

[美] C. E. K. 米斯 主编
T. H. 詹姆斯

照相过程理论

下 册

科学出版社

照 相 过 程 理 论

下 册

[美] C. E. K. 米斯 主编
T. H. 詹姆斯
陶 宏 等 译

科 学 出 版 社

内 容 简 介

本书是卤化银照相科学的文献总结,内容全面而系统,系组织柯达公司的有关研究人员写成。译本分上、下两册,上册讨论卤化银、明胶、密度与曝光、潜影、互易律失效、感光及高能射线的效应、照相染料及其作用机理等问题共十二章;下册讨论显影剂及其反应机理、彩色照相、加工及测试等问题共十一章。各章后均附详细文献目录。

本书可供感光科学工作者、感光材料生产和冲洗加工的工人、领导干部、科技人员等参考。

C. E. K. Mees, T. H. James
THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS
Third edition
The Macmillan Co., New York
Collier-Macmillan Ltd., London
1966

照 相 过 程 理 论

下 册

[美] C. E. K. 米斯 主编

T. H. 詹姆斯

陶 宏 等 译

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 5 月第 一 版	开本: 787×1092 1/16
1986 年 5 月第一次印刷	印张: 21 1/2 插页: 2
印数: 0001—2,400	字数: 499,000

统一书号: 13031·3151

本社书号: 4492·13—4

定价: 5.30 元

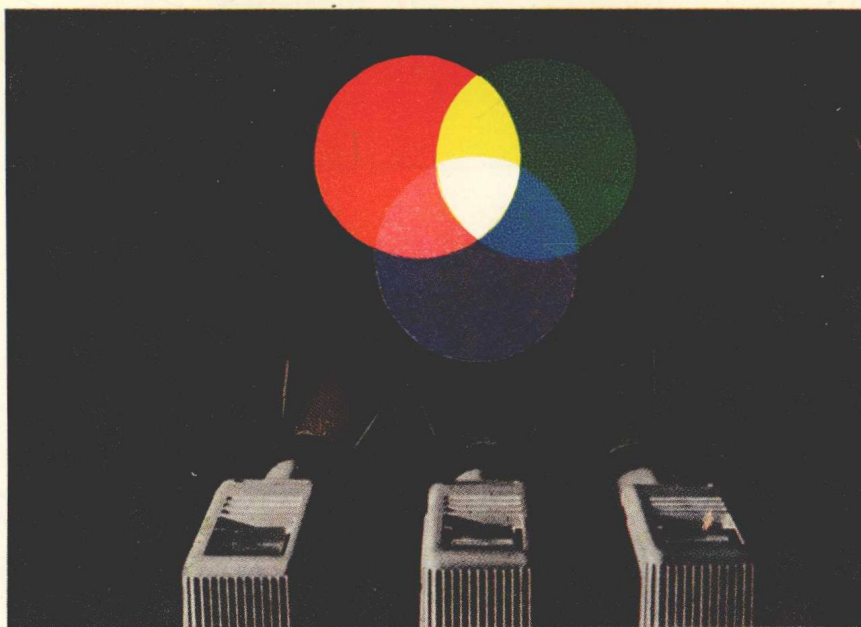


图 17.1. Maxwell 的设备(加色法).

