

摄影加工化学

〔美〕梅 森 著

何永庆
米砚祥

凌晓君
张际顺

译

王慧敏
黄明智

校

中国电影出版社

63243

TB812
48

摄影加工化学

[美] 梅 森 著

何永庆 凌晓君 译
米彦祥 张际顺
王慧敏 黄明智 校



S0472536



中国电影出版社

1982 北京

摄影加工化学

〔美〕 梅 森 著

何永庆 凌晚君 译

米彦祥 张际顺

王慧敏 黄明智 校

*

中 国 电 影 出 版 社 出 版

北京印刷一厂印刷 新华书店发行

*

开本：850×1168毫米^{1/32} 印张：15^{3/4}

字数：370,000

1982年12月第1版北京第1次印刷 印数：1—6,700册

统一书号：15061·183 定价：2.30 元

PHOTOGRAPHIC PROCESSING CHEMISTRY

By L. F. A. MASON

THE FOCAL PRESS, LONDON & NEW YORK

本书根据英国焦点出版社 1975 年第二版译出

内 容 说 明

本书为美国 L.F.A. 梅森所著，初版于 1966 年问世，经修订后于 1974 年再版。

全书共分十章，前五章介绍黑白显影；六、七两章分别论述定影、稳定、水洗、干燥及其它过程；最后三章讨论彩色冲洗加工过程。内容全面系统，原理阐释清楚，理论性强，并反映了较多的新成就和新观点，收集的文献广泛而且较新。这是目前有关感光材料冲洗加工方面水平较高的和相当成功的一部著作。

本书适合于有一定化学基础的从事感光材料的科研、生产、冲洗加工的专业人员、照相洗印专业人员以及与本专业有关的科研人员和大专院校师生深入学习和参考之用。

01213/19

再版序言

本书的再版为作者提供了修订的机会。大量的修订可见于第四章中论述显影作用机理的一节，第五章中论述X光和图表艺术加工的一节，第七章中论述漂白-定影液的一节和第九章中论述彩色底片和相纸的冲洗加工的一节。在其余章节中，也作了许多较小的订正，并补充了直到1974年1月为止的参考文献。

作者希望本书经过修订补充后，将继续作为摄影加工化学的主要参考书之一而对读者有所裨益。

L. F. A. 梅森

1974年

序 言

摄影化学是一门应用科学，它包括化学、物理学和工程学的许多分科，所以对这三种学科常常是分门别类地进行探讨，但绝对的区分是不可能的。

为方便起见，普通银盐感光材料的化学又分为制造阶段的化学和加工阶段的化学。本书内容所涉及的是这种材料加工阶段的化学，不过除一整套黑白材料外，还包括彩色材料在内。因此，它不包括感光材料的制造或摄影物理学和工程学的任何方面，除了在为了解其中所包含的化学内容而确属必要之处，才有所例外。对非银盐成象法则不加考虑。

前五章论述黑白感光材料的显影，对显影作用的机理和显影剂的化学既作了理论性的探索，也讨论了实用的配方。第六、七两章专述显影以外的加工阶段，包括冲洗和干燥。最后三章是关于彩色冲洗，充分讨论了对彩色显影反应机理的一些新见解，列举了以常规彩色显影反应为基础的各种类型彩色材料的典型加工程序，并考察了几种在工业上尚未完全推行的最新加工方法。

本书主要是供专攻化学而有志于深入钻研摄影加工化学的大学毕业和需要阅读有关本专业的最新参考书的摄影洗印专业人员使用的，因此，假定读者对化学知识具有理学士的水平，并对物理学和感光测定学具备基础知识。对于希望参考原文书刊的读者，书中提供了一系列参考文献。

L. F. A. 梅森

1966 年

目 录

再版序言.....	(1)
序 言.....	(2)

第一章 显影液概论	(1)
§ 1 显影的意义	(1)
§ 2 显影液的一般组成	(3)
§ 3 显影剂	(4)
§ 4 碱或促进剂	(26)
§ 5 保护剂	(32)
§ 6 抑制剂	(35)
§ 7 有机防灰雾剂	(38)
§ 8 显影促进剂	(40)
§ 9 湿润剂	(44)

