

照相过程的 物理化学

K. C. 利亚利科夫

科学出版社

两相过程 物理化学

（第二版）

· 1 ·

照相过程的物理化学

K. C. 利亚利科夫 著

刘 敦 译

3K555/06

科学出版社

1963.11.1

К. С. ЛЯЛИКОВ
ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Государственное издательство «Искусство»
Москва 1960

內 容 簡 介

本书阐述现代照相过程理論的物理化学基础。首先介紹照相乳胶的曝光过程(包括原子核质点照射)、显象过程以及定象和其他各种次級加工过程的物理化学本质,第四篇專門討論照相乳胶形成过程中的各种規律,其中以較大的篇幅闡明了照相乳胶光学敏化的原理。本书的特点是注重各相应理論的实驗的敘述。

照相过程的物理化学

К. С. 利亚利科夫 著
刘 敦 譯

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

1963 年 10 月第 一 版
1963 年 10 月第一次印刷
(京) 0001—2,500

书号: 2848 字数: 322,000
开本: 850×1168 1/32
印张: 12 插頁: 7

定价: 2.20 元

中譯本序

我的这本教科书将被譯成中文出版，这使我很高兴。我愿意借此机会与讀者們談一談我在編写这本教科书时的一些想法。

人們很难明确地指出，关于照相过程的科学理論究竟是在什么时候开始形成的。英国的 Hurter 和 Driffield，德国的 Andresen，奥国的 Vogel 和 Eder，法国的 Lumière 和 Seyewetz 以及俄国的 Лермантов，他們远在上一世紀末所奠定的理論基础直到今天仍然为我們所利用。

在本世紀的三十年代初，当我开始讲授这門課程的时候，已經出現了几本总结性的专著。在这些年代里，苏联开始建立起規模巨大的照相化学工业。

过去在很大程度上依靠进口原料生产照相紙和照相干板的手工业式的小型作坊，开始让位于制造照相胶片的大型工厂，这些工厂要求为它們在本国生产原料。就在这个时候，我們非常深刻地感觉到当时的照相过程理論的不足，其中首先就是理論与生产需要之間的脱节。

拟訂工艺过程时所发生的各种問題通常都未能在理論中找到答案。造成这一情况的基本原因乃是由于在各資本主义国家中，凡是涉及生产实践的一切情报和資料都是被列为絕密的。在 Sheppard 及其同事們在二十年代內发表的一項大規模的研究工作中，研究了某一个工艺因素对于乳胶粒性的影响。但是，所研究的究竟是哪一种因素，則从未在任何一篇文章中指出过。Carroll 和 Hubbard 关于照相乳胶形成理論的一些非常有意义的研究工作的突然中断，据說就是由于 Kodak 公司施加了压力所致。

但是，除此以外，这一时期的研究工作还具有另一个不太明显的缺点，即它們往往不能为照相过程提供物理化学的根据。始于

• v •

三十年代的苏联各有关科学研究机构——国立光学研究所、全苏电影照相科学研究所、列宁格勒电影工程学院以及随后其他许多机构等进行的工作，都是以给照相化学工艺过程寻找物理化学根据为方向的。

自然，从那个时期以来，资本主义各国学者的一些优秀的工作也时常是为了这同一目的而进行的。

随着时间的进展，人们愈来愈清楚地认识到 Менделеев 是如何地正确——他早在本世纪的初期就曾说过：“照相术中的化学过程不仅具有重要的实际意义，并且还具有巨大的理论价值……”（“Основы химии”，第 12 版，第 2 卷，649 页）。因此，自从开始着手组织这一课程的教材时起，我就一直注意尽量将所有能够为工艺过程提供物理的和化学的根据的材料收入其中，并且在我本人的科学研究工作中，也同样地总是致力于验证各种物理化学规律对于照相过程的适用性。

照相过程本身的复杂以及其中反应物质数量的微小为完成上述任务造成了极大的困难。然而，当某个难题一旦获得解决，进行重要的工艺过程的信心就补偿了人们所化费的劳动。

应当指出，照相过程理论不仅从其他各有关科学领域广泛地借鉴各种研究方法，利用其研究成果，同时它本身又对于物理学和化学的发展具有可觉察的影响。这种影响表现在两个方面。

照相术作为一种研究方法，在物理学研究和其他各种研究工作中起着极其重要的、并且时常是决定性的作用。

因此，上述影响的第一个方面就是在对于这类研究结果进行诠释时，照相过程理论往往能够帮助人们理解所研究过程的本质本身。例如，Перфилов 在其关于原子核物理的研究工作中，由于应用了根据照相过程理论拟定的鉴别表面潜象和深嵌潜象的方法，结果得以了解了各种不同质点作用的差别，并且提高了核质点径迹的可辨别性。

