

48.53
223

实用摄影知识丛书

简明摄影化学

兆兴 编著

上海人民美術出版社

簡明攝影化学

兆 兴 編著

上海人民美術出版社出版

上海長樂路六七二弄三三號

上海市書刊出版業營業許可證出〇〇二號

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 耗 1/42 印張 2 1/21 字數 56,000

一九六三年五月第一版

一九六四年八月第二次印刷

印數 13,101—33,100

統一書號：T8081·5310

定 价： 0.24 元

3/CSSS/04

內 容 提 要

攝影化學是研究攝影技術的一項基礎知識。從技術角度講，整個攝影過程就是光化學作用的結果。所以，如果我們要制作有較高質量的照片，必須了解與掌握整個攝影過程中的化學原理。也只有這樣，才能使攝影這一形式更好地為我國社會主義事業服務。

本書簡明扼要地介紹了攝影過程的化學原理以及關於顯影、定影、水洗、減薄、加厚和調色等方面的實用化學知識。這些原理和知識對攝影初學者和從事沖洗工作的攝影愛好者解決攝影工作中的化學問題都有一定的幫助。

關於彩色攝影的有關化學知識，因涉及問題較多，本書限于篇幅未予列入。

2K555/04 目 錄

一、摄影过程的化学原理	1
概述	1
卤化銀与明胶	7
1. 卤化銀的感光性能	
2. 明胶在乳剂中的作用	
感光材料的制备过程	13
1. 片基的制造	
2. 感光乳剂的制备	
3. 乳剂的涂布及成品的整理	
潜影及其显影	22
1. 潜影的形成	
2. 潜影的衰退	
3. 潜影的显影	
二、显影	30
显影液的成分及功用	30
1. 显影剂	
2. 促进剂	
3. 保护剂	
4. 抑制剂	
显影液的配制及保存	37
常用显影液的性能	40
1. 負性显影液配方	
2. 正性显影液配方	
显影操作应注意的問題	44
1. 显影時間	
2. 显影溫度	
3. 药液性能	
4. 搅 动	

特殊显影方法.....	47
1. 双液显影法	2. 高温显影法
3. 显定合一冲洗法	4. 反转冲洗法
三、定影及水洗	56
定影液.....	56
1. 定影剂	2. 酸
3. 保护剂	4. 坚膜剂
定影过程中应注意的事项.....	60
1. 定影液的配制	
2. 定影时间和定影液的使用寿命	
3. 影响定影速度的其他因素	
水洗.....	62
四、减薄、加厚及调色	67
减薄.....	67
1. 赤血盐减薄法	
2. 高锰酸钾减薄法	
加厚.....	70
1. 铬加厚法	2. 汞加厚法
调色.....	72
1. 硫化调色法(棕色)	
2. 铁盐调色法(蓝色)	
3. 铜盐调色法(红紫色)	
4. 染料调色法	
5. 显影成色法	
附录	79
一、摄氏与华氏温度对照表.....	79
二、公制与市制计量单位比较表.....	80

一、摄影过程的化学原理

概 述

摄影是一門比較年輕的艺术，从誕生到現在还只有一百多年的历史。这門艺术之所以比其他的艺术出現較晚，是因为它的工作原理及所使用的工具比較复杂，需要有关的科学技术——光学和化学作为基础。在这些科学技术发展到一定的水平后，才給摄影术的誕生提供了必要的物质条件。

摄影最基本的工具是照相机和感光材料。照相机的主要功用是通过镜头形成被攝景物的光学影像，并且在一定範圍內調節影像的亮度及曝光時間。感光材料的作用則是紀錄影像。

在摄影术誕生的过程中，照相机与感光材料并不是同时发明的。照相机的出現要早于感光材料。远在公元前五世紀的前半期，我国的科学家和哲学家墨子，对針孔成像的現象、原理已有丰富的光学知識与相当程度的研究。在十六世紀时，世界上已經出現用透鏡制成的照相机（当时称为“繪画暗箱”）。那时，人們是用它作为描繪风景及人像的繪画工具。被繪对象的光綫通过镜头，在半透明的紙上形成光学影像，然后用画笔将影像描繪下来。用了这种繪画工具之后，使人大大地节省了画人像及作风景写生时勾取輪廓的時間，

