

照相化学

(第四分册：光学敏化)

〔法〕皮·格拉夫基德 著

中国电影出版社

048910

学 化 相 照

(第四分册：光学敏化)

〔法〕皮·格拉夫基德 著

刘 敦 译



S033220

中 国 电 影 出 版 社

1 9 8 4 北 京

DN 19/59-1
CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE

PIERRE GLAFKIDÈS

3 ÉDITION

PUBLICATIONS PHOTO-CINÉMA

PAUL MONTEL PARIS

本书根据法国照相电影出版社1976年版第四部分译出

责任编辑：徐 谦

照 相 化 学

(第四分册·光学敏化)

[法]皮·格拉夫基德 著

刘 敦 译

*

中 国 电 影 出 版 社 出 版

河北省阜城县印刷厂印刷 新华书店发行

*

开本：850×1168毫米 1/32 印张：11 $\frac{3}{4}$ 字数：300,000

1984年12月第1版北京第1次印刷 印数：1—10,000册

统一书号：15061·205 定价：2.45元

编者的话

法国照相化学家皮·格拉夫基德所著的《照相化学》一书共分四部分，由于篇幅较长，我们计划中译本分四册出版。第一部分“照相潜像的形成及显像”和第二部分“照相乳胶”已于1961——1964年间分别作为第一分册和第二分册出版。因“文化大革命”十年内乱，第三分册《彩色复演》和第四分册《光学敏化》未能按原计划及时与读者见面。

1976年《照相化学》新版问世，其中第四部分因主要讨论菁染料的基本合成方法，与旧版出入不大。我们请译者参照新版对原译稿作了少量必要的补充，现作为第四分册出版。本书在编辑过程中，曾请陶其燾同志作了少量的修改。

第三分册的出版正在安排之中。

中国电影出版社

目 录

第三十三章 敏化染料通论	1
§ 576 历史的回顾	1
染料的结构与颜色	4
§ 577 发色团	4
§ 578 助色团	6
§ 579 染料	7
菁染料	13
§ 580 杂环碱	13
§ 581 菁染料的一般结构	17
§ 582 半菁染料(Hémicyanines)	21
§ 583 份菁染料(Mérocyanines)	21
§ 584 氧醇染料(Oxonols)	22
§ 585 氮菁染料(Azocyanines)	22
§ 586 共振	22
§ 587 菁、氧醇和份菁结构的比较	24
§ 588 吸收带的计算	25
第三十四章 敏化染料制备过程中的中间体	32
§ 589 喹啉碱	32
§ 590 苯并噻唑	34
§ 591 甲基萘并噻唑	37
§ 592 甲基噻唑	40
§ 593 甲基噻唑啉	41

§ 594	甲基苯并噻唑	42
§ 595	甲基萘并噻唑	46
§ 596	甲基噻唑啉	48
§ 597	甲基苯并噁唑	48
§ 598	甲基萘并噁唑	51
§ 599	噁唑啉	55
§ 600	吲哚碱	55
转化碱类		56
§ 601	季铵盐	56
§ 602	苯并噻唑季盐	57
§ 603	萘并噻唑季盐	59
§ 604	噻唑季盐	60
§ 605	苯并噻唑季盐	61
§ 606	苯并噁唑季盐	61
§ 607	萘并噁唑季盐	62
§ 608	三甲基吲哚季盐	62
§ 609	苯并噻唑的甲硫化物	63
§ 610	2-碘喹啉	65
§ 611	喹啉的甲硫化物	66
§ 612	甲脒的衍生物	67
酮亚甲基杂环化合物		71
§ 613	酮亚甲基杂环化合物的结构	71
§ 614	海硫因类化合物的制备	76
§ 615	若丹宁的制备	77
缩合剂		79
§ 616	原甲酸乙酯	79
§ 617	原乙酸乙酯	80
§ 618	其它原酸酯	82
§ 619	对二甲胺基苯醛	83
第三十五章 一次甲基菁		84
§ 620	真菁(Cyanines vraies)	84

