обработку цветной обрабатываемой фотоплёнки ЦО-65, предназначенной для съёмок при дневном освещении, осуществляют в обрабатывающих растворах, указанных выше. Последовательность стадий и режимы химико-фотографической обработки фотоплёнки ЦО-65 указаны в табл. 27.

Таблица 27

Последовательность стадий и режимы обработки фотоплёнки ЦО-65

Стадия обработки	Продолжительность, мин	Температура обрабатывающих растворов, град.
Черно-белое проявление	7—11	25±0,3
Промывка	2	15±3
Останавливающая ванна	2—3	20±1
Промывка	5	15±3
Засветка лампой 300 Вт на расстоянии 1 м поочередно со стороны эмульсионного слоя и подложки	2—3	—
Цветное проявление	8—12	25±0,3
Промывка	20	15±3
Отбеливание	5	20±1
Промывка	2	15±3
Фиксирование	5	20±1
Окончательная промывка	15	15±3

Допускается ускоренная обработка фотопленки ЦО-65 за счет повышения температуры вспомогательных растворов и промывной воды. При этом продолжительность обработки сокращается вдвое. Режимы ускоренной обработки указаны в табл. 28.

Таблица 28

Стадия обработки	Продолжительность, мин	Температура обрабатываемых растворов, град.
Черно-белое проявление	7—11	25±0,3
Промывка	0,5	25±1
Останавливающая ванна	0,5	25±0,5
Промывка	2	25±1
Засветка	2—3	—
Цветное проявление	8—12	25±0,3
Промывка	8	25±1
Отбеливание	2	25±0,5
Промывка	2	25±1
Фиксирование	2	25±0,5
Окончательная промывка	5	25±1

Для промывки цветных кинофотопленок применяют воду, имеющую временную жесткость в пределах 5—7 мг-экв/л в пересчете на ионы кальция.

### Цветные фотографические бумаги

Обработку цветных фотобумаг «Фотоцвет-2», предназначенной для получения цветных фотоотпечатков в натуральных цветах с негативов на цветных фотопленках без маскирующих компонент и с маскирующими компонентами, и «Фотоцвет-4», предназначенной для получения цветных фотоотпечатков с негативов на цветных фотопленках, содержащих маскирующие компоненты, контактным или проекционным способами, проводят в обрабатываемых растворах, состав которых приведен ниже по режимам, указанным в табл. 29.

Состав обрабатываемых растворов для химико-фотографической обработки цветных фотобумаг «Фотоцвет-2» и «Фотоцвет-4»

#### Проявляющий раствор Раствор А

Трилон Б .....	2,0 г
Гидроксиламин сернокислый .....	2,0 г
Парааминоэтилоксиэтиланилин-сульфат .....	4,5 г
Вода дистиллированная .....	до 500 мл

### Раствор Б

Сульфит натрия безводный .....	0,50 г
Калий углекислый .....	80,0 г
Калий бромистый .....	0,50 г
Вода дистиллированная, .....	до 500 мл
pH=10,8±0,1	

### Останавливающий раствор

Сульфит натрия безводный .....	20,0 г
Калий пироксернистокислый .....	24,0 г
или натрий пироксернистокис- лый .....	20,0 г
Вода дистиллированная, .....	до 1000 мл
pH=6,6±0,3	

### Отбеливающе-фиксирующий раствор

Трилон Б .....	25,0
Натрий тетраборнокислый .....	30,0 г
Калий фосфорнокислый одноза- мещенный .....	15,0 г
Железная соль трилона Б .....	60,0 г
Сульфит натрия безводный .....	2,0 г
Тиомочевина .....	3,0 г
Тиосульфат натрия кристалличе- ский .....	280,0 г
Вода дистиллированная, .....	до 1000 мл
pH=6,0±0,3	