提高了工作效率；并且还帮助那些对繪画不很擅长的旅行者們，有可能描繪出在游历名胜古迹时所看到的景物的形象。但是，用这种工具帮助作画，还不能解决繪画的速度問題，因为它仍要求使用者具备一定的繪画技巧，否則很难得到滿意的結果。为了改变这一状况，有些印刷工作者、画家及不会繪画的旅行者，开始寻找与研究感光材料。他們企图找到一种能够感光的物质，借光化学变化自动地纪录所要攝取的影像。

在这些人的研究中，虽然也找到了几种可能纪录影像的方法，但是，有的感光太慢，有的影像質量很差，不能令人滿意。直到1839年，才研究成功第一种具有实际应用价值的感光材料。这种材料是用銀板制成的，所以其攝影方法也被称为銀板法。

銀板法攝影的过程如下：利用光洁的銀板或鍍銀的金属板与碘蒸气（或碘与溴的混合蒸气）作用，使銀板或金属板的表面生成一层薄薄的能感光的碘化銀。攝影时，将金属板放入照相机內使之曝光。由于碘化銀在感光后会分解产生銀（受光愈强的部分，产生的銀愈多，受光較弱的部分，产生的銀較少），因此，在曝过光的碘化銀层的表面上，便产生很淡的影像。之后，将感过光的銀板放在汞蒸气中显影。汞能与銀作用产生光亮的汞齐，所以在曝过光的部分，出現了明暗程度不一的发亮的正像；未曝光的部分，由于无銀产生，不能形成汞齐，而仍为色泽較暗的碘化銀。显影后，用食盐或低亚硫酸盐将未感光的碘化銀溶去，就得到明暗与原景物一致的正像。

銀板法攝影的优点是得到的正像影紋密致，質量尚好。所以，当它出現以后，便很快地流行起来，并在感光材料的发展史上占了十多年的历史。人們曾用这种感光材料获得过

許多藝術成就較高的攝影作品。它的缺點是感光度很低。在剛發明的時候，拍一張照片需在日光下曝光數十分鐘。這樣長的時間，只能用以攝取靜止的景物，攝取人像是不可可能的。一年以後（1840年），由於製造技術的改進，銀板的曝光時間被縮短到二——三分鐘，雖然感光还是很慢，但已有可能用以攝取人像了；因此，就在這一年，世界上出現了第一批照相館。後期，銀板的曝光時間會縮短到數十秒鐘。

銀板法攝影除了感光慢以外，還有價格昂貴、複製困難及畫面有耀眼的反光等缺點，所以當1851年出現了一種新的感光材料——珂羅酊濕片後，銀板的位置便逐漸地為它所代替了。

珂羅酊濕片的感光度比銀板約高五十倍，用於室外攝影只需要幾秒鐘的曝光時間，並且它的成本較低，顆粒很細，易於複製。

濕片的攝影過程是將含氮量較低的硝化棉溶於乙醚及乙醇的混合液中，這種膠狀溶液俗稱珂羅酊。在此溶液中，加入可溶的碘（或少量溴）的鉍鹽或鎘鹽，然後將它傾倒在玻璃板上，使之流布均勻。待其凝聚，趁濕用硝酸銀溶液浸透，這時碘離子與銀離子作用生成能感光的碘化銀並保留有過量的硝酸銀。攝影時，將未干的濕片裝入照相機中曝光。曝光後，趁濕放入硫酸亞鐵的酸性溶液中顯影，經過加厚處理，再放入氰化鉀或氰化鈉定影液中，將未曝光的碘化銀溶去，就得到明暗與原景物相反的底片。獲得照片的方法，是通過底片將影像印在含有碘化銀的蛋白紙（日光紙）上。

濕片的感光度雖比銀板高數十倍，但仍不能滿足攝影藝術發展的要求。因為，1. 它的感光度還是較低，不僅在強烈的炭弧燈光照明下還需要十多秒鐘的曝光時間，就是在日光下攝影，也仍嫌感光度太低；2. 濕片有一個嚴重的缺點，

