

成染料显影化学

維 德 姆 著
威 斯 堡 格

中 国 电 影 出 版 社

成染料显影化学

P. W. 維德姆 著

A. 威斯堡格

陈瀛洲 译
閔親銘 校
江苏工业学院图书馆
藏书章

中国电影出版社

1957·北京

內 容 說 明

本書为依斯門柯达公司研究實驗室对彩色片显影化学原理的概論。書中叙述了几种重要的成色显影剂和各种生色組份(偶合剂)，并系統地闡述了成色反应和染料影象的性質。

附“用扩散生色組份逐步进行彩色显影的彩色胶片(柯达克罗姆胶片及其它)”譯文一篇。

本書适用于洗印工作人員、制作胶片人員、化工人員和科学研究人員閱讀。

成染料显影化学

P. W. 維德姆
A. 威斯堡格 著

陈瀛洲 譯

閔觀銘 校

*

中国 电影出版社出版

(北京西单舍饭寺 12 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 039 号

北京外文印刷厂印刷 新华書店發行

*

开本 787×1092 公厘 $\frac{1}{32}$ · 印張 $1\frac{1}{4}$ · 插頁 1 · 字數 27,000

1957 年 12 月第 1 版

1957 年 12 月北京第 1 次印刷

印數 1—1,500 册 定价(11)0.26 元

統一書号: 15061 · 25

成染料显影化学

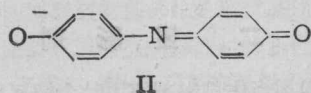
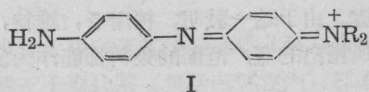
依斯門柯达公司研究實驗室

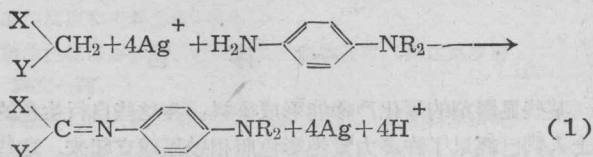
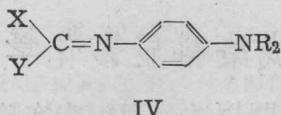
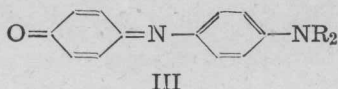
一 序 言

某些显影剂的氧化产物能形成染料，在这些自行生色的显影剂的基础上人們已經盡了許多力量把彩色照相过程建立起来。这些照相过程所連帶的許多困难，大都与自行生色組份把显影功能和形成染料功能結合在同一化合物內的事实有关。在任何情形下，最好是使不同的功能由不同的化合物中来分担，因而使对它們改进的灵活性更大。

如果把被还原了的染料隱色体用作显影剂的話，染料也可以在显影过程中形成。这样的过程已經被証明是难以控制的。它們的显著缺点就是染料的無色母体和染料本身具有几乎同样大小的分子体积；可是，照相显影物質應該易于穿过乳剂，（特別是在多層式系統中），而染料則必須固定不动的。

把从微粒形成染料当作照相显影的一种功能的问题，是当魯道夫·費雪 (Rudolf Fischer) 用已曝过光的卤化銀去影响对-苯二胺和对-氨基苯酚型的显影剂和生色組份之間的氧化縮合反应后所解决的。所謂生色組份就是指含有活性亚甲基或亚甲基的一些化合物，它們能生成醌胺 (I)，醌酚 (II)，醌苯胺 (III)，或氮亚甲基 (IV) 染料。成染料反应用反应式 (1) 表示，其中 X 和 Y 都是使 CH_2 活潑的基团。





在大多数情况下，由于醌胺形成得过于迟缓，以及醌酚的颜色对于 pH 值在中和点附近范围内的变化很敏感，所以新式的成染料彩色照相都依靠醌苯胺染料和氮甲川染料。醌苯胺类染料是首先由柯席令和维特 (Koechlin and Witt) 报导的。他们从酚类和对-亚硝基二烷基苯胺的缩合反应，或是在有氧化剂的存在下，从酚类和对-苯二胺或它的 N-烷基，N,N-二烷基衍生物的缩合反应，制成了这类染料。欧立赫和沙哈斯 (Ehrlich and Sachs) 使对-亚硝基二烷基苯胺和一些含有活性亚甲基的化合物缩合而生成了氮甲川染料。他们认识到：“如果邻位的负性基使氢原子变得更酸性”则缩合反应进行得更为方便。

