

攝影化學初步

盧錦泰藏

攝影化學初步

譯 訂 者

沈 昌 培 王 煥 照

上 海

柯 達 公 司 發 行

緒 言

攝影術大半基於化學作用。故攝影家對於所用化學品之性質及其互相化合之作用。應有相當之研究。

本書所述乃攝影化學之大意。其目的但求適合攝影家實際上之需要耳。

關於化學上之理論。另有專書參攷。本書概行從略。第一章所述之化學原理。不過爲讀者易於了解全書之內容而設。且書中僅述攝影上之化學部份。故欲求攝影術之全體知識。尙須參攷其他書籍。

比較重要之攝影化學品。其性質及作用等。皆用小號活字排印。凡論及該化學品之處。特分節詳述之。以便讀者參攷而得充分之知識。庶於應用化學品時。能得優良之結果。書尾印有附錄。臚列所用化學品之名稱及其溶解度等。

書中力主用純粹之化學品。尤主用伊士文特驗之化學品。以其藥質純粹。結果精良。事實如此。毋庸諱也。

伊士文柯達公司，
羅切斯脫，紐約。

一九二七年，三月。

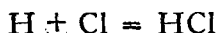
目 錄

	頁
第一章 初等化學大意	一
第二章 攝影材料之化學	九
第三章 顯影之化學	一四
第四章 定影之化學	二五
第五章 調色之化學	三一
第六章 減薄及加厚之化學	三七
第七章 沖洗之化學	四二
第八章 配方	四六
第九章 溶液之配製	五九
第十章 簡易之化學試驗	八一
附 錄 化學品溶解度表	八五

第一章 初等化學大意

(An Outline of Elementary Chemistry)

宇宙間各種物質。莫不由有限之數種元素(Elements)。以不同之比例結合而成者也。吾人現在已知其存在之元素爲數不過九十種之譜耳。此種元素以一定之比例結合而成之物質。名曰化合物(Compounds)。如一容積之氫與一容積之氯化合而成二容之化合物。曰鹽酸氣。此項化合可用化學方程式(Chemical Equation)表之。設吾人以 H 代表氫。以 Cl 代表氯。以 HCl 代表鹽酸氣。則上述之化學作用。可以下式表之。



氫 氯 鹽酸氣

如上之式。用字母以表示各種元素及其化合物。實爲表示化學作用之簡便方法也。此種表示元素之字母名爲元素之符號。(Symbols)

茲將攝影術中之重要化學品及其符號。列舉如下。

氣體類 (Gases)

名 稱	符號	附 註
氫(Hydrogen)	H	爲氣體中之最輕者。
氮(Nitrogen)	N	約占空氣成分中百分之八十。
氧(Oxygen)	O	約占空氣成分中百分之二十。
氯(Chlorine)	Cl	色青黃。性毒。
溴(Bromine)	Br.	紅棕色。性毒。在高溫度時爲氣體。在平常溫度爲液體。

非金屬固體類(Non-metallic Solids)

碳(Carbon)	C	有三種形狀。即菱形。粉狀。及木炭或無定形碳。
-----------	---	------------------------

(Amorphous carbon)

硫(Sulphur) S

色黃白。性脆。

碘(Iodine) I

紫色片狀之結晶體。其化學性質與氯及氧相似。

金屬固體類 (Metallic Solids)

