

摄影学理论

(第四分册)

凱納斯·米斯主編

中国电影出版社

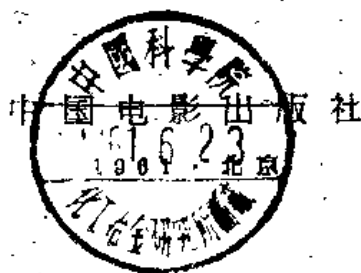
48.5
203
=4

摄影学理论

(第四分册)

〔美国〕凯纳斯·米斯 主编

刘海生 译



C. R. KENNETH MEES

THE THEORY OF THE
PHOTOGRAPHIC PROCESS

本書根据美国麦美倫圖書公司1954年版第一次印刷本譯中

攝影學理論

(第四分冊)

(美國) 凱納斯·米斯 主編

劉海生 譯

中國電影出版社出版

(北京西單合泰寺12號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第089號

北京外文印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行 全國新華書店經售

開本 890×1168 公厘 $\frac{1}{32}$ 印張 $8\frac{3}{4}$ 插頁1 字數: 186,000

1961年5月第1版

1961年5月北京第1次印刷

統一書號: 15061·87 印數: 1—3,500冊

定價: 1.35元

目 次

第十三章	显影作用的历程.....	(1)
第十四章	显影物及其反应.....	(32)
第十五章	显影作用的动力学.....	(125)
第十六章	显影液的电化学.....	(194)
第十七章	定影及水洗.....	(215)
第十八章	减薄、加厚及调色.....	(244)

20555/19

第十三章 显影作用的历程

照相过程是以下述事实为基础的，即显影液将银离子还原成金属银的过程，在已曝光的卤化银颗粒上要比在未曝光的颗粒上进行得快。光在颗粒内所引起的使颗粒可以被显影的那种变化，在第四章中已经讨论了。本章讨论已曝光颗粒开始还原以及这种还原一经开始以后就不断继续下去的历程。

有两种基本方法可用以获得银象。实践中惯用的一种称为化学显影或直接显影。将已曝光的感光材料置于适当的还原液中，就因卤化银颗粒的还原而产生银象。最简单的显影液含有一种显影物（属于第十四章中所讨论的各种类之一的一种还原剂）及一种用来造成适当 pH 值的缓冲剂。在实践中，显影液一般也都含有例如亚硫酸钠一类的物质（第十四章及第十五章）。第二种方法称为物理显影。物理显影剂的特色是它含有一种还原剂，例如显影液中常用的苯环化合物，并且还含有用作自由银离子来源的一种可溶性的银盐，以及将 pH 值和溶液中银离子的浓度调整至适当数值的其他附加物。为了后一目的，可用与银离子形成可溶性的络离子的物质，如亚硫酸盐。这些溶液将银沉积在由光在卤化银中所造成的核上，但对银的自发沉淀来说，它们却比较稳定。物理显影最单纯的形式是一个先期定影的过程。卤化银盐是在曝光以后及显影以前从感光层中被溶解出来的，潜影则留在凝胶层内。因此借以形成银象的银，完全来自显影液本身，而并非取自卤化银颗粒。在称为后期定影物理显影的另一种形式中，是将已曝光的感光层浸入显影液内，而不是将卤化银溶解出来。在这种形式中，卤化银可以将银供给显影出的影象，而这种过程实际上很可能是化学显影与物理显影的混合。

在普通的显影实践中，这两种类型的显影作用可能同时发生，因为显影液中含有对于卤化银具有一些溶解作用的物质。勒芙兰特(R. P. Loveland)①用显微照相研究含有亚硫酸盐及硫代氰酸盐的显影液(柯达Dk20)

① 私人通讯。

的作用时，获得了明显的証据，証明物理显影与化学显影之間有竞争；夫雷尔¹（Frieser）研究对苯二胺显影剂时，也获得了相似的証据。柯斯脱²（Kuster）所作电子显微镜的观察，揭示出后期定影物理显影与化学显影中某些含有亚硫酸盐的稀显影液所造成的銀的形状是很明显地相似的。銀的还原也許是由于化学显影作用而开始，但在以后的各阶段中，发生了相当程度的物理显影作用。

在化学显影作用中，被还原的銀量决定于至少含有一个潜影中心的卤化銀顆粒的数目和大小；而在先期定影物理显影作用中，沉积的銀量主要决定于潜影中心的数目。艾倫斯和埃格脱^{3a}以及艾倫斯^{3b}个人从研究具有已知質点大小与浓度的銀和金的溶胶着手，說明用对苯二胺物理显影剂所显影出来的銀量与質点的大小无关，但与它們的数目成正比。但是这一法則只在某种限度內有效。当核的集中程度高的时候，銀的生长速度就不如与核的数目成正比时那样快；当質点的大小超过 10^{-15} 克时，虽然生长过程的绝对速度繼續增长，但其相对速度却会降低。这两种与上述法則背馳的現象，可以認為是显影液局部耗尽的結果。