在 1899 年，顾舍洛和安德生 (Gusserow and Andresen) 曾经使用经摄影曝过光的重铬酸盐胶层以促成对-氨基酚类和对-苯二胺之间的氧化缩合反应，或者同样地应用于和芳胺类或酚类的化合反应中，从而生成醌胺和醌酚。彩色显影法在染料形成过程中能使用照相显影宽容系数 (Complication factor) 方面，具有很大的优点。发明这一加工过程应归功于费雪。由于这一发明，柯席令，维特，欧立赫，沙哈斯和他们的后继者们所指出的宽广范围的染料都能作为摄影染料影象而制造出来了。

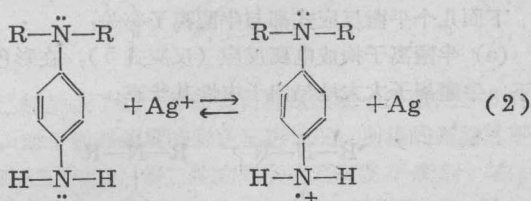
二 显影剂

由于把对-氨基酚类当作显影剂使用时会把反应引向不希望得到的

醌酚，所以重要的成色显影剂都是对-苯二胺的衍生物。其中多用 N,N-二烷基衍生物；一烷基化合物都有显影和担任生色反应的功能，但在光谱吸收和稳定性两方面来说，它们所生成的染料通常都是不够理想的。但是，对-氨基二苯胺的衍生物则已经被认为是在一种生成对氮蒽型染料的加工过程中所用的显影剂。

在简单的 N,N-二烷基-对-苯二胺 (N,N-二甲基-对苯二胺和 N,N-二乙基-对-苯二胺) 的情形下，最大的缺点就是它们的作用迟缓。使用这些化合物时，要想产生反差合适的影象便要求较长的显影时间和较高的 pH 值。因为照相显影过程联系着电子由显影剂向银离子的转移，所以可以想象到：影响 N,N-二烷基-对-苯二胺的显影能力的一种因素，就是它们的释放电子的能力。极谱的半波电势是对这种能力的衡量标准，半波电势和 N,N-二烷基-对-苯二胺的照相显影能力之间的关系已经被确定。如果把某些供电子的取代基引入到伯氨基的邻位，这些取代基便会使半波电势 (原文此处为 half-way potential, 系排印错误——译者注) 趋向于更加正性，并且使显影剂更加活化。

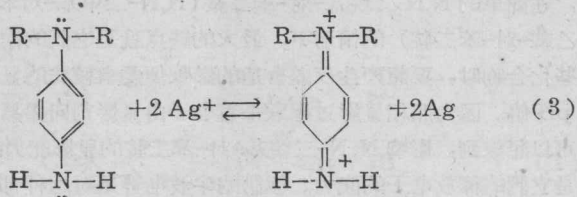
如果把同样的取代基取代基引入到叔氨基的邻位，那么，这些取代基便会将半波电势移至更大的负性值并且会减低显影剂的能力。这种性质的解释如下：当一分子的 N,N-二烷基-对苯二胺在溶液中和银离子作用时，有一个电子被转移并且有一个半醌离子形成 (反应式 2)：



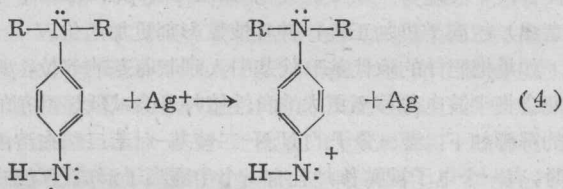
半醌离子和中性半醌游离基的最稳的共振杂合体 (见下，反应式 5) 只有当叔氨基上的三个取代基 (包括苯环在内) 都处于同一平面时才能形成。如果这种平面构型被叔氨基邻位的取代基所阻，半醌的形成便会受到妨碍，半波电势便会比没有空间障碍时的正性值小。