鈉(Sodium) Na

質甚輕。易受潮。須常浸於輕質之油類中。

鉀(Potassium) K

質甚輕。易受潮。須常浸於輕質之油類中。

鈣(Calcium) Ca

銀白色。易受潮。

鋁(Aluminum) Al

質甚輕。色白。

鐵(Iron) Fe

純粹時名爲鍛鐵。含有少量之碳素時。則成鑄鐵及鋼。

銅(Copper) Cu

色微紅。質堅實。

銀(Silver) Ag

色白。

鉑(Platinum) Pt

價昂貴。色白。質甚重。

金(Gold) Au

色黃而微紅。質甚重。

銻(Mercury) Hg

白色之金屬流體。質甚重。

以上各種元素。可分爲二大類。卽金屬(metals)與非金屬(non-metals)是也。然某種元素應歸入某類。並非以其外表之形式爲斷。而須視其對於氧之關係爲何如耳。有不少元素在氧中加熱。則與氧化合而成氧化物(oxides)。例如碳素在氧中燃燒。卽成碳與氧之氣體化合物。名曰二氧化碳(Carbon dioxide)。鐵亦可在氧中燃燒而成固體之氧化鐵。

元素之氧化物 (Oxides of Elements)

名	稱	符號	附註
氧化氫	(Hydrogen oxide 卽水)	H_2O	重質之氣體 將氫在空氣中或氧中燃燒卽得。

酸性氧化物 (Acid Oxides)

二氧化碳	(Carbon dioxide)	CO_2	將碳(如木炭)燃
------	------------------	--------	----------

一氧化氮(Nitric oxide)	NO	燒即得 無色之氣體。與 氧接觸後。即呈紅 棕色。
二氧化硫(Sulphur dioxide)	SO ₂	無色氣體。將硫 燃燒即得。

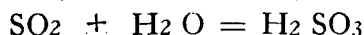
鹽基性氧化物(Basic Oxides)

氧化鋁(Aluminum oxide)	Al ₂ O ₃	白色粉狀。鋁在 空氣中燃燒而成。
氧化鈣(Calcium oxide)	Ca O	即生石灰。將石 灰石加熱即得。
氧化鐵(Iron oxide)	Fe ₂ O ₃	紅色粉狀。由鐵 生鏽而成。
氧化汞(Mercuric oxide)	Hg O	紅色粉狀。將汞 在空氣中緩緩加熱 即得。

多種之氧化物。能溶解於水中。而成二類不同之化合物即酸類(acids)與鹽基類(bases)是也。酸性氧化物。由非金屬元素化成。鹽基類氧化物係金屬元素化成。故碳，氮，硫皆能成酸性氧化物。溶解於水而成酸類。鈉，鉀，鈣則能成鹽基性之氧化物。溶解於水而成鹽基類。

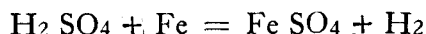
鹽基類復可分為鹼性鹽基(Alkaline bases)與土性鹽基(Earthy bases)二類。前者能溶解於水中。後者則不能。通常區別酸類與鹽基類之法。頗為簡易。即利用某種因酸鹼二性之不同。而變更其顏色之染料。以識別其溶液之何屬。取紙一條用立脫麥司(litmus 亦名石蕊質)之溶液浸透(如此製成之紙。即名為立脫麥司紙)。然後以之浸入某種溶液中。倘此紙變成紅色。則該溶液為酸性。若變藍色。則該溶液係鹽基性。鈉能成一種氧化物。溶入水中而成鹽基性之苛性蘇打溶液。此苛性蘇打(Caustic Soda)係由鈉氧氫三元素化合

而成。(故亦名氫氧化鈉 Sodium hydroxide)。其分子式爲 Na OH 。又硫與氧化合而成二氧化硫(SO_2)再溶解於水(H_2O)而成亞硫酸。(H_2SO_3)其化學方程式如次。



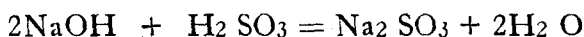
二氧化硫 水 亞硫酸

凡酸類皆含氫。此氫可用一金屬元素代替之而另成一種化合物。名曰鹽類(Salts)。故將鐵溶於硫酸中。則硫酸內之氫被鐵代去成氣泡而放出。此硫酸則變爲一種鹽類之溶液。該鹽類即硫酸鐵(iron sulphate)是也。