在先期定影的显影作用中，溶剂及其消除卤化銀的方法是很重要的。潜影的极其細微的銀質点，由于它們很小，所以活性极大，很容易被含有空气的定影液氧化和溶解。过久地用酸性硫代硫酸盐溶液来处理，将消除一切潜影的跡迹，这是我們根据銀在这类溶液⁴中的可溶性所能意料到的。碱性的海波溶液，特别是当用氮排出其中空气以后，是卤化銀的一种有效的溶剂，虽然用它处理过久也会損害潜影。对潜影損害最小的也許就是亚硫酸鈉；但是当乳剂含有很多碘化物时就不能用它。

布洛克⁵（Bullock）測量出为物理显影作用产生影象所需的曝光量，并和化学显影作用所需的曝光量作了比較。他发现后期定影物理显影作用所需的曝光量，比用乙二酸亚鉄的化学显影作用所需的曝光量大2.5至7.7倍，視物理显影剂的成份而定；先期定影物理显影所需的曝光量則为5至10倍。这些因數是用微粒乳剂（慢速幻灯片）測定的。有理由可以相信，用速度較快的乳剂时这种因數还要高得多，但如果将显影時間延长到超过产生影象所需要的最短時間，就会因为有大量灰霧的淀積而使問題复杂化。康凡尔特⁶（Kornfeld）发现在不加搅动的碱性海波定影液中，胶片的位置会影响能为以后的物理显影作用所获得的胶片感光速度以及特性曲綫的形状。在最有利的情況下，物理显影所需要的曝光量大約为化学显影的三倍。杰姆斯（James）、范斯洛夫（Vanselow）与魁克⁷（Quirk）发现：如果用氮⁸猛烈搅动定影液，就沒有这种位置效应，他們使用正片时

发现，如果将潜影用金溶液或汞蒸气加厚，那么在物理显影作用（先期定影）下所获得的感光速度几乎与化学显影作用下的感光速度相等。

电子显微镜下摄得的照片说明后期定影物理显影作用与先期定影物理显影作用所产生的影象之间在结构上有一种特征性的差别。柯斯脱^①发现，后期定影物理显影作用所形成的银是以颗粒表面生长成粗糙的丝状，其长能达数微米，宽约0.1微米。他使用的是一种米吐尔-硝酸银显影剂，其中不含卤化银的溶剂。图191是魁克与汉密尔顿^②（Hamilton）重复柯斯脱的研究工作时获得的弯曲细丝状结构。他们也观察到一些几乎呈球形的质点，但是主要的却是细丝状结构。柯斯脱用含硫酸钠的极稀的化学显影液获得了与此类似的粗糙的丝，液中的亚硫酸钠可能对于卤化银起了相当的溶解作用。借先期定影物理显影作用所得的银沉积，可能结成似绒毛的块状物，这种绒毛状物显然系由极细的银质点组成的（图192，显影剂与图191中所用者相同），或者结成形状大致良好的六角形的银晶体^③（图193）。在借后期定影与先期定影物理显影作用显影所得的银之间之所以有差别，可能只是因为自由银核对于银的结晶的定向影响不同于嵌在卤化银内部的银核的定向影响。