就是它必需趁湿曝光及冲洗，否則其感光度会大幅度地降低，并且产生显影不匀或难以显影的缺点。特別由于第二个原因，使摄影者必需随身携带一頂作为暗室用的帳篷。不难想象，这样复杂与笨重的工具，在攜帶时其負担是多么沉重。所以当 1878 年，出現了溴胶干片时，珂羅酊湿片便逐漸地又被淘汰了。

湿片在摄影术中約被采用了三十年左右，虽然由于上述原因，在摄影园地里，終为溴胶干片所代替，但因为它的顆粒細膩，解像力高，而且可以制作大的画幅，所以在印刷工业上，目前还在采用。

溴胶干片是一位业余摄影家发明的，它的制造过程是先用明胶、可溶的鹵化物（指氯、溴、碘的化合物）与硝酸銀等原料制成能感光的乳濁状物質，这种物質被称为感光乳剂（或簡称乳剂），然后将乳剂涂布在玻璃板或胶片上，干燥后即成为溴胶干片。由于这种感光材料可預先制成干片供摄影时使用，摄影后不必馬上冲洗，因此減輕了摄影者的負担，使感光材料的制造、摄影及洗印工作能得到分工，給摄影艺术向前发展創造了有利的条件。

無論是在制造工艺或照相性能上，溴胶干片均有非常显著的优点，直到如今，人們在实际工作中还没有找到比它更好的感光材料，所以，仍是現代摄影工作中最主要的感光材料。

溴胶片的使用已有八十多年的历史。經過長時間的发展与改进，它在制造技术上，已日趋完善。从感光度方面來說，溴胶片剛問世的时候，其感光度比湿片快 60 倍，比銀板快 3000 倍；現在，已能制造出比湿片快 28000 倍，比銀板快 140 万倍的快片。这样高的感光度，我們即使在火柴光綫的照明下进行摄影亦已非难事了。

溴胶片除了在感光度方面有这样大的发展外，对于感色性的扩展也有很大的成就。早期的感光材料只能感受短波的藍紫光綫，对于紅、綠光綫都不能感受，因此所攝得影像的明暗，与人眼的感觉不一致，人眼感觉很亮的綠色或紅色物体，得到的影像則为黑色。1873年，由于偶然的原因，伏格尔(Vogel)发现在制造感光材料时，加入某些染料，可以扩展鹵化銀的感色范围并且可以提高感光度。这一发现引起了摄影界的极大注意。到1880年能够感受黃、綠光綫的分色片已广泛地被应用。之后，經多年研究，又发现了能够使鹵化銀感受紅光的全色性增感染料，制出了能感受紅光的全色片。目前，感色性的范围已扩展到目不能見的紅外綫，并制出能感受至波長1300毫微米的紅外綫片。这种感光材料已能满足各种特殊摄影的需要。

感色性的扩展对摄影艺术的发展具有特別重要的意义，它不仅为使用滤色鏡改变画面影調效果創造了条件，并且为現代減色法三层彩色片的发明奠定了重要的基础。

对于彩色感光材料的研究与制造和彩色摄影的方法，在摄影术出現后不久，就有人进行了探索。百年以来，在摄影史上曾出現过許多种获得彩色影像的方法，但比較成功的，是在本世紀三十年代出現的用三层彩色片紀錄彩色影像的方法。这种方法所得色彩很好，在摄影时不需要特殊的設備，冲洗技术也比較簡便。因此，迄今仍是彩色摄影中最主要的方法。

三层彩色片也是以溴化銀为感光物質，它是在片基上涂布三层感色性不同的乳剂，分別感受藍、綠、紅三种光綫，因为一般物体的顏色都是由这三种光綫組成，只要能紀錄这三种色光，便可紀錄物体的所有顏色。在各乳剂层中还含有能生成染料的成色剂；在感藍层內含有生成黃色染料的成色

剂，感綠层有生成品紅色染料的成色剂，感紅层則有生成青色染料的成色剂。由于黃、品紅、青三种染料以不同的比例配合后可以得到各种顏色，所以只要有这三种染料就可以得到各色的照片了。