异菁.....	85
§ 621 喹啉异菁.....	85
§ 622 喹啉异菁的制备.....	86
§ 623 噻异菁.....	90
§ 624 2,1'-二乙基噻异菁.....	91
§ 625 苯并噻异菁.....	92
§ 626 噻唑异菁.....	94
§ 627 硒异菁.....	95
§ 628 噁异菁.....	95
假菁(ψ -菁).....	95
§ 629 喹啉假菁或 2,2'-菁.....	95
§ 630 苯并假菁.....	97
§ 631 吡啶并假菁.....	98
§ 632 喹啉红.....	99
§ 633 噻假菁.....	100
§ 634 苯并噻假菁.....	102
§ 635 噻唑假菁和噻唑啉假菁.....	103
§ 636 噻菁.....	104
硒菁、噁菁和吲哚菁.....	107
§ 637 硒菁.....	107
§ 638 噁菁.....	107
§ 639 吲哚菁.....	108
§ 639a 中位取代菁.....	109
§ 639b 菁铟黄.....	110

第三十六章 碳菁.....	111
§ 640 碳菁的特性.....	111
§ 641 喹啉碳菁.....	113
§ 642 链中不带取代基的噻碳菁.....	117
§ 643 链中不带取代基的苯并噻碳菁.....	120
§ 644 简单的硒碳菁.....	121
§ 645 简单的噁碳菁.....	122

§ 646	吡啶碳菁	123
§ 647	咪碳菁	125
§ 648	链中不带取代基的不对称性碳菁	126
§ 649	链中有取代基的对称性碳菁	129
§ 650	中位取代的对称性碳菁	133
§ 651	中位取代的对称性硒碳菁	136
§ 652	中位取代的对称性碲碳菁	137
§ 653	带有特殊的中位取代基的对称性碳菁	139
§ 653a	消季碳菁(Carbocyanines déquaternées)	144
§ 654	中位取代的不对称性碳菁	145
§ 655	由脒制备中位取代的不对称性碳菁	146
§ 656	利用酮基衍生物制备中位取代的不对称性碳菁	147
§ 657	利用硫酮制备中位取代的不对称性碳菁	149
§ 658	链中带有胍基取代基的碳菁	154
§ 659	由苯并噻嗪、周蔡并噻嗪和噻二唑衍生而得的碳菁	155
§ 660	由噻二唑衍生而得的碳菁	157
§ 661	酸性菁染料	157
§ 661a	含氟菁	158

第三十七章 半菁

频哪黄	159
§ 662 频哪黄的结构	159
§ 663 频哪黄的制备	160
§ 664 噻唑苯乙烯菁	163
§ 665 带有含氧杂环核的“苯乙烯基”衍生物	165
§ 666 苯乙烯乙烯菁	165
§ 667 双半菁(Hémicyanines doubles)	167
§ 667a 含各种核的苯乙烯菁	167
§ 667b 噻黄(Thioflavines)	170
份菁	171
§ 668 份菁的结构	171
§ 669 不含次甲基链的份菁	173

§ 669a 中性菁(Neurocyanines)	175
§ 670 二次甲基份菁。利用二苯基甲脒的合成方法	175
§ 671 二次甲基份菁。利用醛、酮和原酸酯的合成方法	180
§ 671a 二次甲基份菁的制备方法	185
§ 672 几种二次甲基份菁的敏化作用	188
§ 673 多次甲基份菁	189
§ 674 带有腈基的份菁	191
§ 675 复合份菁(若丹菁)	193
§ 676 几种若丹菁的敏化作用	198
§ 677 若丹碳菁(带有两根三次甲基链的复合份菁)	199
§ 677a 分枝的三核份菁	203
§ 677b 线性二份菁	204
§ 678 四核若丹菁	206
§ 679 二份菁(双份菁)	209
氧醇	210
§ 680 氧醇的结构和制法	210
§ 681 只带一个环式核的氧醇	212
与菁有关的敏化染料	212
§ 682 酮亚甲基半菁	212
§ 683 丙酮二羧酸的衍生物	214
§ 684 类胡萝卜素	215
§ 685 二氨基半菁	216
§ 686 氮菁	219
§ 687 由二嗪衍生的染料	220
§ 688 环铵碱的苯胺乙烯基和酮基衍生物	221
§ 688a 磷菁(Phosphinines)	224
与菁无关的敏化染料	225
§ 689 酞	225
§ 690 吡啶染料	227
§ 691 其它染料	228