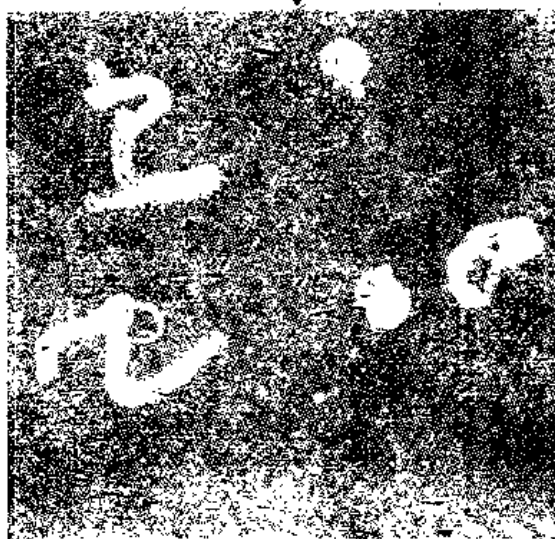


图191 后期定影物理显影作用所形成的银。
在 11° 角下的金显影表示颗粒的厚度。

① 魁克与汉密尔顿，私人通讯。

② 晓恩与杰姆斯，私人通讯。

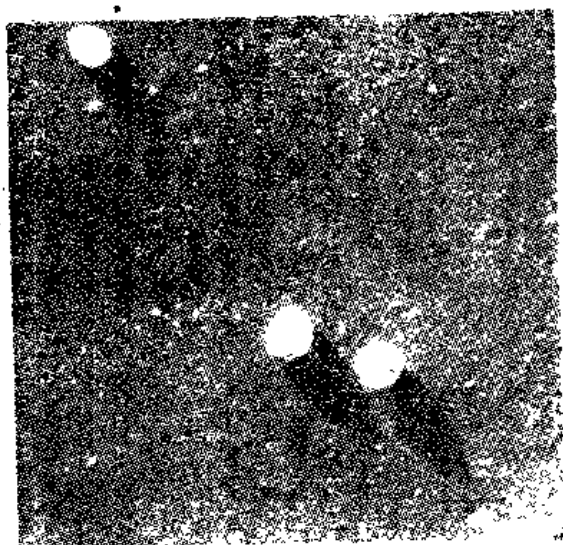


图192 先期定影物理显影作用所形成的银。
金遮影角度 11° 。

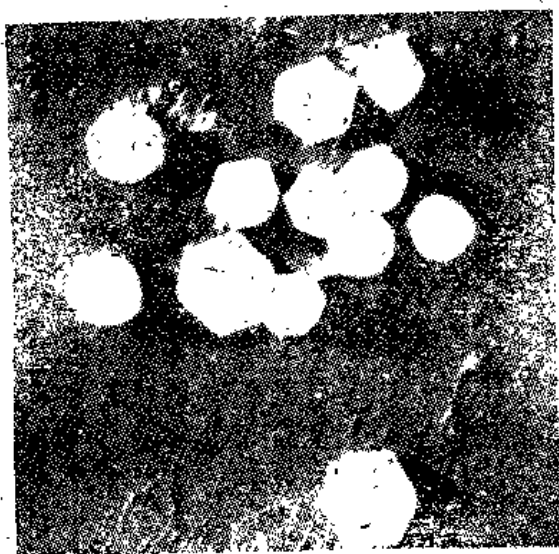


图193 缓慢的先期定影物理显影作用所形成的银。金遮影角度 20° 。

化学显影作用所获得的银的形状，可能大致相当于原来的卤化银颗粒，也可能完全不像原来的颗粒。勃茨兰特^①用光学显微镜对于显影银的形状如何决定于显影剂的成份及乳剂颗粒的碘化物成份等问题进行了一系列的研究。他发现：将不含碘化物的溴化银颗粒涂布成单层颗粒的薄层，在含有0.025M 对苯二酚、0.5M 碳酸钠、0.02M 亚硫酸钠和0.01M 溴化钠的显影液中显影，所产生的银粒保持着原来溴化银的形状，唯大小稍为扩大。在普通涂层中显影所得的颗粒在形状上比较更不规则些。若将亚硫酸钠含量增加到0.6M，就会使显影出的溴化银颗粒带有破碎的边缘。如果用米吐尔代替对苯二酚，显影出的颗粒的形状就有相当的畸变。

含有少量碘化物的溴化银颗粒的属性不同。如果用亚硫酸盐含量最低的对苯二酚溶液显影，则它们稍有变形，并且有些溴化银颗粒上有很小的突出的部分。碘化物的含量较大时，突出的部分的数目也增加。在高活性的溶液内的米吐尔，甚至在沒有碘化物时也会使银粒产生突出的部分。显影液促使形成突出的部分的倾向，似乎可与银粒结成团状的倾向联系起来。用亚硫酸盐含量很小的对苯二酚显影液时，不含碘化物的溴化银乳剂中产生团状物的倾向很小，在碘化物含量最低的乳剂中形成少量团状物；在碘化物含量最高的乳剂中形成的团状物较多。高活性的米吐尔显影剂甚至在不含碘化物的乳剂内，也会形成团状物。显然，正在显影中的颗粒上的银的突出部分插入邻近的一个颗粒的格子内，可以促使后者显影。

霍尔(Hall)与晓恩^②(Schoen)及馮阿尔登内^③(Von Ardenne)用鑑別率較高的电子显微镜来揭示一般在光学显微镜下所不能看到的银象的特点。在已显影的银粒的边缘上常有細微的絲狀結構。完全显影了的颗粒的中心部分，一般并不呈现絲狀結構，但是这些中心部分可能是由一团細絲組成，連电子显微镜也不能够鑑別。从乳剂内取出颗粒，在显微镜的載片上显影，一般在电子显微镜下显示比較明显的絲狀結構，好像一团海藻(图194)。图195示微小的乳剂颗粒在显影中的各个进展阶段，其細絲突出在原来颗粒的界限以外很远。最初出现几根細絲，随着显影的繼續，其数目及长度逐渐增加，直至最后溴化银颗粒就为絲狀銀粒所代替。极微小的颗粒显影时，例如李普門乳剂中的颗粒，每一个别的颗粒似乎都变成了一根細銀絲(图196)。柯斯脫^④在研究平均大小为1.6、0.8、0.15及0.025 微米的颗粒的显影时，也曾观察到类似的现象。較大的卤化銀颗粒显影后所形成的銀粒，其所占地位約与原来的卤化銀颗粒大小相同，而較

① 私人通訊。

小的卤化银颗粒显影后所形成的银粒，则要比原来卤化银为大的面积。由米吐尔-对苯二酚、氯代对苯二酚、阿米多、对羟基苯基代甘氨酸、连苯三酚、邻苯二酚、及乙二酸亚铁等所显影出的各个颗粒，几乎不能加以分辨。