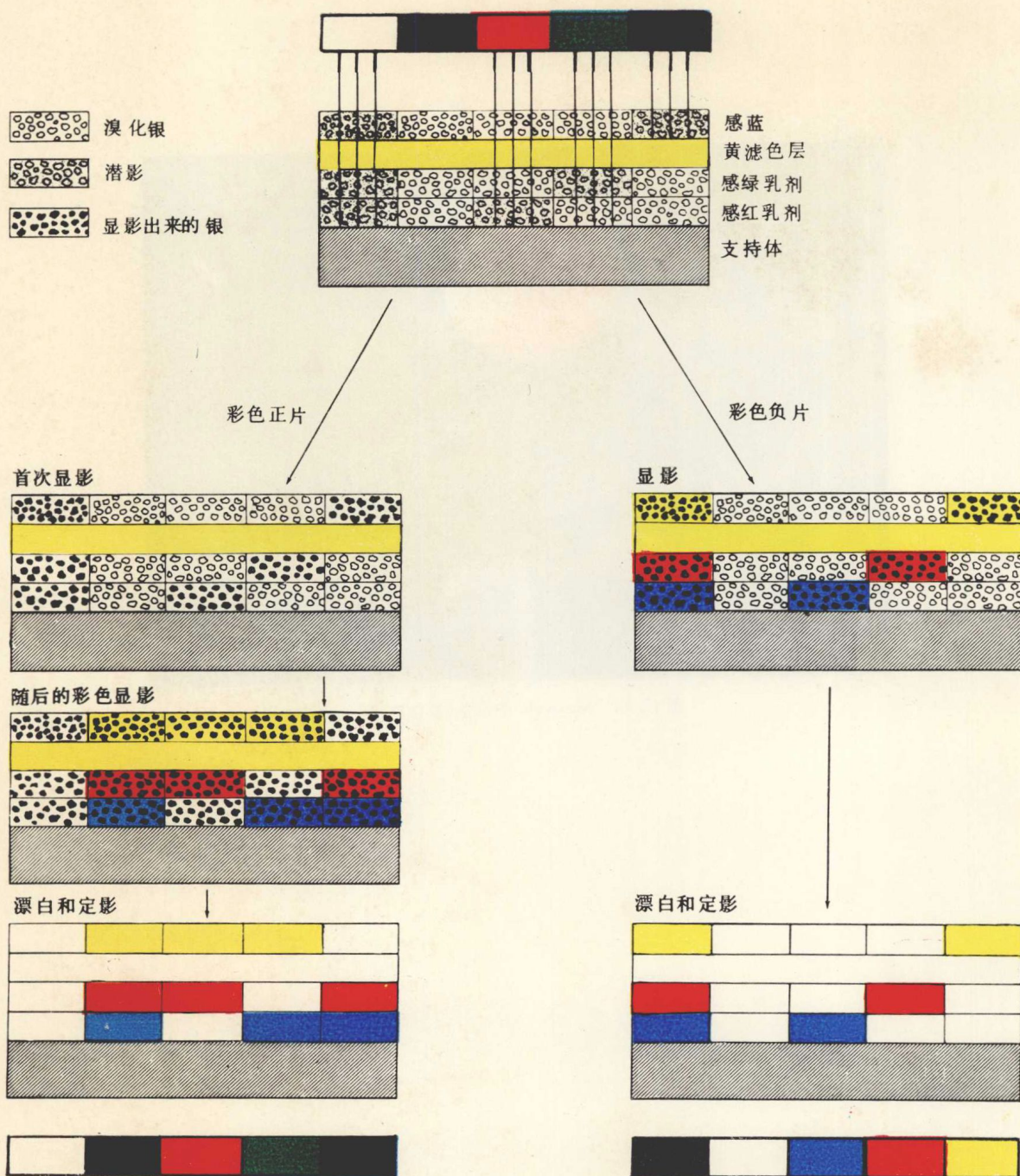


图 17.2. 减色法过程.

译 者 的 话

本书是感光科学的一部名著。自问世以来，受到感光界及其相关领域的普遍欢迎。随着我国感光工业和科研事业的迅速发展，迫切需要将此书介绍给我国广大从事感光科研和生产的有关人员。

为此，中国科学院感光化学研究所陶宏同志在世时，曾积极组织所内有关人员进行翻译，并亲自校阅了大部分章节，为本书的出版作出了重要贡献。参加下册翻译工作的有张建成、朱延宁、郑德水、冯训民、肖绪玲、李文绮、夏培杰、云宏年、唐季安、徐庚庆、贺光潜、王成等同志。索引由张菊瑛同志整理，最后由江龙同志对全书总校定稿。

由于我们水平所限，翻译中缺点错误在所难免，欢迎读者批评指正。

目 录

下 册

第十三章 显影剂及其反应

无机显影剂	354
含有可变价态的金属无机显影剂	354
无机非金属显影剂	356
无机显影剂的有机取代产物	357
经典的有机显影剂	357
显影作用和化学结构之间的关系	358
$\text{HO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{OH}$ 类型的显影剂	362
$\text{HO}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{NH}_2$ 类型的显影剂	369
$\text{H}_2\text{N}-(\text{C}=\text{C})_n-\text{NH}_2$ 类型的显影剂	373
杂环类型的显影剂	379
具有非经典结构的显影剂	384
显影剂氧化产物的用途	386
坚膜显影	387

第十四章 显影剂的电化学

显影剂的热力学	398
显影剂电位的测定	400
电位滴定法的测定	401
无机显影剂体系	401
pH 值对对苯二酚的影响	402
pH 值对对氨基酚显影剂的影响	403
pH 值对对苯二胺显影剂的影响	404
极谱测定	404
控制伏安法	405
电位在显影过程中的意义	406
电池电位	406
显影中心的漂白	407
显影剂的电位与显影速度的关系	408
电位对物理显影的影响	408

第十五章 显影的机理

显影银的形式	413
物理显影	418
直接显影	420
单个颗粒的显影	421
在乳剂中颗粒还原的动力学	422
活化能	422
吸附的作用	424
直接显影作用的机理	426
细丝的生成	430