第三十八章 借多碳菁对红外线敏化	231
------------------------	-----

红外光谱	231
§ 692 引言	231
§ 693 纪录方法	232
§ 694 直接照相法	233
§ 695 应用	234
2,4'-和 4,4'-碳菁	235
§ 696 二菁	235
§ 697 隐菁	238
§ 698 新菁	239
二碳菁	242
§ 699 引言	242
§ 700 几种主要的二碳菁染料	244
三碳菁	248
§ 701 引言	248
§ 702 三碳菁的制备	248
§ 703 几种主要的三碳菁	250
四碳菁 (或九族菁)	254
§ 704 引言	254
§ 705 几种主要的四碳菁	255
五碳菁	256
§ 706 五碳菁	256
§ 706a 链上不带烷氧基的四碳菁和五碳菁	258
§ 707 对红外线敏感的乳胶的稳定	259
 第三十九章 光学敏化和超敏化	260
敏化技术	260
§ 708 直接併入敏化法	260
§ 709 化学成熟前敏化	262
§ 710 浸浴敏化法	263
§ 711 以无机化合物进行光学敏化	264
§ 712 过敏化	265

光学敏化理论	267
§ 713 菁染料的聚集和吸收光谱	267
§ 714 菁染料在明胶上的聚集	269
§ 715 敏化染料在卤化银盐上的吸附	269
§ 716 第二类敏化	271
§ 717 染料分子的共面性对于其敏化能力的影响	272
§ 718 反敏化	275
§ 719 敏化剂的减敏作用	275
§ 720 敏化染料的内光电效应	276
§ 721 光学敏化历程	277
超敏化	278
§ 722 超敏化理论	278
§ 723 超敏化剂	280
§ 723a 由明胶衍生而得的超敏化剂	287
 第四十章 减敏	289
减敏现象	289
§ 724 引言	289
§ 725 作用方式	290
§ 726 减敏液	291
减敏剂的化学结构	294
§ 727 吖嗪	294
§ 728 优若定	295
§ 729 藏花红	296
§ 730 烷基非那索鎓	297
§ 731 阿朴藏花红	297
§ 732 异藏花红	297
§ 733 四嗪	298
§ 734 喹噁啉	298
§ 735 硝基衍生物	299
§ 736 偶氮染料	300

§ 737	蒽醌的衍生物	301
§ 738	二苯基甲烷和三苯基甲烷的衍生物	302
§ 739	碳菁	303
§ 740	苯乙烯衍生物	303
§ 741	苯乙烯乙烯基(或肉桂叉)衍生物	305
§ 742	苯并噻英鎗的苯乙烯衍生物	305
§ 743	呋喃乙烯基噻啉	306
§ 744	蒽醌次甲基衍生物	307
§ 745	缩苯胺	307
§ 746	氮菁	307
§ 747	三唑	309
§ 748	联吡啶基化合物	309
§ 749	单次甲基萘	309

附录：化学基础的复习 311

第四十一章 原子 313

§ 750	原子结构	313
§ 751	原子核	314
§ 752	同位素	316
§ 753	电子	318

第四十二章 化学现象的基本原理 321

§ 754	化学物质的符号	321
§ 755	原子量	322
§ 756	物质不灭定律	325
§ 757	惰性元素	326
§ 758	离子	330
§ 759	价	331
§ 760	单质的分类	335
§ 761	酸	336
§ 762	碱	339