第二章 显影液：化学药品和水的纯度	(48)
§ 1 纯度级	(48)
§ 2 英国标准规格	(49)
§ 3 水质	(54)
§ 4 多价螯合剂	(57)

第三章 照相显影液：显影剂化学	(68)
§ 1 显影剂的氧化	(68)
§ 2 对苯二酚	(70)
§ 3 米吐尔	(84)
§ 4 菲尼酮	(90)

第四章	照相显影液：显影机理	(105)
§ 1	显影热力学	(105)
§ 2	显影机理	(107)
§ 3	银象	(130)
§ 4	显影动力学	(134)
§ 5	显影液各种可变因素的实际影响	(141)
§ 6	灰雾	(149)
§ 7	潜影加强	(152)
第五章	照相显影液：实际考虑和配方	(163)
§ 1	影象特性	(163)
§ 2	菲尼酮与米吐尔的比较	(165)
§ 3	补充和补充液	(169)
§ 4	配好的化学药品	(172)
§ 5	常规显影液	(176)
§ 6	特殊工艺方法和加工过程用的显影液	(194)
第六章	定影和稳定	(234)
§ 1	定影	(234)
§ 2	稳定	(250)
第七章	水洗、干燥及其它加工阶段	(257)
§ 1	中间加工阶段	(257)
§ 2	最后水洗	(258)
§ 3	干燥	(266)
§ 4	坚膜液	(270)
§ 5	银漂液	(271)
§ 6	减薄	(278)
§ 7	加厚	(281)
§ 8	调色	(284)
第八章	彩色加工：彩色显影反应	(289)

§ 1 现代彩色加工法	(289)
§ 2 彩色显影	(292)
§ 3 彩色显影剂	(294)
§ 4 成色剂	(306)
§ 5 偶合反应	(314)
§ 6 感光测定的考究	(323)
§ 7 彩色显影液中的黑白显影剂	(325)
 第九章 彩色加工：以常规彩色显影反应为基础的彩色加工法	(330)
§ 1 彩色反转加工法	(330)
§ 2 彩色底片材料	(342)
§ 3 印制材料	(350)
§ 4 工业加工法和加工控制	(352)
 第十章 彩色加工：以非常规彩色显影反应为基础的彩色加工法	(355)
§ 1 以改良的彩色显影反应为基础的彩色加工法	(355)
§ 2 以染料破坏为基础的彩色加工法	(365)
 附录 I	(374)
附录 II	(379)
标题索引	(383)

第一章 显影液概论

§ 1 显影的意义

本书讨论的照相乳剂主要是由卤化银的分散微晶体(单独的氯化银、溴化银,或相互混合,通常还加一些碘化银)悬浮于渗水性的明胶中而制成。显影就是将已曝光的或用其它方法产生潜影的卤化银晶体中的银离子转变为金属银的化学还原作用。因此,还原物质(即显影液)必须具有选择性,仅仅使那些含有潜影的晶体还原。而实际上,已曝光晶体和未曝光晶体的还原作用是同时发生的,绝对完满的选择性是达不到的。因此,必须选择这样的条件,使已曝光晶体的还原速度比未曝光晶体快得多。

关于潜影的性质留待后面详细讨论,这里所要说明的只是,它本质上是金属银的微斑。微斑存在于晶体表面或接近其表面处(表面潜影),或者存在于晶体内部(内部潜影)。在显影条件下,已曝光晶体中的银斑对于银离子还原成金属银起着明显的催化作用,而没有潜影银斑的晶体的还原作用却未受到催化,因此还原得很慢。这样,就可以将显影视为一个放大的过程,组成潜影的银微斑用来诱导大量银的还原。实际的放大因数约为 10^7 。

还原剂(即显影剂)总是配成溶液使用的,因此已曝光颗粒的显影是一种多相催化反应,其中催化剂是固相,还原作用发生在催化剂表面,结果导致金属银沉积在潜影微斑上,从而使银斑不断地扩大。