显影的可逆性	431
乳剂的感光度对显影剂的依赖关系	432
灰雾	433
防灰雾剂	435

第十六章 显影过程动力学

I. 动力学概论	443
速度曲线	443
诱导期	445
在乳剂层中的扩散	448
显影液组分的浓度	451
显影液的稀释	451
显影液的浓度	452
pH 显影液中碱的效应	454
显影液中卤离子的效应	458
显影液氧化产物及亚硫酸盐的效应	460
显影促进剂	463
显影的温度依赖性	465
化学处理强化潜影	467
超声场加速显影作用	469
II. 超加和性	469

第十七章 彩色照相的原理和化学

成色显影	478
甲亚胺染料和茛苳胺染料的结构和吸收作用	481
显影剂的影响	483
成色剂的影响	485
染料形成和有关反应的机理	488
成色剂和染料在成色系统中的位置	493
银漂法	495
染料转移法	495
影象转移法	496

第十八章 显影后的加工

漂洗	499
定影	499
硫代硫酸盐的定影	500
定影的速率	501
乳剂的性质	502
硫代硫酸盐的浓度	502
硫代硫酸盐阳离子的性质	503
温度	503
搅动	504
消耗程度	504
完全定影的时间	504
定影液的有效寿命	505
酸性定影液	505

氢离子浓度的控制	506
水洗	506
水洗水的温度	507
定影液的组成	508
水洗时的盐效应	508
海波消除剂	509
稳定作用	509
单浴	510
减薄、加厚和调色	510

第十九章 普通感光测定学

感光仪	513
光源	514
曝光量的调制	516
调时制感光仪	518
调光制感光仪	519
感光测定的正交光楔法	521
感光测定曝光片的显影	522
感光测定工作用的显影剂	524
显影影象的定量评价	525
光度当量	525
密度的测量	526
透射密度	526
测量透射密度时几何因素的影响	527
密度测量中的光学互换性	528
密度测量中引起微小偏差的某些因素	529
透射密度测量中的光谱因素	530
各种密度测量方法的适用性	532
目测式透射密度计	533
光电透射密度计	534
反射密度	535
测量反射密度时几何因素的影响	536
反射密度测量中的光谱因素	537
反射密度计	538
光谱感光度的测量	538
光谱感光仪	539
光谱感光度的定量表示法	539
摄谱仪	542

第二十章 感光测定结果的解释

感光度的测定	550
显影常数	556
相纸的感光特性	556

第二十一章 彩色胶片和相纸的感光测定

感光测定试验片的曝光	563
感光测定试验片的加工	564
彩色胶片影象密度的测量	564

合成密度学	565
解析密度学	567
彩色相纸影象的密度测定	571
感光测定结果的解释	574
彩色材料的光谱感光度	575

第二十二章 影调还原理论

优先选用的相片的客观影调还原特性	581
主观影调还原理论	586
客观影调还原分析	599

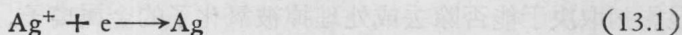
第二十三章 显影后影象的结构

I. 基本的数学概念	620
散布函数	621
卷积	622
光学传递函数	622
相关图	626
Wiener 谱	627
II. 点、线、刃边的成象	627
透镜散布函数	628
乳剂散布函数: 浊度	628
刃边影象	633
调制传递函数	635
解象力	638
作为滤波器的光学元件: Fourier 合成	644
III. 定位及密度测定的误差	645
邻界效应	646
灰雾效应	648
坚膜效应	648
测量特性	648
IV. 颗粒性和颗粒度	649
颗粒性	649
颗粒度	651
颗粒度的评价	653
V. 彩色照相中的影象结构	655
VI. 函数的级联	657
VII. 质量的评价	664
主观评价	666
VIII. 信息的传送和存储	668
信息的敏感度	668
信息堆积	670
相似记录	670
字母数字记录	671
IX. 量子效率和极限感光度	673
索引	684

第十三章 显影剂及其反应

W. E. Lee

在显影液中能将银离子还原为银的化合物称为**显影剂**。显影剂必须具备以下几个条件：它必须(1)是银离子的一种还原剂，也就是说，是进行反应



的电子的来源；(2)是一种化合物，它对曝了光的卤化银颗粒的还原速度，能比未曝光的颗粒的还原速度快。除了这些一般的特征外，作为一个实用的显影剂还要具备更为特殊的条件。即在正常的显影条件下，(3)它在水中或在碱性溶液中有足够的溶解度；(4)相当稳定，并能抵抗空气氧化；(5)最好是产生无色和可溶的氧化产物；(6)无害与无毒。

照相显影主要是化学反应(同时还附有其他的变化，比如吸附)，并且必须遵从热力学定律。反应的自由能必须是负值；显影剂-氧化了的显影剂体系的氧化还原电位应当比卤化银-银体系的电位更负。如果这个条件得到满足，那么电子就能够从显影剂转移到卤化银，而使后者还原为银。