§ 763	络合物	341
§ 764	盐	342
§ 765	化学反应	346
 第四十三章 有机化合物的结构和性质		349
§ 766	有机基团	349
§ 766a	共价键	351
§ 767	官能团	352
§ 768	环式化合物	356

第三十三章 敏化染料通论

§ 576 历史的回顾

照相乳胶本身只对光谱中的紫外线、紫光和蓝光等辐射敏感。为使它们对其它各种颜色——绿色、黄色、红色以及红外线——也能敏感，或如人们所说，为将照相乳胶正色化或全色化，必须往其中引入某些特殊的染料——敏化剂。

光学敏化现象是在 1873 年由伏格尔(Vogel)发现的，他当时所用的是一块由玫红酸染色的棉胶湿板。这一现象起初没有引起人们的注意，而随后则为倍凯勒(Becquerel)以及特别是瓦特豪斯(Waterhouse)先后证实。倍凯勒用的是叶绿素。瓦特豪斯则在伏格尔发现上述现象的两年之后就曾指出，如果将棉胶湿板浸入极稀的曙红溶液中，则前者将对绿光敏感。台来弗(Taillefer)和克来吞(Clayton)曾利用曙红对明胶溴化银乳胶进行光学敏化。他们在 1883 年就这一技术申请了专利，并且生产了第一批这种类型的商品干板，称为“等色干板”。

1884 年，伏格尔发现，蓝色染料喹啉蓝和红色染料喹啉红分别是对红光和对绿光的敏化剂。这两种染料的混合物称为“额阑林”(“azaline”)。

同年，艾得(Eder)发现，有一种与曙红属于同一类型的染料赤藓红，当它作为对绿光的敏化剂时，较之曙红尤有更大的优点。在很长的一个时期内，赤藓红曾经是唯一在工业生产中应用的光

学敏化剂。

此外，希格斯(Higgs)曾经建议利用加有亚硫酸氢盐的茜素蓝，而列曼(Lehmann)则建议利用尼格洛辛来记录红外线。为了这同一目的，艾得和伐伦塔(Valenta)还曾研究过许多种其它化合物，其中包括哥伦比亚绿和重氮黑 BHN，它们在今天都只具有历史的价值了。

利用喹啉蓝作为光学敏化剂是一件具有极大意义的事情，这倒并不是由于喹啉蓝本身具有什么特殊的性质——它的性质是很平凡的，而是因为这种染料乃是一类极其重要的染料中的第一个成员，这类染料中的绝大多数都具有很好的敏化本领。因此，对于这一类染料的研究在照相化学中占有一个特别重要的地位。

格里维·威廉士(Greville Williams)在1856年使苛性钠作用于一种不纯的勒皮啉(由喹啉衍生而得的有机碱)的戊基碘盐，从而获得了喹啉蓝。米台(Miethe)和特劳贝(Traube)制备了一种与此相近的化合物——乙基红，它是一种异菁，对绿光敏化。1904年，柯尼希(König)合成了一系列异菁型化合物：松色素、频哪绿和原色母T。这些染料是由赫克斯特的“Meister Lucius & Brüning”公司生产的，它们都是对绿光敏化的敏化剂。

1905年，柯尼希的学生霍莫尔卡(Homolka)取得了另一个重要的进展：他制得一种新的、对红光敏化的菁类染料——频哪青，后者是碳菁族染料中的第一个代表。频哪青曾经在20年内一直是生产全色性乳胶的唯一手段。能够与这种染料相媲美的，只有赫克斯特的二菁，它是对红外线敏化的。

菁类染料的结构曾经在一个很长的时期内作为许多学者讨论的课题。霍格威夫(Hoogewerf)和范道普(Van Dorp)、考夫曼(Kaufmann)和封得瓦尔(Vonderwahl)以及柯尼希等都曾企图将这一问题澄清。然而，一直到第一次世界大战以后，才由英国的密尔士(Mills)和波普(Pope)解决了这个问题。