### Стабилизирующий раствор

Калий фосфорнокислый одноза- мещенный .....	4,0 г
Натрий фосфорнокислый двуза- мещенный .....	1,5 г
Трилон Б .....	2,0 г
Оптический отбеливатель ООВ- 2132 .....	4,0 г
Вода дистиллированная .....	до 1000 мл

Таблица 29

### Последовательность стадий и режимы обработки цветных фотобумаг «Фотоцвет-2» и «Фотоцвет-4»

Стадия обработки	Продолжитель- ность, мин	Температура обраба- тываемых растворов, град.
Проявление	5	20±0,5
Промывка	0,5	15±5
Останавливающая ванна	3	19±1
Промывка	0,5	15±5
Отбеливание — фиксирование	7	19±1
Промывка	7	15±5
Стабилизация	3	19±1

При приготовлении проявителя раствор А вливают в раствор Б при непрерывном перемешивании.

Приготовление всех растворов следует проводить при температуре воды 30—40° и растворять химикаты в последовательности, указанной в рецептуре.

Проявитель применяют не ранее чем через 12 ч после приготовления и хранят в тщательно закрытой посуде не более 5 суток.

В 1 л проявляющего раствора допускается проявлять не более 0,5 м<sup>2</sup>, а в 1 л останавливающего, отбеливающего-фиксирующего и стабилизирующего растворов — не более 1 м<sup>2</sup> экспонированной фотографической бумаги.

Во время проявления фотографическая бумага должна находиться в растворе, толщина слоя которого над бумагой должна быть не менее 1 см, при непрерывном движении бумаги в кювете.

Проявление и обработка в останавливающей ванне проводятся в темноте или при слабом желто-зеленом освещении с применением светофильтров с зоной пропускания в пределах длин волн от 570 до 610 нм.

Дальнейшая обработка может осуществляться при слабом электрическом свете.

В заключение хотелось бы еще раз подчеркнуть, что получение высококачественного фотографического изображения — творческий, сложный и длительный процесс, требующий знаний, настойчивости и определенных способностей.

Качество фотографического изображения зависит от всех элементов и стадий фотографического процесса:

правильного выбора светочувствительного материала и его качества;

точности экспонометрического расчета (экспозиции);

качества химикатов и точности рецептуры обрабатывающих растворов;

строгого соблюдения временных, температурных и гидродинамического режимов процесса химико-фотографической обработки и сушки фотоматериала.

Выполнение требований и рекомендаций заводов — изготовителей фотоматериалов по эксплуатации и обработке кинофотоматериалов гарантирует получение высокого качества. Однако в ряде случаев необходимо резко повысить чувствительность фотографической системы, получить различные эффекты и специфические свойства изображения, которые могут быть достигнуты при использовании специальных условий экспонирования и способов химико-фотографической обработки. И это уже подлинно творческий процесс, требующий от фотографа исследований по выбору типа фотоматериала, условий экспонирования, процесса химико-фотографической обработки и т. п.

Сложность и многогранность фотографических процес-

сов требуют от фотографа поиска, начиная от выбора объекта съемки, процесса химико-фотографической обработки и заканчивая восприятием фотографического изображения.

## Литература

- Кириллов Н. И. Основы процессов обработки кинофотоматериалов. М., «Искусство», 1977.
- Блюмберг И. Б. Технология обработки фотокиноматериалов. М., «Искусство», 1967.
- Джеймс Т.-Х. Теория фотографического процесса. Л., «Химия», 1980.
- Основы технологии светочувствительных материалов. Под общ. ред. В. И. Шеберстова. М., «Искусство», 1977.
- Иофис Е. А. Кинофото процессы и материалы. М., «Искусство», 1980.
- Фомин А. В. Общий курс фотографии. М., «Легкая индустрия», 1977.
- Горбатов В. А., Тамицкий Э. Д. Цветная фотография. М., «Легкая индустрия», 1972.
- Алексеева Н. В., Артюшин Л. Ф. Цветной фильм. М., «Искусство», 1981.
- Шашлов Б. А. Теория фотографического процесса. М., «Книга», 1981.
- Зернов В. А. Фотографическая сенситометрия. М., «Искусство», 1980.
- Крауш Л. Я. Обработка фотографических материалов. М., «Искусство», 1975.
- Микулин В. П. Фоторецептурный справочник. М., «Искусство», 1972.
- Краткий справочник фотолобителя. Сост. Н. Д. Панфилов и А. А. Фомин. М., «Искусство», 1981.
- Фотокинетика. Энциклопедия. Под ред. Е. А. Иофиса. М., «Сов. энциклопедия», 1981.
- Вендровский К. В., Вейцман А. И. Фотографическая структурометрия. М., «Искусство», 1982.