虽然电化学测量对于确定显影的能量平衡是重要的，但是确定一个化合物是否是显影剂的问题却更为复杂。热力学的关系能够表明显影剂能否还原卤化银和反应能够完成到怎样的程度。但是这种处理不能指出卤化银的还原和曝光的关系，也不说明显影动力学与这些电化学结果的关系。只有将一个化合物制成合适的溶液，然后用正常曝光的通用的溴化银或氯化银乳剂，对此化合物的活性进行照相显影试验，才能得出可靠的结论。一般而言，本章考虑的只以能使通常卤化银感光乳剂显影的化合物为限，不过如果某些具有独特或有限用途的特殊化合物有充分的历史和理论意义，也将包括在内，并进行讨论。

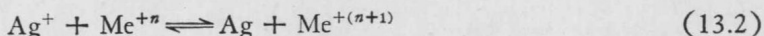
一般是根据显影剂的化学性质和结构，分类进行讨论。不过必须指出，由于乳剂类型、显影液的组成、乳剂曝光和显影条件的变化，要对不同作者报告的结果进行直接比较，常常是极其困难的。因此定性的比较必须慎重地进行，讨论常常可以根据作者提出的数据和处理方法分类进行。

显影剂不仅可以被银离子氧化，也可被空气中的氧所氧化，从而丧失其效用。如果氧化了的显影剂留在溶液中与其还原形式达到平衡，那么显影就可能停止，因此使氧化了的显影剂从平衡中除掉的化学反应就有重大的意义。然而在彩色照相的最重要的加工过程中，显影剂的反应产物却被用来形成染料。在黑白照相中，影象是由显影时形成的金属银所组成，氧化了的显影剂则丢弃不要。另一方面，在彩色照相的成色过程中，则是银被丢弃而应用的是显影剂的氧化产物。该氧化产物通常与适当的成色剂反应后，作为染料影象的一个组分。在彩色显影中，成色剂可以放在显影液中或放在照相乳剂中，对于产生的影象来说它与显影剂一样重要。在另外一些加工过程中，显影剂的氧化产物被用于乳剂中明胶的坚膜，从而形成浮雕影象。

无机显影剂

含有可变价态的金属无机显影剂

某些金属离子,如 Fe^{+2} , Ti^{+3} , V^{+2} 能够将银离子还原为银。这些金属离子的显影化学反应是比较简单的。金属离子丧失一个或几个电子给银离子而本身被氧化,银离子则被还原为银原子:



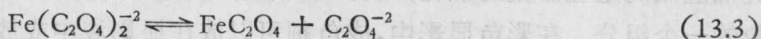
其中 n 是离子所带的正电荷数。当这些离子用于显影时的一个困难是反应的可逆性,也就是显影中形成的银原子被氧化了的金属离子再转化为银离子。金属离子是否适宜作为显影剂取决于能否除去或处理掉被氧化了的金属离子。这个过程能够用络合氧化离子的方法,或是用化学的或电解的方法将其还原来达到。最重要类型的金属离子显影剂是含亚铁盐的溶液。在这些显影剂中,高铁离子用生成络合物的方式除去。在另外的情况下,是当显影进行中设法将金属离子还原为较低的氧化态,从而使显影剂再生。

Roscoe^[4] 在 1869 年报道了钒化合物是强还原剂以后, Gibbons^[2] 和 Lumieres 兄弟^[3] 指出低价的钒盐能作为照相显影剂, Tobin^[4] 指出失效的溶液可用锌处理使之再生。Roman^[5] 报道了溴化钒是比氯化钒和硫酸钒更强的显影剂。他使用 0.4—0.45 M 的 VBr_2 在 1.4N HBr 中的溶液,能使微粒电影影片正常显影。低价钒盐由电解还原制备,且能用电解法再生。这种显影剂没有诱导期,而且具有强的显影能力,因此优于用其他更常用显影剂所得的结果^[6]。

Liesegang^[7] 报告了含有铬盐、钨盐和钼盐的类似显影剂。由于氧化了的金属离子的作用,将金属银再氧化为离子,所以它们都很容易失效。这样,当曝了光的乳剂浸泡在含有这些离子的、用过的显影剂中时,可见的、显了影的影象,甚至于潜影都被破坏掉。在硫酸亚铁中,只要含有很低的高铁离子就达到失效状态,这使硫酸亚铁不能单独地用作显影剂。不过 Ammann-Brass^[8] 发现,如果把金属铁或锌加入到硫酸亚铁溶液中,就可不断地将高铁离子还原为亚铁离子,而使溶液继续显影。

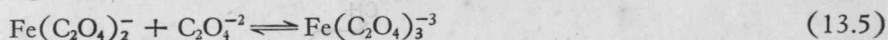
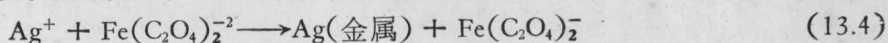
借助于加入一种物质,与显影剂的高氧化态离子形成络合物,就能够使离子显影剂的氧化态变为无害,从而防止或大大减低对潜影和还原银的破坏。这就是加入氟离子而使亚铁盐变成活泼的显影剂的作用机理。氟离子与 Fe^{+3} 形成 FeF_6^{3-} 络离子,而 F^- 与 Fe^{+2} 则不形成稳定的络合物。