硫酸 鐵 硫酸鐵 氫

鹽類亦可由酸類與鹽基類直接化合而成。如苛性蘇打(Na OH)與亞硫酸(H_2SO_3)化合。則得亞硫酸鈉而將水排出。



苛性蘇打二份 亞硫酸 亞硫酸鈉 水二份

觀上式。可知亞硫酸鈉實由鈉之鹽基性與硫之酸性化合而成也。

有時非金屬元素。能成二種不同之氧化物。此種氧化物。復成二種不同之酸類。例如將硫在氧中燃燒。則硫之每一原子。(Atom)。與二原子之氧化合而成二氧化硫。



此二氧化硫溶解於水中則成亞硫酸。今若將二氧化硫更與多量之氧。同時通過於燒熱之鉑(Platinum)上。則可再與一原子之氧化合。而成三氧化硫。(SO_3)。此三氧化硫溶入水中即成硫酸。



故吾人從硫之一物。不獨可得亞硫酸。且可得第二種之酸類。即硫酸是也。

亞硫酸中之氫。可以鈉代之。而成亞硫酸鈉。硫酸中之氫。亦可以鈉代之而成硫酸鈉。

二氧化硫 (Sulphur Dioxide) SO_2

三氧化硫 (Sulphur Trioxide) SO_3

亞硫酸 (Sulphurous Acid) $\text{H}_2 \text{SO}_3$

硫酸 (Sulphuric Acid) $\text{H}_2 \text{SO}_4$

亞硫酸鈉 (Sodium Sulphite) $\text{Na}_2 \text{SO}_3$

硫酸鈉 (Sodium Sulphate) $\text{Na}_2 \text{SO}_4$

鹽類中雖有時亦有含酸性或鹼質。然大都皆係中和性也 (neutral)。除中和性鹽類 (neutral salts) 外。尚有所謂酸性鹽類者 (acid salts)。即酸類中之氫。僅有一部份被金屬元素代去。結果正如將等量之酸類及中和性鹽類混合後之狀態。例如亞硫酸中之二份氫。用鈉完全代去。而成亞硫酸鈉 ($\text{Na}_2 \text{SO}_3$)。若僅代去其一份。則成 NaHSO_3 名曰亞硫酸氫鈉 (Sodium hydrogen Sulphite)。通常稱為重亞硫酸鈉 (Sodium Bisulphite 或 Sodium Acid Sulphite)。

硫能成多種不同之酸類。吾人不獨可由 SO_2 及 SO_3 二種氧化物而造成其酸類。且可造成含硫一原子以上之復合酸類 (Compound Acid)。在攝影術中最重要之抱硫硫酸 (Thiosulphuric Acid) 即其例也。抱硫硫酸可成一種鈉鹽類。即抱硫硫酸鈉 (Sodium Thiosulphate $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$) 亦名次亞硫酸鈉) 是也。其與亞硫酸鈉不同之點。即含硫有二原子。而亞硫酸鈉則祇含一原子。攝影術中定影 (fixing) 時所用之大蘇打 (hypo)。即此物也。

有些酸類並非由氧化物變成。而直接由非金屬元素與氫化合而成。此類中之重要者如氯，溴，碘三種元素所成之強性酸類皆是也。此三種元素常存在於海鹽中。故名之曰造鹽族 (Halogens 即希臘字鹽海之意)。氯能與氫直接化合而成鹽酸 (HCl)。設其中之氫以其他金屬元素代去之。則成各該金屬之氯化物。最顯著之例。即氯化鈉 (NaCl) 通常之食鹽是