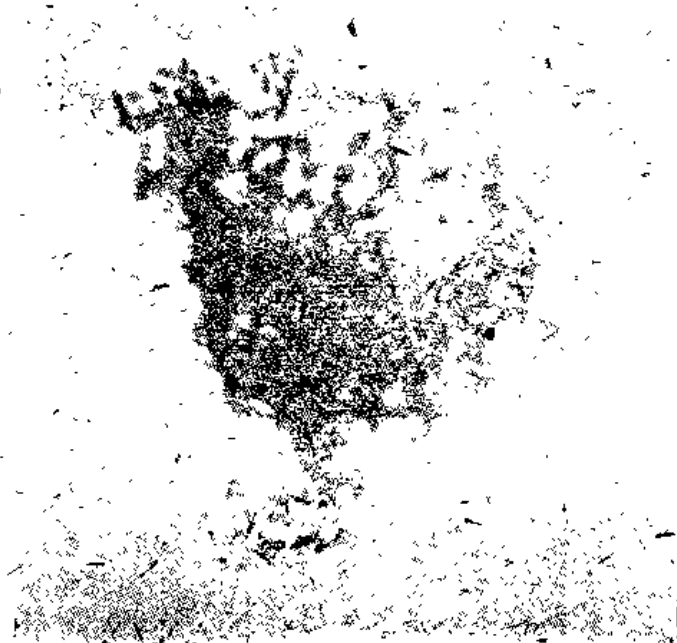


图194 用阿米多显影所产生的银粒（放大40,000倍）。

霍奇孙¹⁰ (Hodgson) 与斯凡特堡¹¹ (Svedberg) 的早期工作表明：已曝光颗粒的化学显影作用开始于颗粒表面上，假设相当于潜影中心的几个分立的点上，并且从这几个点发展，直至最后整个颗粒完全被还原为止。勒美兰特和拉宾诺维区 (Rabinovitch) 及其同事们¹² 发现：显影作用在一个个别颗粒上的开始与进展的方式，决定了乳剂的制造法和显影剂的成份。拉宾诺维区将显影作用分为五种类型：