一种具有历史和理论意义的金属离子显影剂就是草酸亚铁,这是 Carey Lea^[9] 在 1877 年所发现的。这个显影剂是由硫酸亚铁加到过量的草酸钾溶液中,并使溶液微带酸性而制成的。含有草酸的铁盐溶液的氧化还原电位的变化已由 Reinders 和 De Minjer^[10] 所测得。0.25M 的硫酸铁溶液的氧化还原电位是 +0.849 伏;加入 13 毫升 1M 的草酸钾溶液使电位降为 +0.507 伏,相应的硫酸亚铁溶液的电势是 +0.465 伏,带有草酸离子时则是一 0.015 伏。根据分光光度计的数据,亚铁离子是一种络合阴离子 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ 。根据平衡式



在过量的游离草酸离子存在时,这个络合阴离子是稳定的。当有固体状态的草酸亚铁存在时,式(13.3)的平衡常数在 20℃ 时是 0.37。草酸亚铁的显影 (Sheppard 和 Mees^[11] 曾

指出它是可逆的),可用式(13.4)和(13.5)最简单地表示如下:



其他含有有机酸的亚铁盐显影剂由乳酸、水杨酸、柠檬酸、酒石酸和甲酸等有机酸配成,所有这些,特别是后面三种都不及草酸显影剂有效.这些显影剂用于弱酸性溶液,除用量很大时外,酸量对显影速度影响不大^[14b].高铁离子与柠檬酸、丙二酸、草酸形成的络合物 $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3^{3-}$, $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的稳定性已由电位滴定证实^[10].同样的研究证实了高铁离子络合物的电离要比相应的亚铁离子络合物小得多. Abribat 和 Pouradier^[12] 发现焦磷酸亚铁是一个弱显影剂,虽然 Rzymkowski^[13] 提出它的作用仅仅是一种物理显影的机理. Braun^[14] 报道,用草酸亚铁钾在 pH 为 4.7 时进行显影,可以从 4000 伦琴曝光的照相干板上区分开 α -径迹和 γ -射线.

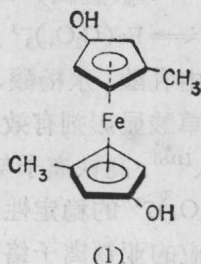
亚铁离子与乙二胺四乙酸[乙撑-1,2-二氮四乙酸(ethylenedinitrilotetraacetic acid),即 EDTA] 形成的络合物,生成一种比草酸亚铁更活泼的显影剂^[15],可满意地用于几种类型乳剂的显影.这种类型的显影剂从 pH 小于 3 直至 10 这样宽的范围内其活性与 pH 值没多大关系.这个性质引起了人们的注意,使它在某些理论研究中得到应用. Schwarzenbach 和 Heller^[16] 研究了亚铁和高铁 EDTA 络合物的解离以及它们的酸碱性质. Belcher, Gibbons 和 West^[17] 所报告的 pH 值与氧化还原电位的关系指出,随着 pH 值上升电位变得更负直至 pH 4—6 之间达到一个平台,此后电位又再降低.他们还报告了 Fe-EDTA 溶液当 pH 从 3 升到 10 时,很易被空气氧化,但是无氧存在时则是稳定的. Haist, King, Rasch 和 Crabtree^[18] 比较了几种金属离子螯合体系的显影性质,发现 Fe-EDTA 的酸性溶液比其碱性溶液的显影活性稍低,但却更为稳定. James^[19] 研究了亚铁-EDTA 络合物的显影动力学,发现 Fe-EDTA 的稀溶液随着 pH 值增加到 4 以上,其显影速度明显降低.加入季盐或硝酸钾到稀释的显影液中,或者显影液中的 Fe-EDTA 浓度很高时,能减少这种速度降低的程度.有人讲氯化亚钛在草酸钾的水溶液中^[20] 和氯化亚钛与乙二胺四乙酸^[15b] 合用是活泼的照相显影剂,它具有令人满意的感光性质.

不同于前面所叙述的显影体系,琥珀酸亚铁可用在弱氨性溶液中.而 Carey Lea^[9b,21] 则讲到硼酸亚铁显影剂可用于碱性溶液中. Carey Lea^[22] 提出了一种可用在强碱性介质中的氨式氧化亚铜显影剂的配方,也提出了在氨水中含有草酸亚铜的一个低碱性显影剂. Rzymkowski^[23] 提出了一些通式为 $\text{Cu}[(\text{胺})_x(\text{烷基酸})_y]_A$ 的亚铜螯合物显影剂,其中胺可以是 NH_3 , A 是碱金属或 NH_4^+ .