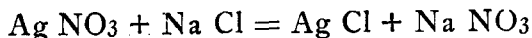
也。溴及碘之化學作用與氯相似。亦能與氫化合。且能成各種溴化物及碘化物。

造鹽族及其酸類與鹽類

造鹽族元素	酸類	鈉鹽類
氯 Cl	H Cl	Na Cl
溴 Br	H Br	Na Br
碘 I	H I	Na I

凡鹽類能溶解於水中之分量。各因其性質而不同。有些鹽類在水中溶解之分量極大。例如大蘇打能溶於較自身更小之水內。而其他鹽類或僅少能溶解。或竟完全不能溶解。如氯化銀，溴化銀，及碘化銀是也。鹽類溶液。可視為含有在若干遊離狀態之該鹽類之鹽基性及酸性成分之溶液。例如凡銅鹽類之溶液。恆表示許多相同之性質。因其含有銅之元素故耳。以理同。故凡氯化物或硫酸化物在溶液中亦各表示若干相似之性質。

今將二種可溶性鹽類之溶液混合之。其中一種鹽類之鹽基性與其餘一種之酸性互相化合而成一種不溶性之鹽類。此不溶性之鹽類即被排出而為沈澱。例如硝酸銀與氯化鈉。皆係極易溶解於水。但將二溶液混合後。則其中之銀與鈉交換位置。而變成氯化銀與硝酸鈉。氯化銀幾完全不能溶解於水。故被排出。而成沈澱。僅剩硝酸鈉之溶液。

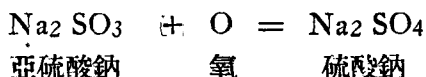


硝酸銀	氯化鈉	氯化銀	硝酸鈉
可溶解	可溶解	不溶解	可溶解

此類化學變化名曰復解 (Double decomposition)。乃最簡單之化學反應。且為吾人所習見者也。

在攝影化學中其他之重要化學反應 (Chemical reaction)。莫如氧化 (Oxidation) 與還原 (Reduction)。最簡單之氧化作用。即某一元素與氧互相化合是也。然若一元素能成二種以上之不同氧化物。則由含氧較少之氧化物。變成含

氧較多之氧化物時。亦名之曰氧化。例如將亞硫酸鈉 (Na_2SO_3) 氧化而成硫酸鈉 (Na_2SO_4)。前者係由 SO_2 變成。後者係由 SO_3 變成。吾人將空氣通入亞硫酸鈉之溶液中。或將亞硫酸鈉曝露於空氣中。經充分之時間後。即可將其完全氧化而成硫酸鈉。(空氣中含氧百分之二十。其餘則大部係氮)。



金屬元素與氧化合。而成二種含氧多寡不同之氧化物時。則此二種氧化物各以其鹽基性之作用。復成二種不同之鹽類。如鐵能成 FeO 及 Fe_2O_3 由前者可得亞鐵鹽類 (Ferrous Salt) 如 FeCl_2 (Ferrous Chloride) 二氯化鐵。係青色結晶體)。由後者可得鐵鹽類。(Ferric Salts)。如 FeCl_3 (Ferric Chloride 三氯化鐵。係紅棕色之結晶體)

欲求氧化作用。除直接與氧化合外。吾人通常可用一含氧較多之化合物。使之將一部或全部之氧析出。以氧化他物也。例如海特羅雞拿 (hydroquinone 亦拼 hydrochinon 卽醌二醇)。氧化後變爲雞拿 (quinone)。若加以亞硫酸化物。則雞拿能使亞硫酸化物氧化而成硫酸化物。其自身則仍還原而成海特羅雞拿。在此處亞硫酸化物爲還原劑 (reducer)。還原者。實氧化之反面也。凡極易氧化之物。常能從他種氧化物中。提取其所需之氧。故常可用以爲還原劑也。海特羅雞拿經氧化而成雞拿。用亞硫酸化物使之還原。則復爲海特羅雞拿。而此時之亞硫酸化物則被雞拿氧化而成硫酸化物也。

以同理。若加鐵鹽類於海特羅雞拿。可以使之變爲雞拿。其自身則還原而成亞鐵鹽類。

還原二字。特別適用於金屬從其化合物中析出之時。例如氧化汞 (Mercuric oxide) 加熱。則將氧驅出而還原爲單純之汞。但平常欲求還原作用。祇行加熱。不能達其目的。須另用容易氧化之物質與之接觸而後可。如欲從鐵之氧化物