上述影响的第二个方面就是：照相过程理论对于物理学和化学所提出的要求极高，它要求这些学科达到的知识的深度和广度

比这些学科本身所能满足的还要深得多和广得多，例如，照相乳胶的物理成熟过程乃是胶态粒子陈化的一种特殊的形式，关于这种形式的陈化的理论无论在胶体化学中或是在物理学中都还几乎完全没有得到过发展。

毫无疑问，关于照相乳胶物理成熟理论的研究结果将来必然会为物理学、胶体化学以及各种技术学科所利用。

对于光学敏化剂的性质所进行的研究有力地促进了染料分子结构理论的发展。例如，正是这种研究表明了分子的共平面性所具有的巨大意义。

照相过程理论在今天还远不能认为是十全十美的。化学敏化理论、光学敏化理论以及从理论上论证乳胶形成过程中保护胶体所起的作用，这些可能便是目前最重要的几个研究方向。

我深信，兄弟的社会主义中国的学者对于目前尚未探明的各项问题的解决必将作出巨大的贡献，并且从而使一个更为完善的照相过程理论的建立向前跨进一大步。

最后，我谨对于负责出版本书中译本的中国科学出版社以及为翻译本书化费了许多精力的刘敦同志表示深切的谢意。

列宁格勒，
1962年5月29日

化学科学博士



(利亚利柯夫)

作 者 的 話

作者在本书中希望对于在光敏材料的制造、使用和加工过程中所发生的一切物理化学过程給以一个連貫的和互有联系的描述，因此在选材时基本上是尽量利用了那些能够揭露各种过程的物理化学本質的研究成果。

对于閱过本书全部手稿、并且提出了一系列宝贵建議的 К. В. Чибисов 以及曾經分別地閱过书中个别章节、并且在消除本书的缺点中給了作者以不少帮助的 С. Г. Гренишин, С. Г. Богданов, В. И. Шеберстов, М. И. Шор 以及特別是 И. И. Левкоев, 作者表示深切的謝意。

对于本书的評語和意見請寄至下列地址：Москва, И-51, Цветной бульвар, 25, Издательство “Искусство”, редакция литературы по фотографии и кинотехнике。

目 录

中譯本序·····	v
作者的話·····	ix

第 一 篇

卤化銀乳胶层的光化学

第一章 卤化銀乳胶层的光化学·····	3
第二章 核质点的照相作用·····	76

第 二 篇

显 象 理 論

第一章 显象作为一种氧化-还原过程·····	87
第二章 显象物的化学·····	106
第三章 显象过程中的次級反应·····	117
第四章 彩色显象·····	128
第五章 显象反应的动力学·····	148
第六章 显象过程中的特殊現象·····	166
第七章 显象过程的历程·····	173

第 三 篇

照相乳胶层次級加工过程的化学

第一章 定象·····	187
第二章 加厚、減薄、調色和水洗·····	193

第 四 篇

照相乳胶形成理論

第一章 照相乳胶作为一种胶体体系·····	203
-----------------------	-----

06576

第二章	照相乳胶的形成作为胶体体系形成的一个特例·····	220
第三章	卤化銀的再結晶阶段·····	241
第四章	照相乳胶的顆粒性質与敏度性質之間的关系·····	265
第五章	照相乳胶化学敏化理論·····	280
第六章	照相乳胶的稳定·····	305
第七章	照相乳胶的光学敏化·····	310
参考文献	·····	365
譯后記	·····	372
中俄英名詞对照表	·····	376

第 一 篇

卤化银乳胶层的光化学

本篇討論作为照相过程的起始阶段的各种光化反应，
其中研究了卤化銀內形成潛象的反应。

第 一 章

卤化銀乳胶层的光化学

潛象形成时所处条件的多样性

目前应用最广的照相材料中所含的光敏物质 (светочувствительное вещество) 是卤化銀 (通常是溴化銀, 其中杂有少量碘化銀)。利用卤化銀乳胶层获取影象时, 其中最先发生的是形成潛象的光化过程。这一过程与随后发生的各种过程相比, 其进行的时间极短, 并且一般說来是自发的, 不經受任何外界作用的影响。

对于照相材料的使用者說来, 在这一过程中, 唯一需要做的事情就只是正确地确定应当作用于乳胶层的光量 (曝光量)。然而, 尽管有这一切情况, 正是光化过程决定着乳胶层的各种重要的性能。因此, 长久以来, 光化过程一直受到研究工作者們的注意。