Rzymkowski^[19d] 提出的含有变价金属的显影剂的通式为 $\text{AlK}_x(\text{RCOO})_y\text{Me}_z$, 其中 AlK 是碱金属或氨离子; Me 是可变价的金属,如 Fe, V, Mo, Ti; R 是有机基团,如: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{COO}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$; x, y, z 是与各个价数相应的整数.这条规则不包括 VBr_2 和某些络合物,如 FeF_6^{3-} 或 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$, 不过后者和其他氨铜卤化物仅形成弱的影象. Newman^[24] 综述了含有金属的无机显影剂的显影性质,并且指出在适当的条件下,这些显影剂中有些得出可与最通用的有机显影剂相比的显影结果.

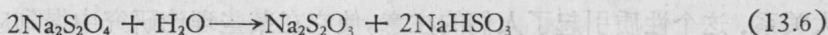
有一种由金属离子和有机络合剂构成的独特的显影剂,就是 Benson^[25] 所发现的“夹层”化合物.用碱处理双(1-苯甲酰基-3-甲基环戊二烯基)铁[bis(1-benzoyloxy-3-methylcyclopentadienyl)iron] 能得到双(1-羟基-3-甲基)环戊二烯基铁(1),据报道这个化合物

具有显影性质。

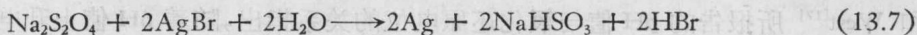


无机非金属显影剂

连二亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，首先由 Eder^[26] 讲到可作为显影剂，并为几个研究者所研究^[27-32]。连二亚硫酸盐溶液在一个看来象是为金属银所催化的反应中迅速地吸收空气中的氧。在无氧存在时，此显影剂按下列反应分解：



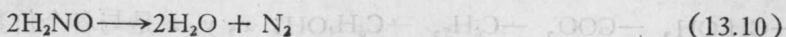
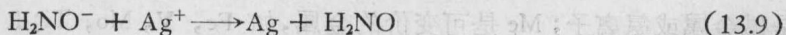
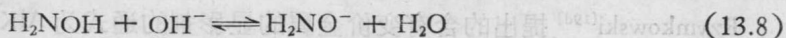
在显影期间，连二亚硫酸盐被氧化为酸式亚硫酸盐：



虽然连二亚硫酸钠能对氯化银和溴化银乳剂生成相当大的灰雾，但是对碘化银乳剂是适用的^[27,28]。雕白粉 C (羟甲基亚磺酸钠) 和亚硫酸氢钠的混合物，因为二者的反应而形成磺酸盐和连二亚硫酸盐，所以能够显影。但是这种组合并不具有超过连二亚硫酸钠溶液的照相上的优点^[29]。单单雕白粉 C 不是显影剂。

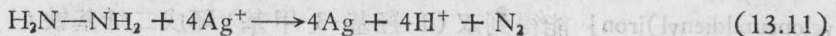
过氧化氢 $\text{HO}-\text{OH}$ ，羟胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$ 和肼 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ 是特别有趣的非金属无机显影剂，因为它们可以被认为是最重要有机显影剂的功能基的直接组合^[30]。过氧化氢在强碱溶液中是显影剂^[31]，但是在无碱存在时却是无作用的，活性质点显然是阴离子。Sheppard 和 Mees 发现一克分子的过氧化氢能还原一克离子的银到金属状态，反应时放出的气体中含有 2—5% 的氢。以后的研究表明 HO_2 基是过氧化氢分解中的一个载体^[32]。

羟胺^[11a,33-35] 在碱性溶液中是一个弱的显影剂。在显影反应中，碱性溶液中一克分子羟胺还原一克离子银，放出氮气，在乳剂中形成气泡。显影剂的活性随 pH 增加而增加。沉淀的溴化银在高碱性时与过量的羟胺的反应，导致氮气和一氧化二氮的生成^[9b,34]。方程式(13.8)—(13.10)能够解释氮的生成；但一氧化二氮形成的历程没得到解释。



Sheppard 和 Mees 观察到羟胺与银离子在溶液中的反应可为细分散的银所催化。James^[33] 指出那些有利于银离子催化氧化羟胺的反应条件，也有利于气体氧化产物氮气的生成，他提出氮气是催化反应的产物^[36]，而氧化亚氮是非催化氧化的产物。银离子被羟胺还原的反应热是 -77.2 千卡/克分子。

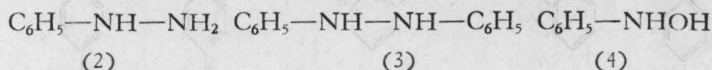
Andresen^[30] 指出肼在强碱性溶液中是一个弱显影剂。肼与银离子的反应如下：