(係鐵礦苗中主要之分成)中。將鐵提出。祇行加熱。實不足以使之與氧分離。必須加以木炭或碳素。經氧化而成二氧化碳。方可將鐵提出。

化合物可分為下列之五大類：

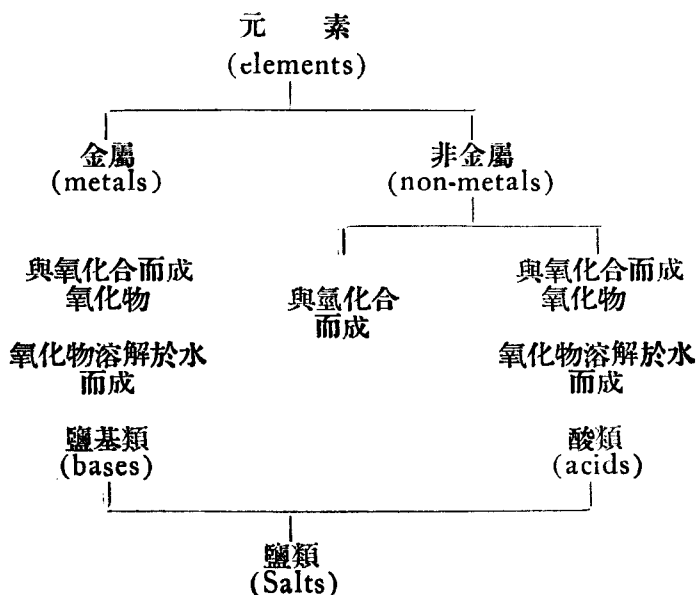
1. 酸類： 係由非金屬元素化成。其中必含有若干成份之氫。此氫可用金屬元素代替之。

2. 鹽基類： 係由金屬元素化合而成。當溶解於水時。稱為鹼類(Alkalis)。

3. 鹽類： 由酸類與鹽基類化合而成。

4. 氧化劑(Oxidizers)： 係含氧過多之化合物。其所含之氧可分給其他之化合物。

5. 還原劑(Reducers)： 係極易氧化之物質。能從其他含氧較多之化合物中。將氧提出。而與之化合。



第二章 攝影材料之化學

(The Chemistry of Photographic Materials)

銀之化合物。對於光頗有靈敏之感覺 而以氯化銀，溴化銀及碘化銀三者爲尤甚。攝影術即根據此事實而成也。

最初之攝影術。即將氯化銀塗於紙上。因其能感光而變黑色。故亦可曬成影像。但用於鏡箱上以攝影。則氯化銀之感光力。尙嫌不足。

欲曝光 (Exposure) 時間減少。而仍得良佳之影像。可先將銀鹽類少經曝光。然後利用化學作用。使影像漸就顯明。此即所謂顯影法 (Development) 也。

感光靈敏之攝影材料。概係塗有溴化銀或氯化銀之紙或軟片或玻璃片。此塗上之一層名曰感光膠面 (Emulsion)。此感光膠面係由銀鹽類和入膠汁中而成。其製法先將精製膠 (gelatin) 浸漬水中。待其浮脹。再緩緩加熱而攪拌之。然後將所需之溴化物或氯化物 (如溴化鉀或氯化鈉) 加入而溶化之。同時取適量之硝酸銀 (Silver nitrate) 秤準後。溶於水中。用以反應上述之鹽類。將此硝酸銀溶液漸漸加入上述之膠質與鹽類之溶液中。則發生銀化物之沈澱。此手續須在暗室內行之。因所生之銀化物能感光也。倘不用膠質溶液。則所生之銀化物。必向下沈澱。而不成爲感光膠矣。用膠質溶液所以阻止其沈澱。而使硝酸銀漸漸加入時。所生之銀鹽類平均散佈於溶液之中。將此膠汁塗於紙或軟片之上。俟其冷下。則成漿狀之物。乾燥時即成一光滑之感光銀化物膠面矣。