由于还原作用优先地发生在潜影中心,所以有待还原的银离子的真正来源是无关紧要的。根据银离子的来源,可以把显影分

为两种不同的类型：即物理显影和化学显影，应当把这两种类型的显影看成是两种极端的情况，对大多数实用显影液体系来说，这两种显影几乎都是同时发生的。

物理显影

在这种类型的显影中，潜影微斑上有待还原的银离子来源于显影液。此显影液含有一种还原剂(显影剂)和几种控制 pH 使之达到合适值的缓冲成份。银离子的来源必须是一种可溶性的络合离子，这样游离银离子的浓度才可以低到足以防止银从溶液中自发性还原，而又高到足以使潜影微斑上能够进行催化还原作用。为了获得这种最典型的物理显影，必须采用一种定影后的显影方法，就是在曝光后、显影前，将乳剂层中的全部卤化银溶解，只在明胶层中留下潜影微斑。因此，在随后的显影过程中所有沉积在这些微斑上的银，都来源于显影液。虽然在这一过程中利用了内部和表面潜影微斑，但需要比正常曝光量大 5—10 倍的曝光量。在定影前的物理显影中，因显影前卤化银未被除掉，所以显影过程较快，感光度损失较少，但伴随物理显影的同时，也发生某些化学显影。

化学显影

在最典型的化学显影中，潜影微斑上有待还原的银离子只能来源于含有此种微斑的卤化银晶体。由于这也是固相，所以反应只能发生在潜影微斑与卤化银边界处的晶体表面上，也就是围绕着微斑的周界发生反应。在普通类型的显影液中，仅在一定程度上发生物理显影，而边界处金属银的还原却非常迅速，以致使已形成的银从潜影微斑的位置上象细丝一样散布开来。因此，经有效化学显影充分显出的影象尤如一团细银丝，不再保留原始卤化银的结构，即使有，也很少。在理论上，这样一种化学显影液只要是一种溶于液体中的合适的还原剂，把它缓冲到最佳 pH 值即

可，但实际上还需加入其它化合物，如亚硫酸盐和溴化物，而这些化合物对卤化银具有少量的溶解作用，增加溶液中银的浓度，从而促进一些物理显影的作用。

§ 2 显影液的一般组成

显影液中最重要成份当然是还原剂，为了避免与洗印加工中另一种操作——即漂去部分银影以减少影象光学密度的“减薄”相混淆，因此常被称作显影剂^①。如前所述，只有能区分已曝光和未曝光卤化银的化学还原剂，才适合作为显影剂。符合这个标准以及其它几项实用标准的化合物为数很少，大约仅有十种左右的药品，通用于今日的黑白摄影中。通常采取两种显影剂混合使用，以获得优于一种显影剂单独使用的效果。

显影剂的活性受溶液 pH 的影响很大，现今通用的显影剂多在碱性溶液中使用。每种显影剂都有其最佳的 pH 范围。为了保持活力和性能的稳定，尽管溶液中的各种反应都有改变 pH 值的倾向，但在其使用期间内，以不让溶液的 pH 有显著的变化为要。因此，碱（有时称作“促进剂”）是极为重要的，它应经常保持高度的缓冲力。

在碱性介质中，显影剂很易被空气氧化，故在显影液中通常都要加入一些物质以抗氧化（即所谓“保护剂”）。为此，常常使用亚硫酸盐。除亚硫酸盐外，有时还加入一些其它抗氧化剂，如羟胺及抗坏血酸。亚硫酸盐所起的作用要比单独抗氧化剂复杂得多，这将在后面的章节中讨论。

在按上述方法配制的显影液中（即显影剂在碱性溶液中），未曝光晶体的化学还原速度和已曝光晶体的相比较，前者仍然太高。由未曝光晶体显影形成的银称为“灰雾”，在显影液中加入可溶性