在乳剂中形成氮的气泡,该反应可为银粒子所催化。

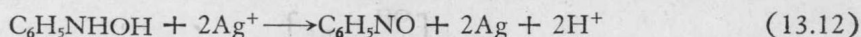
无机显影剂的有机取代产物

如果在刚刚叙述过的无机显影剂中,有一个或几个氢原子为有机基团所取代,就得到如苯肼(2)、二苯肼(3)和苯基羟胺(4)之类的衍生物。



这些显影剂中与其还原性有关的基团是无机显影剂未分裂的基团。在这些化合物中只发现有很少几个重要的显影剂。可是由于历史上的和理论上的关系它们有一定的意义。

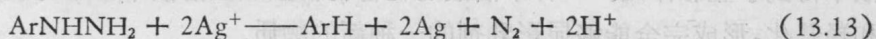
苯基羟胺的水溶液是碱性的^[37,38],所以不必另加碱,甚至为了显影起见最好不加碱,因为它助长灰雾。加入1—4%的亚硫酸盐可增加显影剂活性;灰雾的形成可加入溴离子来抑制。邻位和对位甲苯基羟胺和邻位和对位二甲苯基羟胺这类同系物^[39],与苯基羟胺的显影方式相似。脂肪族羟胺,如二甲基—,二乙基—和二羟基乙基羟胺,在含有4%亚硫酸钠和0.5%氢氧化钠的0.5%的溶液中是弱显影剂。杂环的N-羟胺,例如N-羟基吗啉,据说是有效的显影剂^[40]。有人认为苯基羟胺在显影时被氧化成亚硝基苯:



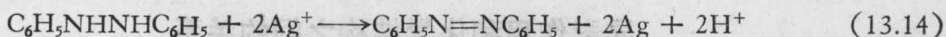
这个假设与苯基羟胺与其他氧化剂的反应结果是一致的,虽然氧化偶氮苯也可以作为产物出现。

苯肼(2)^[41],各种不同的芳基肼, α -萘肼, β -萘肼和其他的脂肪肼^[42]以及芳香肼的羧酸也都是显影剂。Votoček^[43]在这个目录中增加了二苯肼、肼撑苯(hydrazobenzene)、4,4'-二肼基联苯、氨基胍和氨基脒。氨基硫脒也被认为是一种显影剂^[44]。

当苯肼用作显影剂时,就会形成苯和氮气:



然而与肼撑苯反应,反应很可能就停止在偶氮苯阶段:



有人申请利用芳基磺基肼^[45]和芳基肼^[46]作为彩色显影剂的专利,它们在适当的成色剂存在下形成偶氮染料。有人叙述^[47]在溶液中加入肼的取代物可用作某些内潜影类型卤化银乳剂的直接正象显影。某些脲被认为可用于形成染料影像的显影剂^[48]。

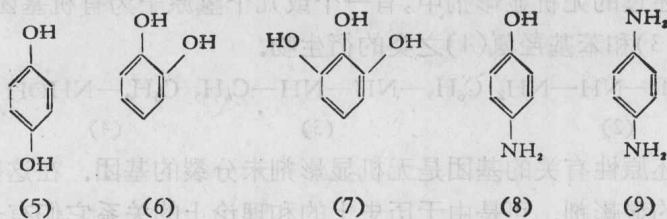
没有证据表明,有机过氧化物、ROOR (R = 烷基、芳基、乙酰基、苯甲酰基等)或有机过氧化氢,ROOH,在不形成过氧化氢的反应条件下具有显影性质。

经典的有机显影剂

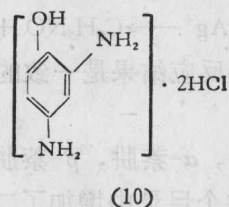
具有最大实用价值的有机显影剂可以看作是由过氧化氢、肼和羟胺衍生而来,在两个羟基或两个氨基或羟基与氨基之间插入一个二价的有机基团(不饱和的或共轭共振体系)而形成的。Kenner^[49]曾描述了这些有机化合物和它们的无机相应物的对应性。不过有几个例外,这将在后面讨论。这些显影剂不是它们的无机原型(prototypes)的取代产物,因为它们并不含有这类无机显影剂的基团。有机二价基的性质具有重要意义,而且它们

必须满足某些条件,才能使形成的化合物成为显影剂。

过氧化氢、羟胺和肼的“拆开”(split)衍生物包括已经被广泛地研究过和具有商业意义的最重要的显影剂,如对苯二酚(5)、邻苯二酚(6)、连苯三酚(7)、对氨基酚(8)及其衍生物、对苯二胺(9)及其衍生物。