攝影材料之須經顯影手續者。不可含有過量之可溶性銀。故製造感光膠面時。甯多加溴化物或氯化物。否則如有過量之可溶性銀存在。則顯影時。軟片之全體表面。立即發生濃霧色之狀態。然在素利澳紙 (Solio paper) 則常有過量之可溶性銀存在。因其不須經過顯影之手續。而但求曬像時之迅速

耳。影像既得。將其調色及定影後。即可告竣。但素利澳紙亦可顯影。用酸性顯影劑或溴化物以移去其過量之硝酸銀可也。

昔時照相常印於印像紙(Printing-out papers)上。現在則皆用氯化物及溴化物之顯影紙(Developing out papers)。此種紙上塗有不含遊離硝酸銀之顯影膠汁。其化學作用正與製底片(Negatives 即軟片及乾片等)時所用者相同。

凡底片上所塗之化學品。常含有溴化銀及少量之碘化銀。其感光力之強弱。視製造感光膠時之溫度及加熱之時間而定。大約溫度較高。時間較長。則感光力愈強。

以慢性之溴化物顯影膠塗於紙面。即成爲溴紙亦稱咪紙(Bromide paper)。係曬影及放大時所用。感光力較弱之曬紙。不含溴化銀而含氯化銀。用人造光接觸法顯影時常用之。

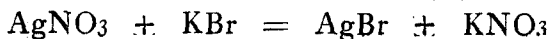
製造硝酸銀之第一步手續。將銀溶解於硝酸中。將硝酸中之氫代去而成硝酸銀。所排出之氫。復與一部份之硝酸起作用。而分解之。此硝酸銀則在溶液中沈澱。成無色透明之片狀結晶體。

硝酸銀(Silver nitrate)：攝影術中所用之硝酸銀。必須十分純粹。然平常之金屬銀中。大都含有銅及鉛等之雜質。故須先將此種雜質除去。方可得純粹之硝酸銀。吾人用重複結晶法(Recrystallization)。即可達此目的。

柯達公司因欲求純粹可靠之硝酸銀。故自行設廠製造。爲全世界最大之硝酸銀製造廠。其所用之銀。占美國全國所產銀額十一分之一。除造幣廠外。無由過於是者。

硝酸銀在水中極易溶解。對於有機物(Organic material)亦起作用。皮膚,木料,布類等着之。一經曝光。即成黑色。

將硝酸銀之溶液。加入他種元素之溴化物或氯化物溶液中。則發生化學反應。而得不溶性之溴化銀或氯化銀。倘加硝酸銀溶液於溴化鉀之溶液中。則得下式之反應。



硝酸銀 溴化鉀 溴化銀 硝酸鉀

所成之硝酸鉀。仍在溶解狀態而該溶液最後凝聚時。溴化銀即變為濃厚凝結之沈澱物於底部矣。

攝影術中所用之溴化物及氯化物。大都係成自鈉及鉀。二者皆由天然間之鹽淤中得來。此種鹽淤含有多量之氯化物而含溴化物則甚微。故後者之價頗昂。

氯, 溴, 碘三元素。皆從自然鹽或海中提得。碘係由某種海草中取出。此項海草。能從海水中吸收碘素而飽蓄之。氯係青黃色之氣體。性甚毒。令人聞之即感氣閉。溴能發暗紅色之煙霧。其性較氯更毒。在平常溫度時。凝為液體。碘係黑色有光之片狀結晶體。加熱後則變紫色之氣體。茲將攝影術中重要之氯, 溴, 碘, 各化合物。列舉如次。