(1) 规则的显影作用，常从溴化银晶体的一个边缘开始，迅速地扩展至整个表面形成一大体上是圆形的区域，颗粒的形状只有极小的变动。

(2) 不规则的显影作用，在许多点上开始。颗粒好像溃烂了一样，形成许多银瘤，而变黑的过程缓慢地向多方面伸展。颗粒的形状大有改变。

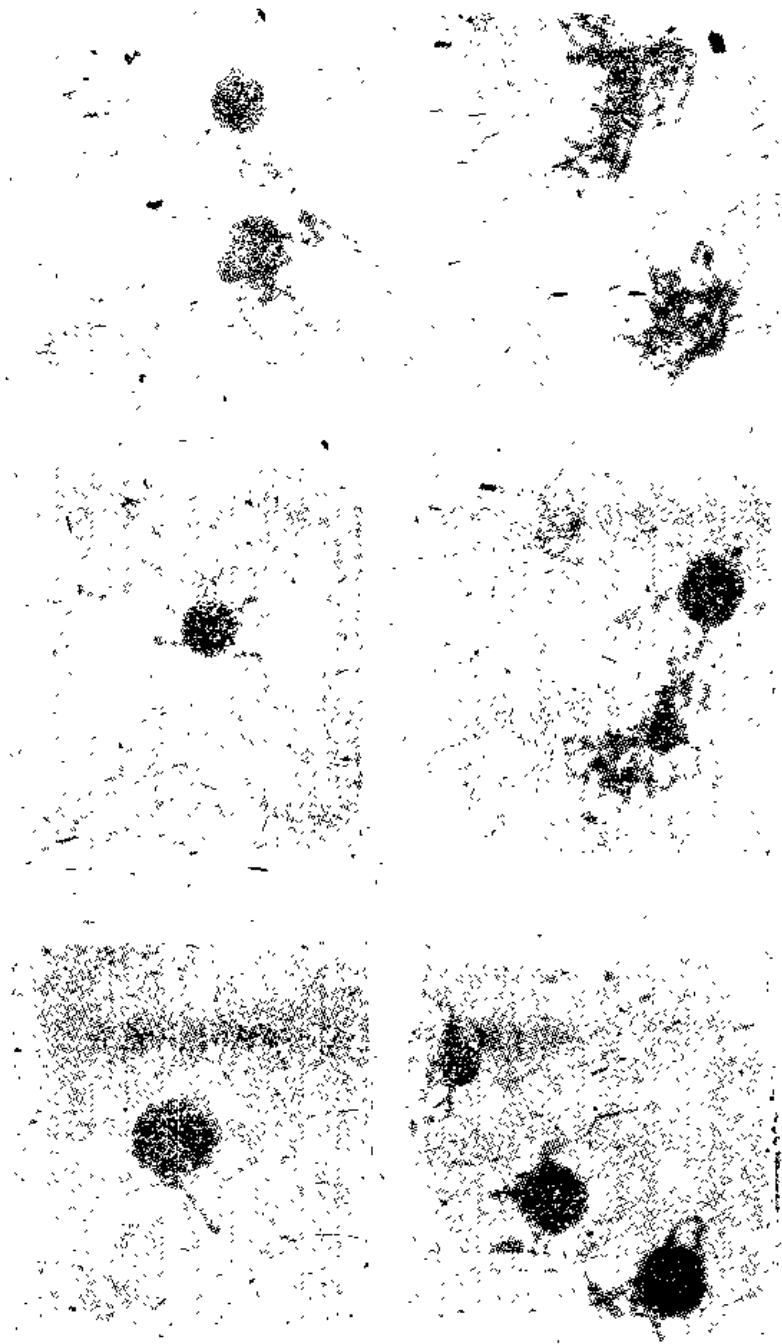


图195 溴化银颗粒显影的各个进展阶段（放大50,000倍）。

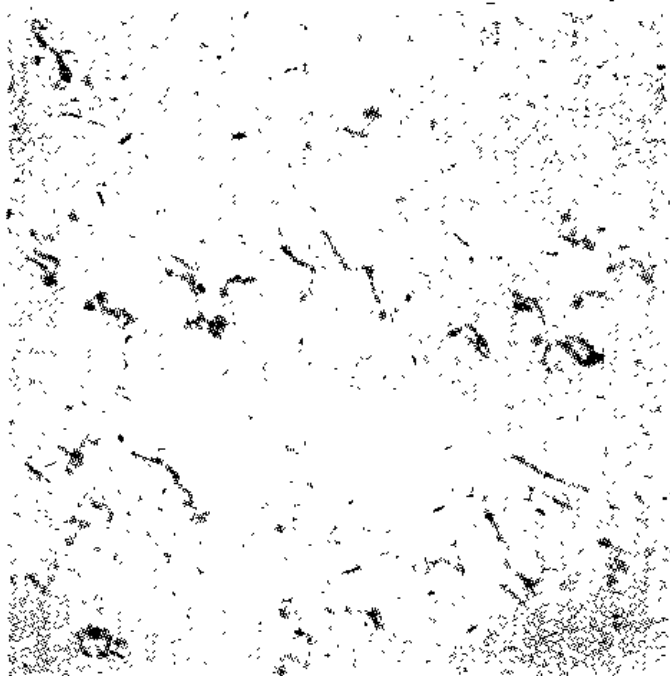


图196 显影后的李普門乳剂顆粒(放大50,000倍)。

(3) 混合显影作用, 开始时是不規則的显影, 但突然变更性質, 迅速发展为圓形区域。

(4) 爆发显影作用, 是不規則显影作用的极端情况。顆粒上突起一个大瘤, 而整个顆粒常向相反的方向移动。变黑的面积比顆粒原来的面积大得多, 并且順着生长的方向伸长。

(5) 扩散显影作用, 在晶体表面的許多点上同时发生。表面很快地被許多黑点遮住, 最后这些黑点聚結在一起。

勒美兰特研究了在显影液中添加卤化銀的溶剂的影响。这里所得銀象的显微組織与用溶剂含量低而活性高的显影液所获得的銀象的显微組織不同, 并且随着卤化銀中碘化物含量的多少而有相当的变化。含米吐尔、亚硫酸盐与硫脲酸盐的柯达DK-20显影液, 对于不显影的顆粒有显著的溶解作用。在不含碘化物或只含极少量碘化物的顆粒的显影作用的初期阶段; 有些顆粒开始按照正常的化学显影作用的方式显影, 但小顆粒象大顆粒一样地容易开始显影, 或者比較更容易一些。然而显影作用的主要部分似乎起了一个加厚剂的作用, 由物理显影作用将銀沉积于已显影的銀粒上, 这

样，最后的銀粒一般说来要大于原来的溴化銀顆粒。出現了似乎是由于在針狀顆粒的兩端淀積張而長成的長條的銀。用碘化物含量比較高的顆粒所得出的結果則不同。顯影作用似乎大部分是物理顯影，但顯影出的顆粒平均小于原来的顆粒。DK-20顯影液比活性高而溶劑含量低的顯影液造成的顯影中心多，从这些中心凸出細微的銀，这样的方式与普通的顯影作用是完全不同的。

用低活性的对苯二胺顯影液所獲得的結果更为不同。用純溴化銀乳劑和碘化物含量高的乳劑时都得到同样小的顆粒。顯影出的顆粒的結構，似乎不如平常的密实，而顆粒上面的凝膠层內出現了散佈的細微銀点。顆粒上面顯影中心的数目以及似乎与任何卤化物顆粒都并无直接关系的顯影中心的数目，都随着曝光量的增加而增大。夫雷木¹也曾观察到在卤化銀顆粒位置以外有銀形成。