在大多情况下,显影剂的性质取决于显影进行的条件。例如,对苯二酚在酸性溶液中对溴化银就不是一个有用的显影剂,而在碱性溶液中,显影速度则随 pH 的上升而增加。显影性质与 pH 的关系对于对氨基酚与对苯二胺二盐酸盐是不同的。另一方面,阿米多(2,4-二氨基酚二盐酸盐)(10)甚至在酸性溶液也可以显影,而其他一些化合物在温和的条件下不能用于显影,却可在很强的碱性溶液中获得活性。

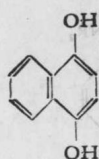


例如 James 和 Levenson^[50],就使间苯二酚在 25℃ 4 小时内,在每升含 28 克氢氧化钠的溶液得到了显影作用。一种不活泼的化合物在强碱性溶液中常常可以被水解或部分氧化和羟基化,形成完全能够显影乳剂的一种新的物质。

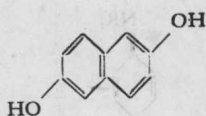
显影作用和化学结构之间的关系

最先企图确立有机化合物的显影性质和化学结构之间的关系的是 Lumiere 兄弟^[51]和 Andresen^[50,52]。他们在 1891 年同时提出。这些文献中的结论可摘要如下:

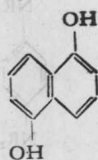
1. 具有使潜影显影能力的芳香族系列的化合物至少要含有两个羟基,或两个氨基,或一个羟基和一氨基。
2. 在苯的衍生物中,这些基团彼此必须在邻位或对位。相应的间位化合物不是显影剂。
3. 用烷基取代胺基上的氢不致损害显影能力,可是羟基上的同样取代则破坏了显影能力。
4. 芳环上的氢被羟基、氨基、烷基或卤原子进一步取代,并不损害化合物的显影性质。
5. 对多核芳香族化合物,适用同样的规则;也就是说在稠环体系中,如 1,4-二羟基萘酚(11),添加的芳核就象是烷基取代基。然而,在某些情况下,特性基因可以分布在核间;如 2,6-和 1,5-二羟基萘酚(12,13)是显影剂。



(11)



(12)

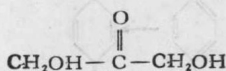


(13)

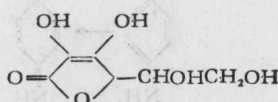
Kendall^[53] 将这些规则推广到包括象 α -羟基酮之类的脂肪族化合物,例如,二羟基丙酮 (14)、抗坏血酸 (15)^[54]、羟基季酮酸 (hydroxytetrone acid) (16)^[54]、联糠醛 (furoin) (17)^[55] 和以 (18) 为代表的 α -氨基酮类。如果具有结构 $a-(\overset{|}{\underset{|}{C=C}})_n-a'$ 化合物,其中

a 和 a' 是 $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$ 或 $-NR_2$; 而 $n=0$ 或整数,那么该化合物就可以是显影剂。在 $n=0$ 时,包括非金属无机显影剂,过氧化氢、羟胺和肼: 当 $n=1$ 时,邻苯二酚、邻氨基酚、邻苯二胺、抗坏血酸、羟基季酮酸、 α -乙酮酸类和 α -氨基酮类就是代表。 $n=2$ 的显影剂的例子就是对苯二酚、对氨基酚和对苯二胺。而 4,4'-二羟基-3,3',5,5'-四甲氧基联苯 (hydrocerulignone, 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethoxybiphenyl) (19) 就是

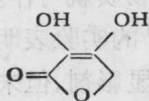
$n=4$ 的代表。Pelz^[56] 将这种规则进一步推广并举出了包括结构为 $a-(\overset{|}{\underset{|}{C=N}})_n-a'$ 的例子。



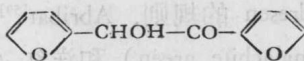
(14)



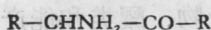
(15)



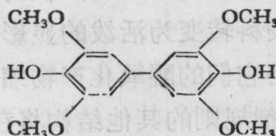
(16)



(17)



(18)



(19)

Kendall 规则可以概述为过氧化氢、羟胺、肼及它们的插烯物是显影剂。有机化合物的化学结构和显影活性之间的这些关系是有价值的,即使它们不能预言某些化合物,比如间苯二酚,在极端条件下可以是显影剂。

Andresen^[52a] 指出,显影剂对二羟基、对二氨基或对羟胺基化合物在氧化时生成醌或醌式化合物,邻位衍生物显影照相潜影的能力也是与它们形成醌式氧化产物这一事实相联系的。简单的苯环型显影剂及其醌型氧化产物列在表 13.1 中。四烷基苯二胺类 (20),在失去两个电子后形成中间体 (21),在低的酸性 pH 值范围内,半醌和醌二亚胺都是相对稳定的。然而,在高 pH 值时,醌二亚胺可能脱胺导致式 (22),类似于 Cameron^[57] 和 Tong^[58] 所示的二烷基取代醌二亚胺类的形式。