氯化銨(Ammonium Chloride): 由亞姆尼亞(Ammonia)與鹽酸(hydrochloric acid)作用而成。乃白色之結晶體。能溶於水。以無氣味而蒸發後無殘渣者為佳。

溴化銨(Ammonium Bromide): 性與氯化銨相似。常純粹。惟有時或含有氯化銨之雜質。

碘化銨(Ammonium Iodide): 以無色之結晶體為佳。在亮光中自行分解。而所生之碘即將其自身染成黃色。在水中極易溶化。且易潮解(deliquescent 其定義參看第二十頁)。又能溶於酒精(alcohol)中。

氯化鈉(Sodium Chloride): 尋常之精製食鹽(table salt)已可視為純粹之氯化鈉。如欲得十分純粹之氯化鈉。亦屬甚易。氯化鈉之十分純粹者其性穩妥。而不致潮解。在華氏寒暑表(亦稱法氏表)四十度時。於一百液量盎司之水中。可溶解三十盎司之氯化鈉。溫度昇高。溶解之分量增加甚微。

溴化鈉(Sodium Bromide): 係白色之鹽類。性質與氯化鈉相似。惟溶解更易。

氯化鉀(Potassium Chloride): 係白色之鹽類。性質與氯化鈉十分相似。

溴化鉀(Potassium Bromide): 在水中極易溶解。係無色之立方形結晶體。質常純粹。求其便於攜帶及秤取起見。故尋常所用者。常製成細粒狀。

碘化鉀(Potassium Iodide): 性與溴化鉀相似。極易溶解。其中或含有雜質如碳, 硫, 碘之硫性化合物等。然平常概係純粹者也。碘在水中不能溶解。而能溶於碘化鉀之溶液中。故碘化鉀常可用以製碘之溶液也。

用以使感光銀鹽類發生膠性之膠質。係從獸類之皮及骨中提得。其成分至為複雜。性質亦頗奇特。在冷水中不能溶化。祇行膨脹。一如水溶入於膠質而非膠質溶入於水中。若將水加熱。膠質即溶解。且不拘多少。故膠質在水中之溶解度(Solubility)與鹽類之溶解度。意義截然不同。蓋多投以膠質。僅使溶液變厚。而其溶解仍屬完全。且加熱愈甚。溶液愈形稀薄。而黏性亦愈減少。冷下時則重行凝厚。但較未加熱前為稀薄耳。故將膠質溶液加熱。可使其性質受永久之改變。當其冷凝時。並無乾燥之膠質排出。而其全體溶液同時一併凝為濃厚之漿狀物。此漿狀物。再經加熱。則重復溶解。如此反覆。可經多次。而其性質亦隨時變化。最後可使冷下時。不復凝結。而常為濃厚之膠質液體也。

膠質屬於膠狀體類(Colloids 此字由希臘文化出。即膠黏之意)。其溶液乾燥後。則縮成堅硬平滑如玻璃狀之脆性膠質。將此膠質置於水中。立即膨脹而成漿狀之黏液。此收縮及膨脹之性質。在攝影術中須十分注意。蓋塗過此種感光膠質之攝影材料。浸入水中。膠質即膨脹而吸水。以致軟化。或竟完全溶解。其軟化或溶解之程度則視其所接溶液之性質及溫度而異。少量之酸性或鹼性。增加膠質之膨脹甚多。吾人所用之顯影液概為鹼性。定影液則為酸性。二者皆能增加膠質之膨脹。而當高溫度時為尤甚。欲免斯弊。惟有配製感光膠質時。加以堅膜劑(hardener)。如明礬(Alum)等。即可抵抗膨脹之增加。在平常攝影時。尚未感此困難。但溫度

過高時。應當十分小心也。定影液中亦須加以堅膜劑（如明礬）。各項溶液之溫度常須保持均等。以免膠質受驟然之脹縮。而致軟片上膠膜脫落。或全體發生粗糙之縐紋也。