在照相技术中, 曝光可以导致两种不同的后果。通常曝光的结果是形成潛象。只有在低敏度的直晒照相紙 (аристотипные бумаги) 中, 由于曝光量极大, 才形成可見的影象。

促使潛象形成的量子, 其能量的大小可以有极大的差异——从紅外綫量子的 1.97×10^{-12} 尔格直至硬 γ 射綫量子的 1.97×10^{-5} 尔格。至于同样能够造成潛象的各种荷电質点, 則其中介子还可以具有更高的能量。

乳胶层的光敏度 (светочувствительность) 可由百分之几全苏国家标准单位 (ед. ГОСТ) 变化至几千单位。

曝光时间也可以有很大的不同: 在天文照相术中拍摄发光微弱的星球时, 或在拍摄很弱的光譜譜綫的情况下, 曝光时间为几个小时 (即使使用高敏度的乳胶层), 而在高速电影摄影中, 則可短至

百万分之几秒。与此同时，乳胶层上的照度又可以由零点几勒变化至几千勒。

在实践中，乳胶层曝光温度常在一 50° 至 $+50^{\circ}$ 的范围内变化。在实验室里，有时须在液态空气的温度、即大约 -180° 至 -190° 或者高达 $+100^{\circ}$ 的温度下进行曝光。

乳胶层时常必须在高度真空下工作，但有时则又在其表面上某些个别的点处经受着好几个大气压的压力。在有些情况下，乳胶层曝光时，其周围不是空气，而是某种其他气体。乳胶层所处环境的湿度实际上可由0（例如在真空中）变化至100%（在潮湿的热带地区）。

时常可以遇到这样的情况，即光并不是均匀地作用于乳胶层，而是按照某种规律变化着，例如作为间歇的光流投射到乳胶层上。在某些情况下，光在作用于乳胶层的过程中，其光谱成分要发生变化。有时曝光分作两次进行，并且在两次曝光过程中乳胶层上的照度不同。

已形成的潜象在显象以前保存的时间长短也可以有很大的差别：从几分钟直至几个月。在个别情况下，甚至需要保存几年。保存的条件，例如温度和湿度，也可能不同。

乳胶层适用的范围非常广，它可以应用于所有上述各种条件之下。然而，在不同的使用条件下，乳胶层的性质——包括潜象形成反应进行的情况——将有很大的变化，以致所得潜象的质量也有所不同。因此，纯粹是实际需要迫使人们来研究各种不同的条件对于潜象形成过程的影响。这些研究表明，在不同的条件下，潜象形成反应的进程是不同的。这些结果有助于我们更好地了解目前还不很清楚的潜象形成的历程。

潜象形成反应应当看作是一种催化反应。乳胶层制造工艺的基本任务之一就是使乳胶内形成适量的催化剂。人们对于这种催化剂的本质以及其作用历程的了解也是由研究潜象而获得的。

晶体中的光化过程

晶体中所发生的光化过程在很多方面与气体和液体中发生的不同。晶体內原子或离子之間互相碰撞的机会較少，它們不象在气体或液体中那样容易移动。虽然有时也可以观察到原子或离子在晶体內迁徙，但是这种移动的程度非常有限，并且也不是在任何情况下都可以发生的。由于原子或离子彼此距离很近，晶体的吸收光谱恆表现为或寬或窄的带状（这一点与液体中的情况相同）。这一情况使能級的測定发生困难，并且使測定結果的精确度降低。組成晶体的原子或离子，由于相距很近，彼此往往发生很大的影响，使电子层变形。因此，原子或离子在一种点陣中的性質与它們在溶液或另一种点陣中时的性質相比，就有着很大的差别。

晶体常可看作是一个巨大的分子，因为它所有的組元之間都存在着化学鍵。这样，我們就可以认为，晶体內全体質点具有共同的能級。

半导体的晶体在光的作用下常显示内光电效应，即产生决定光电导性的自由电子。

光敏性晶体中的内光电效应可以看作是光化反应的初級阶段。有时則电子的释出是次級阶段。如果在电子释出以后发生化学反应，則在某些情况下，Einstein 的光电定律和光化定律二者可以合而为一。

研究内光电效应已經成为研究晶体中光化过程的一条額外的途径。

有时晶体中的光化过程会因反应产物不易自反应发生的地点离去而很快地停止。由于反应产物的迁移率很低，因此在研究晶体中的光化反应时很难应用化学分析的方法，但另一方面，这却为我们提供了利用某些物理方法来进行研究的可能性。