鮑埃孙那斯¹³ (Boissouas) 进行了一些典范的實驗，研究对苯二胺顯影液与已熔融的溴化銀制成的粗溴化銀晶体的反应。未經曝光的溴化銀試样与顯影液接触数秒鐘后，其光滑的表面上就出現了銀粒，并且繼續生長，直至整个表面全被遮住时为止。如果将光滑的表面曝光，則顯影后将产生一个影象，但这影象是一个正象，即曝光区域中顯影的銀粒少于未曝光区域中顯影的銀粒。如果将溴化銀試样在曝光以前用金剛砂磨粗，則顯影以后所得到的是一个正常的負象。在某些實驗中，鮑埃孙那斯曾获得出溴化銀格子的八面体 (111) 平面 限定界限 的定向銀粒，这些銀粒完全占据了溴化銀块中形成的空窩。如果溴化銀表面上盖有凝膠，就产生部分空心的銀錐体，这些錐体伸張到凝膠以內，它們向內彎曲，并且随还原过程的繼續面消失。

吉斯 (Keith) 与米契尔 (Mitchell)¹⁴ 进行了一系列研究定向溴化銀晶体还原过程的實驗，晶体是由将来在两块海雪尔 (Hysil) 玻璃的光学平板之間的熔融的高純度溴化銀进行結晶而制得的。將試样切成 5 毫米見方，架在顯微鏡玻璃片上，用溴-溴化鉀溶液处理后，用水洗滌。然后将它們移置在盛有 1% 凝膠溶液的顯微鏡染色皿內，不經漂清即行取出。每一个試样由一个玻璃环围住，其任务是承載試驗时用的顯影液。研究的对象是灰霧中心的还原而不是潛影中心的还原。在光学顯微鏡和电子顯微鏡下观察，所得的銀淀積常酷似感光乳劑中已顯影顆粒的結構。在 (100) 溴化銀表面上，用氫氧化鉄、檸檬酸与檸檬酸鉀配成的亚鉄-檸檬酸盐顯影液将导致正立形形的銀淀積，填滿溴化銀表面上形状整齐的空窩。用一个不含亚硫酸盐的对經苯基代甘氨酸-碳酸盐顯影液，也得到类似的結果。

用呈現(111)表面的溴化銀試樣時，這些顯影劑將造成被細銀絲或銀絲團纏住的銀沉積。

在某些研究形成細絲的歷程的實驗中，吉斯與米契爾研究了在對羥苯基代甘氨酸顯影液中添加硫代硫酸鈉的效應。每升含25克氫氧化鉀、12.5克溴化鉀和6克顯影物的鹼性顯影液在(100)溴化銀表面上起反應，就產生一種銀沉積，當它被溶去後，留下成倒置的平方金字塔形狀的空窩，但是沒有細絲。在顯影劑內添入適量的硫代硫酸鈉以後，銀斑的邊緣就變成破碎的，並且產生一些細絲。在較高的硫代硫酸鈉濃度下，形成細微的銀絲，並且再增高硫代硫酸鹽的濃度時，銀絲更多。米契爾¹⁴指出：由純銀組成的細絲在热力学的意义上並不穩定，但當表面上有一層硫化銀時就可以變成穩定的。他認為這是因為硫代硫酸鹽供給了足以穩定細絲的硫化物。亞硫酸鹽在下述兩種溶液中也可以起類似的作用：含有它的顯影液；由於亞硫酸鹽的還原或亞硫酸鹽內所含硫代硫酸鹽雜質的分解而產生硫化物痕跡的溶液。這種解釋方法還為下列事實所支持，即在含有亞硫酸鈉和溴化鉀的溶液內電解溴化銀溶液時，銀陰極上並不產生細絲，但當添入適量的硫代硫酸鹽後，就容易形成細絲。在以前對於從顯影感光乳劑顆粒所獲得的銀的結構的研究中，曾觀察到例如乙二酸亞鐵、對苯二酚與羥氨類等不含亞硫酸鹽的顯影液也能造成銀絲，但在電子顯微鏡下，這些細絲似乎不如含亞硫酸鹽的一類顯影液如阿米多所形成的細絲那樣穩定。

在研究市售顯影液對於具有(100)面的溴化銀試樣的作用時，人們獲得了各種各樣的結果。某些顯影劑例如柯達D-19b和依爾福ID-2等，先產生正方形的銀，以後當反應繼續進行時，有由細微的微晶銀組成的錐體從底部向上突出。這些錐體似乎並不是由擠壓而形成的。將銀溶去以後，溴化銀上留下的空窩成倒置的金字塔形狀。含有多量亞硫酸鹽的米吐爾-對苯二酚顯影液柯達D-76和含有多量亞硫酸鹽的米吐爾微粒顯影液D-25，都造成不帶正方形表面沉積的細絲團。D-25顯影液產生的某些絲，含有由細絲聯接着的三角形晶體。DK-20顯影液產生稀的長絲聚集體。高活性的阿米多顯影液產生方底的沉積，而從方底上生長出長絲。含有多量亞硫酸鹽的顯影液所產生的絲，似乎是在底部而不是在頂部生長的，但是也沒有證據可以證明它們確實是從溴化銀中擠出來的。它們只是可能由於靜電吸引而松散地附在底部，並且很容易脫離。細絲團在溴化銀的表面上移動，而在除去細絲以後，表面上就剩下形狀不規則的空窩。具有(111)面的溴化銀都受所有試驗過的市售顯影劑極迅速的侵蝕，在表面上毫無例外地形成細絲。