① 因 reduction 一词既可译作“还原”，也可译作“减薄”。——译注

溴化物可使这种灰雾大大降低。加入溴化物，对已曝光和未曝光的晶体都有抑制作用，不过对后者的作用更大，因此溴化物通常被称为显影“抑制剂”。

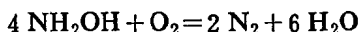
溴离子的抑制作用可用少量的其它一些有机化合物，叫做“防灰雾剂”、“灰雾抑制剂”、“稳定剂”或“有机抑制剂”来加以补充。在这方面，苯并三唑是常用的。

在含有上述基本成份的显影液中，还可加入不少其它附加物。这在以后涉及到它们所起的具体作用时再分别讨论。下面几节将详细讨论显影液的基本组成。

§ 3 显影剂

以上概述是就有机显影剂而言，现今通用的所有显影剂都属于这一类。然而，过去人们对无机显影剂曾表现出极大的兴趣。无机显影剂有两种类型——能够形成变价态离子的金属还原剂和非金属无机还原剂。由于金属离子显影液在使用上有颇为独特的情况和最近人们又重新对它发生兴趣，后面将另辟章节加以讨论。

非金属无机显影剂只是在学术研究上引起人们的兴趣。在要求氧化产物完全无活性的研究工作中，有时用羟胺作显影剂，因为它在碱性条件下是弱显影剂，它的氧化产物是氮和水：



肼的性能与羟胺相似，但它是比羟胺更弱的显影剂。过氧化氢在很强的碱性溶液中起弱显影剂的作用，但是在显影银的过程中要大量自发分解。曾被称为显影剂的其它无机非金属物质有亚硫酸钠、次硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和次硫酸甲醛钠 $\text{NaHSO}_2\text{HCHO}$ ，但是所有这些物质所具有的显影性能都很差，对它们不需要作进一步的考虑。

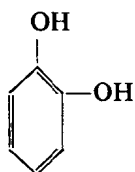
最重要的和最大的一族显影剂是有机化合物，其中大多数为芳香族化合物，但也有不少例外。由于此类显影剂中有大量的化

合物(现在使用的所有重要显影剂都包括在其中), 曾经进行过一些尝试, 试图为显影剂的基本分子结构制定经验法则。最成功的是由安德列森(Andresen)和卢米叶(Lumière)分别提出的, 而由肯德尔(Kendall)提出的简单法则兼收并蓄并加以扩充。这个法则阐明, 凡满足基本式: $\alpha-(C=C)_n-\alpha'$ 的化合物, 都是显影剂。式中, n 为零或任意整数, α 和 α' 为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}_1$ $-\text{NR}_1\text{R}_2$ 基团。

这个法则最近又经佩尔兹(Pelz)⁴修改为:

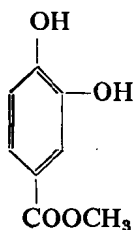
$\alpha-(A=B)_n-\alpha'$ 。式中 A 为碳原子, 而 B 或为碳原子, 或为氮原子。后面将会看到, 这一修正使得某些新近介绍的显影剂也能符合于此法则。虽然这种经验式在从化合物中选择新的显影剂方面曾有过一定的用途, 但现今其主要用途是作为这一大族有机显影剂的分类基础。运用这些法则来探索新的显影剂目前只有学术研究上的意义, 因为现在人们对于显影剂所需具备的物化特性已经深有了解。在下一节中将采用这一分类法列举一些具有显影性能的重要化合物及其首次作为显影剂的日期和使用者。最近坦尼(Tani)以量子化学的观点⁴⁴检验了这些法则。

(a) $\text{HO}-(\text{C}=\text{C})_n-\text{OH}$ 型 $n=0$ 是过氧化氢, 这个特例前面已经提到。化合物中 $n=1$ 的, 有以下几种已经使用:

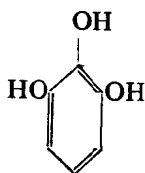


儿茶酚(邻苯二酚)