一般彩色片的成色剂为无色的，在显影时，感过光的溴化銀被彩色显影剂还原成銀，与此同时，彩色显影剂被溴化銀氧化成氧化物。此氧化物与相应的成色剂作用生成黃、品紅或青色染料。有溴化銀被还原的地方就有显影剂的氧化物产生；有氧化物的地方也就有染料組成的影像产生。所以，在形成銀的影像的同时，也形成了由染料所組成的彩色影像。最后，用氧化剂将銀影漂去，就得到了彩色影像。（彩色感光材料的制造、冲洗及成色原理是一个比較复杂的問題。本书将不予論述。）

照相感光材料的发展概况，大致如上所述。到現在为止，由于銀盐感光最快，所以，現代的攝影感光材料，不論黑白或彩色，負片或正片，都用銀盐作为感光物質。在发展过程中，人們曾因为銀的价格昂貴，想降低成本及寻求更好的感光物質，进行过很多的研究，也找到了一些可以感光的物質，如鉄盐、重氮化合物及鉻酸盐等，但这些物質的感光度都很低，不能用以攝影，只能用以复制工程画（如鉄盐及重氮化合物）及某些特殊的复印照片（鉻盐）。

照相感光材料从出現到現在，其制造技术一直在改进和发展。与此同时，也大大地发展了冲洗技术，改进影像質量，提高工作效率。在改进影像質量方面，出現了許多微粒的显影液及显影方法，使底片在高倍率放大时仍能得到优质的照片。在提高冲洗速度方面，出現了各种快速冲洗方法，最快的可在一秒钟之内完成从攝影到得到照片的全部过程。

我国的攝影化学工业是在解放以后成長与发展起来的，

解放前，虽有几家規模很小类似作坊式的照相紙制造厂，但由于国民党的卖国政策，和外貨的傾銷，已奄奄一息。解放后，在党和政府的关怀下，使这一工业得到很快的发展，除了对原有的小厂进行改造及扩充外，并建立了現代化的大型感光材料制造厂。現在，我国已經能够生产包括彩色攝影在內的各种照相感光材料，除了适应国内需要外，并有一部分产品向国外出口，这些出口的产品，得到国外攝影界良好的评价。

鹵化銀与明胶

照相感光材料中，能起感光作用的是乳剂层。乳剂层的主要成分是鹵化銀与明胶。

1. 鹵化銀的感光性能

鹵化銀是乳剂中的感光物質，起着纪录影像的作用。在化学上，鹵化銀是指銀与氟、氯、溴和碘的化合物。除了氟化銀在感光材料中不使用外，其余三种均常被使用。三种銀盐中，以溴化銀感光最快，使用的范围最广，是底片、放大紙及某些类型印相紙的主要感光剂；氯化銀感光較慢，常用以制造印相紙；碘化銀感光最慢，很少单独使用，但在溴化銀或氯化銀的乳剂中，加少量的碘化銀，可以提高反差及改善感光性能，所以它的用量虽不大，但使用范围較广。

感光乳剂中的鹵化銀，是以晶体形状存在的（为闡述便利起見，以下用溴化銀作代表），它很微小，底片乳剂中的溴化銀晶体，直徑在几十分之一微米到5微米之間，其平均直徑約为1.3微米（一微米为千分之一毫米）；相紙乳剂中，溴化銀晶体还要小些。因此，在一块不大的感光层中，可含有千千万万这样大小不等的溴化銀晶体。

溴化銀晶体的感光作用是以个别晶体为单位进行的。当一个晶体接受足够的曝光量以后，就可以被显影，一般的情况下并不影响其他晶体。感光材料上纪录的影像效果，是千千万万个微小的溴化銀晶体感光效果的总和。因此，研究溴化銀晶体的感光性能，可帮助对感光材料性能的了解。

溴化銀晶体是由溴离子与銀离子以对称的结构排列成的。典型的溴化銀晶体的形状与食盐晶体相同，都是正立方体的结构。图 1 所示就是典型的溴化銀晶体结构。从图中可以看出，每个溴离子的周围被六个銀离子所包围；每个銀离子的周围也同样地被六个溴离子所包围。