从那时起，人们合成了愈来愈多的各种菁类染料：异菁，假

菁，碳菁，多碳菁和吩菁等。这些化合物的分子内可以含有硫、硒、氧或者吡啶基，它们都具有显著的敏化本领，不降低乳胶的总敏度，同时不引起灰雾。

这些新型染料的生产渊源于密尔士在 1921 年进行的研究。他当时由噻唑碱（核中含有一个硫原子）合成了菁染料，而噻唑碱则是在 1880 年就被霍夫曼所利用了的。从 1928 年起，噻唑染料、硒唑染料以及噁唑染料等才在工业中获得了广泛的应用，并且从而使市场上出现了高敏度的、真正是正色性和全色性的乳胶。

在这以前，人们采用的是下列几种敏化染料：阿但姆士 (Adams) 和哈勒 (Haller) 的对红外线敏化的隐菁 (1918)，它取代了二菁；柯尼希的对绿光敏化的频哪黄 (1919)；吕米叶和巴比叶 (Babier) 的对绿光和红光敏化的多色素 (pantochrome) (1920)；米斯和迦太孔斯特 (Gatekunst) 的对远红光敏化的萘菁 (naphacyanol) (1922) 以及特别是克拉凯 (T. Clarke) 的对红外线敏化的新菁 (néocyanine) (1925)。

从 1930 年起，人们以一根很长的链将两个核连接在一起，即合成了多碳菁染料，结果就将红外区的敏感限 (limite de sensibilité) 推得更远。在这类染料中，最著名的乃是布洛克 (Brooker) 的客菁 (xénocyanine)。关于这类染料，以后我们还会有机会更详细地讨论。

到 1933—1934 年，英国的坎得尔和美国的布洛可分别独立地发现了份菁的敏化作用。这一类令人感兴趣的化合物对于彩色照相乳胶的光学敏化具有极大的意义。

在以下各章中，我们将研究各种敏化染料。但是，在这以前，我们想先就一般的染料、染料的颜色与其结构的关系以及各种杂环碱进行一些简单的讨论。关于这些问题的知识，对于了解菁染料的化学乃是必不可少的。

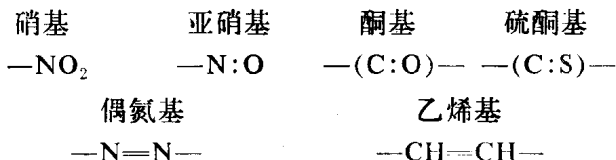
最后，应当指出，菁染料在光照下会很快地褪色。因此，除

吲哚菁(indocyanines)以外, 它们一般不能用于染色, 虽然它们的着色本领都很强。此外, 这类染料往往还具有杀菌作用。

染料的结构与颜色

§ 577 发色团

有许多环式的无色化合物, 只要将其中的氢原子置换成某些基团, 就会显示颜色。这种在无色分子中引起颜色的基团称为发色团, 其中主要有:



从物理的角度看来, 发色团使吸收带从紫外区移向紫光区以及波长更长的区域。如果发色团的作用很弱, 以致不能立即被发现, 则必须将这种发色团重复几次, 才能使颜色显现。最先出现的颜色是黄色(紫光区的吸收), 然后是橙色(蓝光区的吸收)、红色(青光区的吸收)、品红色(绿光区的吸收)、紫色(绿黄光区的吸收)、蓝色(橙光区的吸收)以及绿色(红光区和紫光区的吸收)。在一般情况下, 吸收带的结构是复杂的, 它由许多个不规则的带组成。

例如, 乙基苯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 是无色的。带有发色团 $-\text{CO}-$ 的乙酰苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ 是淡黄色的。如果往其中再引入第二个 $-\text{CO}-$ 基, 则得黄色的甲基·苯基二甲酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOCCH}_3$ 。引入第三个 $-\text{CO}-$ 基后, 可得橙色的甲基·苯基三甲酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOCOCCH}_3$ 。

苯乙烯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ 是无色的。二苯基己三烯 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 则是浅黄色的, 因为其中