---

# Содержание

<b>Введение</b> .....	3
Общие сведения о галогенсеребряных светочувствительных материалах .....	4
Процесс образования скрытого изображения .....	18
Общая характеристика процессов химико-фотографической обработки фотографических материалов .....	21
<b>Глава I. Процесс проявления</b> .....	25
Общие сведения .....	25
Основные компоненты проявляющего раствора и их роль в процессе проявления .....	27
Проявляющие вещества .....	28
Практически применяемые проявляющие вещества .....	32
Сохраняющие вещества .....	39
Вещества, ускоряющие проявление .....	40
Противовуалирующие вещества .....	42
Специальные добавки .....	43
Физико-химические процессы проявления .....	44
Механизм процесса проявления .....	51
Кинетика процесса проявления .....	55
Техника процесса проявления .....	65
Растворы и режимы проявления черно-белых фото- и киноматериалов .....	82
<b>Глава II. Процессы фиксирования и стабилизации проявленного изображения</b> .....	91
Механизм процессов фиксирования и стабилизации .....	93
Кинетика процессов фиксирования и стабилизации .....	96
Технология процессов фиксирования и стабилизации проявленного изображения .....	99
Регенерация серебра из обрабатываемых растворов .....	107
Процесс промывки и стабильность фотографического изображения .....	113
<b>Глава III. Вспомогательные и дополнительные процессы</b> .....	115
Гиперсенсibilизация светочувствительных материалов .....	115
Латенсификация скрытого изображения .....	116
Прекращение проявления и дубление .....	117
Усиление и ослабление фотографического изображения .....	120
Химия процессов усиления .....	121
Техника процессов усиления .....	125
	175



Ослабление фотографического изображения .....	130
Тонирование фотографического изображения .....	135
Процесс обращения изображения .....	139
Процесс одновременного проявления и фиксирования .....	143
Диффузионный процесс получения фотографического изображения .....	146
Особые способы обработки фотоматериалов .....	149
<b>Глава IV. Цветофотографические процессы .....</b>	<b>150</b>
Основные понятия .....	150
Способы получения цветного изображения .....	153
Химия фотографического процесса с цветным проявлением .....	158
Способ обращения .....	166
Рецептура и режимы обработки цветных кинофотоматериалов .....	166
Обработка цветных обрацаемых кинофотоплёнок .....	167
Цветные фотографические бумаги .....	171
<b>Литература .....</b>	<b>174</b>

**Юрий Иванович Журба**

### **Лабораторная обработка фотоматериалов**

Редактор В. С. Богатова. Художник А. П. Купцов. Художественный редактор Г. И. Сауков. Технический редактор Е. З. Плоткина. Корректоры Ю: А. Евстратова и Т. И. Иванова

ИБ № 2034

Сдано в набор 18.08.83. Подп. к печ. 04.06.84. А01924. Формат издания 84×108/32. Бумага типографская № 2. Гарнитура таймс. Высокая печать. Усл. печ. л. 9,24. Уч.-изд. л. 9,158. Изд. № 16750. Тираж 100 000. Заказ 2256. Цена 65 коп. Издательство «Искусство», 103009 Москва, Собиновский пер., 3. Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 113054, Москва, Валаовая, 28.

65 коп.

МАССОВАЯ ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА



«ИСКУССТВО»