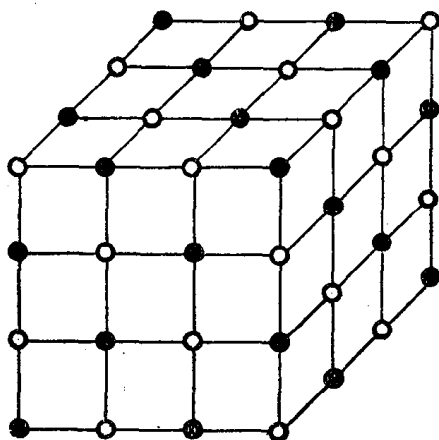


图 1 典型的溴化銀晶体结构

●溴离子 ○銀离子

在感光乳剂层中的溴化銀晶体，如果用光学显微镜加以观察，可以发现它并不是正立方体的结构，而大多数是呈扁平的三角形与六角形。之所以有这样大的变化，是由于在乳剂制备时，晶体在成长过程中因种种原因向各方面发展不平衡的结果。图 2 为某乳剂中溴化銀晶体被放大 2500 倍后的

形状。

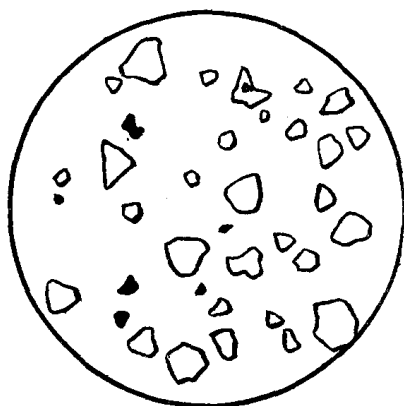
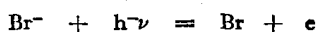
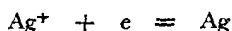


图 2 乳剂层中溴化银晶体的形状 (放大 2500倍)

溴化银在受到光的作用时会使银离子还原成金属银，它的作用过程是：一个光量子被溴离子吸收后，便产生一个溴原子及一个电子，然后，电子与带正电荷银离子作用，使它的电性被中和而变成银原子。



溴离子 光量子 溴原子 电子



银离子 电子 银原子

在摄影过程中，不可能也不需要用曝光的方法使曝过光的溴化银晶体完全被还原成银。否则就会因需要很多的曝光量而使感光度异常地降低。一般情况是：在曝光时，使接受曝光的溴化银晶体上产生极少部分的银，剩下的溴化银是靠显影过程来还原的。在溴化银被还原成银的过程中，曝光所起的作用是很小的，它所还原的银原子数约为显影所还原的十亿分之一。

研究說明：溴化銀晶体在感光时所生成的銀原子不是均匀地分布在整個晶体上，而是集中在某几个点上；曝光愈多的溴化銀晶体上，生成的銀的質点也愈大。当晶体上有一个銀的質点达到一定的大小时，这个銀的質点就可以促使显影剂与溴化銀作用，使其余的溴化銀被还原成銀。这个能够促使显影作用的銀的質点，被称为显影中心。溴化銀晶体能否被显影，其区别就在于晶体上有无显影中心——达到一定大小的銀的質点。

曝光所产生的銀原子之所以能被集中成为銀的質点，是存在于晶体上的感光中心作用的结果。所謂感光中心，是溴化銀晶体上存在的由銀（也有人認為是硫化銀）所組成的微小質点。它比显影中心要小，是在乳剂制造过程中形成的。由于这种銀的質点能起集中銀原子的中心作用，故称之为感光中心。至于它如何能集中銀原子，将在下面談到。

感光中心是在乳剂制备过程中由溴化銀与明胶或其他附加物質作用形成的。既然感光中心与显影中心均为銀所組成，其区别仅在銀原子的大小，因此，在制造感光乳剂时，为了提高感光度，人們就設法使感光中心大一些，这样在曝光时只要增加很少量的銀原子就可以使它扩大成显影中心了。当然，也必須指出，感光中心的大小必須控制在一定的範圍內，否則，会使該溴化銀晶体不經曝光就被显影，形成灰雾。