动力学的研究对于解释照相化学反应的历程常有很大的帮助，用照相显影液还原银盐的历程即其一例。谢培德与米斯¹⁵指出，羟氨还原溶液中的银离子的过程可被分散细微的银加速。杰姆斯¹⁶研究了对苯二酚在稍带酸性的溶液中还原银离子的过程。这一反应有一个显著的诱导时期和自生催化反应所特有的曲线形状。添加胶态的金、银、钯和硫化银，都显著地减短诱导期。有胶态银存在时，反应速度可由下式很好地表示：

$$d(\text{Ag})/dt = \{K_1[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^-] + K_2[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2]\} (\text{Ag}^+)_s \alpha \cdot S,$$

式中 $[\text{Ag}^+]_s$ 是溶液中银离子的浓度， α 的数值约为 $2/3$ ， S 是银的表面，常数 K_1 约等于 $50,000K_2$ 。在碱性溶液(pH9)中，反应速度随着银离子浓度的 $1/2$ 次方而变化，而与对苯二酚的浓度的关系是比一次方稍大些。

杰姆斯发现，其他各种照相显影物与银离子在溶液中的反应也为银所加速。在稍带酸性的溶液中，羟氨与银离子的反应速度与有效的银表面面积成正比，并随着银离子浓度的 $2/3$ 次方变化。在稍带碱性的溶液中，反应速度与银离子浓度的 $1/2$ 次方成正比。反应速度随着羟氨浓度的变化要小于正比关系，在pH值为3.8时，它随羟氨浓度稍低于一次方而变化；及至pH值为8.54时，则随0.3次方而变化。对苯二胺还原银离子的动力学，在几个重要方面与对苯二酚及羟氨还原银离子的动力学不同。反应速度与银离子浓度成正比，但依显影物浓度的分数幂而变化。对苯二胺的反应呈现强烈正性的盐效应，这一点与对苯二酚及羟氨的反应不同。与pH值的关系很奇怪，因它随着盐的浓度的改变而变更其方向。反应速度与有效的银表面面积成正比。银离子与其他的显影物如邻苯二酚、抗坏血酸及胍等的反应，为银所加速，另一方面，杰姆斯在银离子与在一般概念中不是显影物的亚锡酸钠、氯化去氧安息香基(desylamine)和联糠醇(furoin)的反应中，没有观察到有加速作用。

研究固体银盐类与显影物反应的动力学，在实验上比较更困难，但对这种反应也曾进行研究。杰姆斯¹⁷用对苯二胺作显影物，可由不断观察气体反应产物的演变而连续观察它的反应，这种方法可大大简化实验技术。

用羟氨还原在有过量氯化物离子下沉淀的氯化银，将得到自生催化反应所特有的S形曲线。反应速度直接随羟氨的浓度而变化。新制成的沉淀物的比表面积随着陈化而减小，反应速度成比例地减低，并且对于在加入羟氨以前预先与凝胶溶液共融过的沉淀物，反应速度较低。当凝胶量增加时，速度更急剧地降低，直至到达一个最低的速度，这时整个氯化银表面上有厚约4 mμ的凝胶层，如果将氯化银沉淀物在有光化性的光下曝光，则反应的诱导期将几乎完全消失。刚曝光的沉淀物在反应全程的最初百分

之五的过程中，就达到最高反应速度，而未曝光的沉淀物只在百分之二十五至三十的反应发生以后，才能够达到最高反应速度。这提示在光的作用下比在羟基直接侵袭银（灰雾）时形成了较多的核（潜影中心）。曝过光的或带有银核的沉淀物的反应，其温度系数低于不带核的沉淀物。从温度数据计算出的表现活化能，对曝过光的沉淀物为每克分子量18千卡；未曝光的无核沉淀物为每克分子量22至25千卡。

福特密勒 (Fortmiller) 与杰姆斯¹⁸研究了在凝胶的稀溶液内悬浮着的溴化银颗粒显影作用的动力学。这种方法避免了扩散效应，这种扩散效应在用涂布就绪的乳剂来研究时造成很大困难。他们所用的是一种商业电影正片乳剂的颗粒，并且用连续测量对红外线的密度的方法，或用在适当的时间间隔测定还原银的方式来研究反应的过程。这些著者们发现用4-氨基-3-甲基代二乙苯胺 (4-amino-3-methyl-diethylaniline) 显影曝光的颗粒时，反应速度随着显影物浓度的平方根变化。这种显影物以及4-氨基-1-甲基代-N-乙基-N-[(β -甲基磺酰氨基乙基)苯胺 (4-amino-3-methyl-N-ethyl-N-[(β -methylsulfonamidoethyl) aniline) 的反应的表现活化能是每克分子量21至22千卡。福特密勒与杰姆斯发现，用对苯二酚显影的表现活化能随 pH 值变化，然而显影作用的动力学表明，双电离的对苯二酚是反应中的活性种。如果考虑到对苯二酚的电离热而加以校正，则所得的表现活化能与 pH 值无关。对显影作用的最初阶段所获得的数值是每克分子量5千卡，对以后各阶段的是每克分子量8千卡。所发现灰雾形成的表现活化能更高得多，在反应的最初各阶段为每克分子量12千卡，以后为每克分子量21千卡。可能数值12适用于最容易起灰雾的颗粒；数值21适用于灰雾中心的界限比较不明显的颗粒。假定米吐尔中羟基的电离热与对苯二酚中羟基的电离热相等，则用 N-甲基对氨基苯酚（米吐尔）作显影物时，所得显影作用的表现活化能为每克分子量10千卡；灰雾形成过程的表现活化能则为每克分子量22千卡。