埃德和托特
(Eder and Toth),
1880

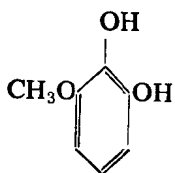


焦儿茶酯
(1,2-二羟基甲苯酸酯) 门特(Menter), 1908



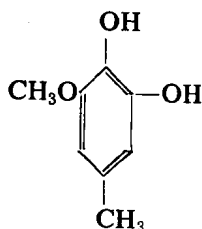
焦栲酚, 贝路
(邻苯三酚)

阿邱(Archer), 1850
雷诺乌和里比克
(Regnault and Liebig), 1851



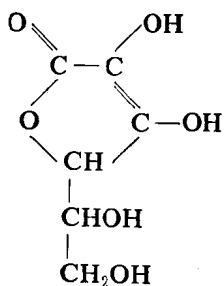
焦栲酚-单甲基醚
(邻苯三酚单甲醚)

舒特斯(Schaltes), 1937

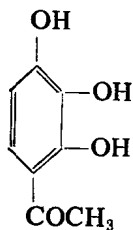


甲基焦栲酚-单甲基醚
(甲基邻苯三酚单甲醚)

舒特斯(Schaltes), 1937



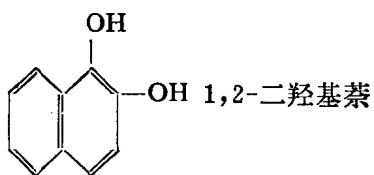
抗坏血酸, 维生素C 奥勒(Öhle), 1932



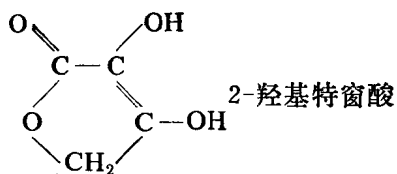
栲乙酰苯

4-乙酰邻苯三酚

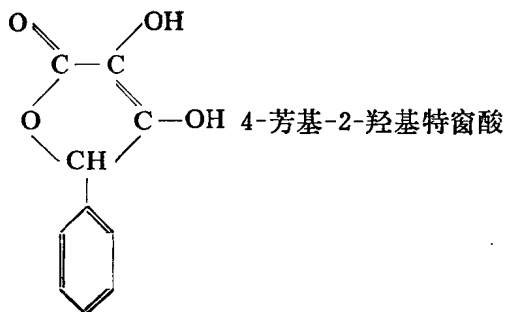
卢米叶和塞耶威茨
(Lumière and Seyewetz), 1897



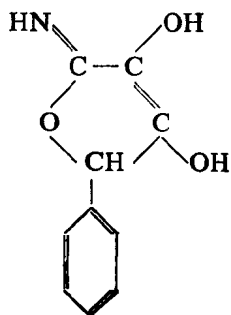
安德列森和路易波尔德
(Andresen and Leu-
pold), 1930



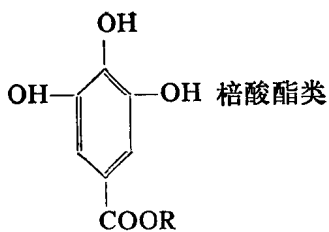
莫利和扎夫(Maurer
and Zapf), 1935



莫尔和爱克斯福特
(Muhr and Axford),
1955⁶



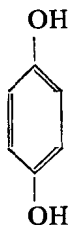
莫尔和爱克斯福特,
(Muhr and Axford)
1955⁶



门特(Menter), 1908

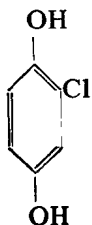
($R = CH_3$ 或 C_2H_5)

下列化合物中 $n=2$, 含有现今通用的最重要的显影剂之一——对苯二酚。



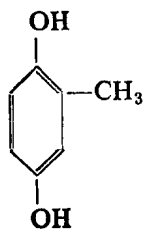
对苯二酚

阿布尼(Abney), 1880



氯代对苯二酚
[阿杜罗(Adurol)]

浩夫(Hauff), 1897



甲基对苯二酚

卢米叶和塞耶威茨,
(Lumière and Sey-
ewetz) 1914