在实际攝影工作中，有时为了提高底片的感光度，常将底片在很微弱的光綫下作用一定的時間，由于微弱光綫的作用，使很少一部分溴化銀被还原成銀加到感光中心上，使它扩大一些，于是在正式攝影曝光时，只要很少的曝光量就可以使感光中心扩大成显影中心了。当然，采用这种增感方法，对光綫的强度及曝光時間必須事先試好，否則会使感光中心

过分增大，在正式摄影之前就能显影。其结果是灰雾增大，与跑光效果相同。

既然溴化银晶体的感光与显影是以各个晶体为单位进行的。因此，在其他条件相同时，晶体的大小不同，其感光的快慢也会有所差别。大的晶体，由于受光面积大，同样的曝光量可以产生较多的银原子，易于使感光中心扩大到可以显影的程度，所以感光快。小的晶体由于受光面积小，同样的曝光量产生的银原子较少，相对地说，不易使感光中心扩大为显影中心，所以感光度较低。由于这个道理，在制造底片乳剂时，为了得到较快的感光速度，必须设法使溴化银晶体大一些。但是，底片的溴化银晶体较大，显影后生成的银粒也必然较粗。这就是为什么快片的颗粒必然较粗的根本原因。

溴化银晶体的大小不仅影响感光度，也影响感光材料的其他性能。底片乳剂的溴化银晶体，大小相差比较悬殊，所以造成底片感光快、曝光宽容度大、反差小及颗粒粗等原因。相纸等正性乳剂，由于溴化银晶体比较细小而一致，造成了正性感光材料具有感光慢、反差较大、宽容度较小及颗粒细的特性。

2. 明胶在乳剂中的作用

乳剂层中能感光的物质是卤化银，但单靠卤化银不能组成感光材料，或者说，不能组成合乎实用的感光材料。因为纯卤化银很难均匀地涂布到片基上去，即使能涂上去，也由于颗粒相互接触，而无法得到清晰的影像。为了避免这种缺点，那就要在卤化银颗粒的周围包一层保护物质，以防止它们相互接触。一直到1871年，人们才找到了明胶，使制作出来的照相乳剂能有优良的效果。

明胶又称凝胶或精胶，是从动物的皮或骨路中提炼出的上等胶。乳剂中所使用的明胶大多是从牛皮或牛骨中提炼出

来的。用明胶制成的感光乳剂，不仅照相性能好，感光快，并且也非常便于乳剂制造的工艺操作。到目前为止，在胶片制造工业中，还没有找到一种能代替明胶的物质。

用明胶制造乳剂有以下几个优点：

(1)明胶能提高乳剂的感光度。这是由于明胶可与银盐起作用生成胶银络合物，此络合物在加热时会分解产生银原子，形成感光中心，同时也有硫化银产生。上面已经谈过，感光中心能集中曝光时所产生的银原子，在一定范围内，感光中心愈大，晶体感光愈快。

提高感光度的另一原因是因为明胶是吸卤剂，能吸收溴化银在曝光时所产生的溴原子。这一作用可防止溴原子与银原子重新化合，因而可提高感光效率。

(2)明胶是一种保护胶体，它被吸附在溴化银晶体的表面上，把一个个溴化银晶体隔离开来，以免它们结块，使之能够均匀地分布在乳剂层中。此外，由于溴化银晶体的彼此不相接触，使曝过光的晶体在显影过程中不至于影响未曝光的晶体。假使曝过光的晶体与未曝光的晶体相互接触时，在前者被显影成银以后，由于接触处银的催化作用，会使后者发生传染性显影现象。其结果是使银粒变粗，降低了影像的清晰程度。

(3)明胶在膨胀后具有多孔性，可以让较小的分子穿透。这种性能，无论对感光材料的制造或冲洗工作均很有利。在制造时可利用这种性质洗去合成乳剂时的副产物硝酸钾及其他需要洗去的物质。在显影或定影时，可以让新鲜的显影剂或定影剂分子穿入乳剂层中使与溴化银作用，并可让显影及定影作用后所生成的无用物质从乳剂层中穿透出来。

(4)明胶有热溶冷凝的性质，这一性质在感光材料的制备过程中很有用处（下节将谈到）。可以利用加温与冷冻的