在本世紀的二十年代末，許多物理方法开始获得了广泛的应用，这时，在关于晶体中光化反应的研究方面，才开始出現了一些有成效的工作。最初研究的主要是卤化碱金属中的光化反应。促

进这种研究工作的是对于有色岩盐的研究。在天然的岩盐层中，常可遇见一些亮青色的晶体。当时，用最精细的分析方法也没有能在有色晶体中发现任何通常可以赋予矿物(如红宝石)以鲜艳颜色的杂质。

人们发现，用人工的方法可以使无色的岩盐染色，例如将晶体放在钠或其他碱金属的蒸气中(加成染色，аддитивное окрашивание)，或者以短波射线——远紫外线或X射线作用于晶体(光化染色，фотохимическое окрашивание)。在后一情况下，起先生成黄色，而在晶体经受了某种物理作用(加热、压缩等)以后才又转变为蓝色。

Hilsch 和 Pohl 学派(格廷根)以及 Т. Кравец 学派(列宁格勒)的大量的研究工作都是为研究染色的本质及其产生的条件而进行的。列宁格勒学派就卤化碱金属的染色与溴化银的光解之间的相似性对于前者的染色问题进行了特别详细的研究。为研究卤化碱金属而拟定的各种方法随后被利用来研究溴化银的大粒晶体，结果解决了一系列与潜象理论有关的重要问题。

研究卤化碱金属和卤化银中的光化反应时，将产生以下几个问题：

(1)反应的产物是什么；(2)为发生光解所需量子的能量多大；(3)反应的量子产额多大；(4)氯化钠中形成金属钠以及溴化银中形成金属银的历程如何。这里包括着一个非常重要的问题，即在溴化银的情况下，有哪些因素有利于银质点的生成。

关于氯化钠中光化反应的产物本质为何，М. Савостьянова 的研究工作给出了最完全的回答。她证明，氯化钠的各种颜色，除黄色以外，都是由以不同大小分散在氯化钠中的胶态的金属钠质点所决定的^[1]。至于使晶体呈现黄色的中心，即 F 中心，起初人们以为这是个别的钠原子。目前大家已经一致公认，F 中心乃是占据着点阵中一个负离子空位的一个电子。

Hilsch 和 Pohl 在研究盐类的吸收光谱的基础上，测定了为发生光解所需量子能量的大小和量子产额。他们发现，为释出一

个金属原子,需要一个光量子。这一量子能量的大小(决定于光綫的波长)表明,与这种量子能量相应的光綫,其波长恰好处于該晶体的內禀吸收曲綫中第一个高峯的范围之內。

氯化鈉光解时其中生成金属质点的历程与溴化銀分解的历程有着很大的区别。

在氯化鈉和其他各种卤化碱金属中,在光的作用下,形成个别的F中心。这些中心可以认为是相当于个别的金属原子,它們只有在晶体随后又經受某种物理作用时才轉变为胶态质点。溴化銀、氯化銀和碘化銀則与此不同,当它們接受了光的作用以后,其中立即形成胶态的金属质点。

为了解释这一区别,正如为了解释晶体中任何其他由光照引起的現象一样,曾經迫使物理学的理論家們进行了大量的工作。直到現在,我們还不能认为这一工作已經全部完成,因为目前在光化反应的历程中还有某些細节沒有探明。

关于晶体中的光化反应,我們这里只討論卤化銀的反应,同时也簡單地涉及卤化碱金属。在后一类盐中,各种現象都比較簡單,因此,研究这种盐类就有助于了解在我們所感兴趣的銀盐中发生的那些比較复杂的过程。

晶体的光吸收

观察各种卤化銀时可以看出,它們的顏色随着卤素分子量的增大而加强。氟化銀和氯化銀是无色的,溴化銀帶淡黃色,而碘化銀則呈較深的黃色,即后两种銀盐能够吸收可見光譜中的短波部分(溴化銀吸收較少,碘化銀吸收較多)。

要确定卤化銀晶体的光吸收系由何种过程所引起,首先必須探明,是哪一种离子决定着这种吸收。在可見部分,銀离子和卤离子通常都不吸收光。比較卤化銀和卤化碱金属的吸收光譜,就可以对上述問題获得一个比較清楚的了解。卤化碱金属在可見部分完全不吸收,但在远紫外部分的吸收却十分強烈。

图1示鈉、鉀和銀三者的卤化物的吸收曲綫。比較鈉盐和鉀