伏尔莫¹⁹ (Volmer) 发现，某些显影物的酸性溶液，在有胶态银存在时通以空气泡，就比其中没有银时更迅速地变黑。他认为显影物由于金属的存在而被活化为还原剂，然而魏斯堡格 (Weissberger) 与汤姆斯²⁰ (Thomas) 并未发现伏尔莫所用的显影物对氧的反应有显著的加速作用，虽然他们曾观察到用对苯二酚时，氧的反应有显著的加速。

拉克诺维区及其同事们²¹企图证明对苯二酚在银上的吸附，他们在实验中将对苯二酚加入对苯二酚溶液内，并对混合物作超滤处理，过滤以前和以后，分别进行分析，测定吸附的对苯二酚，以求得其差数。然而他们的

实验严重地受到氧的氧化作用的阻扰。柏诺(Perry)、柏拉特(Ballard)与谢培德²³在更严格的条件下重复了这些实验,即严密地保护溶液使其不受空气的氧化,但并未发现有可作结论的证据来证明对苯二酚或米吐尔能吸附于银。根据这些实验的结果看来^{16d},即使有吸附作用发生,也只是很少的。另一方面,有确凿的证据可资证实对苯二酚和其他显影物被吸附在溴化银上。彭克劳夫特²³(Bancroft)最先提出溴化银上吸附显影物的事实,在显影作用的历程中起着重要的作用。但他认为显影物在曝过光的溴化银上的吸附比在未曝光的溴化银上的吸附更为强烈;并且这种反应就是负象显影的基础。不过,至今还未能从实验中获得证据来支持这种推测。

谢培德关于显影物吸附的见解,是以研究雷纳(Lainer)效应的某些实验为依据的。将一片曝了光的干板浸入显影液后,在某些情况下几乎立刻就可以看见影像的痕迹,而在另一些情况下,却需要经过一段时间以后,才能够看到显影作用的效应。雷纳²⁴发现,显影液中有少量可溶性的碘化物时,这种诱导时期就会缩短。吕波-克雷莫²⁵表明:加入少量的某些碱性染料和例如阿米多和米吐尔等许多显影剂的有色的氧化产物,也会发生同样的效应。谢培德与梅耶²⁶(Meyer)发现,在米吐尔显影液中加入少量碘化物,并不影响相对诱导时期,但对于对羧基苯代甘氨酸显影液却能缩短诱导时期;而对于对苯二酚显影液就更显著地缩短这个时期。他们认为诱导时期是决定于显影物吸附所需时间的,用碘化物处理溴化银晶体,至少是部分地将晶体表面变成碘化银,而碘化银比溴化银有更大的倾向来吸附对羧基苯代甘氨酸和对苯二酚。

杰姆斯与范斯洛夫²⁷获得了几种显影物吸附于溴化银上的直接的实验证据。他们用置换色层分离法,并且用足够低的 pH 值,借以在溴化银未被显著地还原以前完成实验。他们表明:对苯二胺、4-氨基-3-甲基代-N-乙基-N-(β -甲基硫醚氨基乙基)苯胺和胍在 pH 值为 8.0 时排代吸附于溴化银表面的染料蓝光碱性酚藏花红和 3,3'-二乙基氧碳菁(3,3'-diethyloxacarbocyanine)。同样,对苯二酚、邻苯二酚和羟氨从溴化银表面排代 4-[(3-乙基-2(3H)-亚苯基噻吩)亚乙基]-3-甲基-1-(对磺基苯基)-5-吡嗪啉酮(4-[(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylidene) ethylidene]-3-methyl-1-(ρ -Sulfophenyl)-5-pyrazolone)染料。对苯二酚、邻苯二酚或羟氨的 pH 值愈高,排代染料所需的显影物量愈小,这说明这类显影物的离子化形式比非离子化形式更强烈地被吸附。间苯二酚在 pH 值为 10.0 下使用时也排代染料,但它的作用比对苯二酚和邻苯二酚弱得多。在这以前,胡尔夫与萨依得²⁸以及幸桥(Ukhashi)与菊池(Kikuchi)²⁹曾