当一分子的 N,N-二烷基-对-苯二胺在被吸附到一个表面上 (卤化

銀微粒的表面或電極的表面)而被氧化時,在解除吸附作用以先有兩個電子被移去的可能性是不能忽略的(反應式3)。在這樣的情形下,可能會有醌二亞胺離子生成,並且也一定要引用同一立體化學見解加以考慮。但半醌離子的正電荷將會使第二個電子變得更為難以脫離,電離反應(反應式5)便會插進來加以干擾。

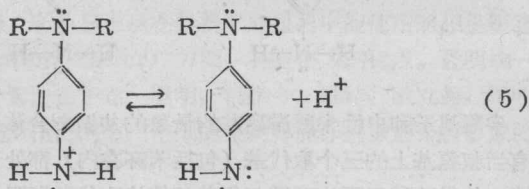


中性游離基形態的半醌,無疑地是一種強還原劑,本身被氧化成醌二亞胺(反應式4):

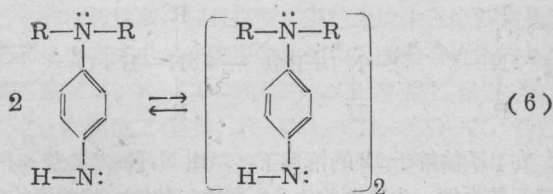


下面幾個平衡反應式都與半醌離子有關:

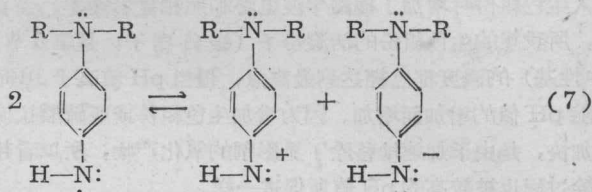
(a) 半醌離子構成電離反應(反應式5),在彩色顯影的pH值情形下,半醌離子大大地趨向於中性基狀態。



(b) 半醌和它的二聚合體(醌·氫醌)之間存在着平衡關係(反應式6)

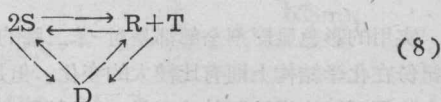


(c) 在不均衡反应中，两分子半醌（或一分子醌·氢醌）和一分子的醌二亚胺及一分子显影剂平衡（反应式 7）：



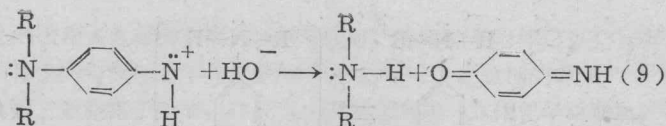
显影剂的氧化产物和亚硫酸盐之間能进行很迅速的反应。

已被氧化的显影剂系統中的平衡証实了密歇尔 (Michaelis) 的一般性簡式 (反应式 8)，式中 S 为半醌；D 为半醌的二聚合体醌·氢醌；R 为未被氧化的对-苯二胺；T 为醌二亚胺。



关于这一平衡系統已經發表了的大部份資料都是根据 pH 值低于 8 的条件下进行研究而来，对于較高鹼度的彩色显影情况，所得的結論并不完全实用。例如，N,N-二甲基对-苯二胺的濃度达到高度平衡时，在 pH 值等于 7 时，已經有半醌被發現。近来的一些研究已經証明：在 pH 值等于 10 或者更高的情况下，半醌的濃度非常的低。

半醌能进行一种不可逆的分解反应，这个事实是已經被注意到的，如果溶液的 pH 值增加，这种分解反应速率便会迅速地增快。这种說法对醌二亚胺同样适用。被氧化了的 N,N-二烷基-对-苯二胺的鹼性分解主反应就是叔氨基从醌二亚胺上割裂下来 (反应式 9)：



在 pH 值等于 12 的情形下，以由 N,N-二乙基-对-苯二胺所生的醌二亚胺为例，半衰期约为 8.8 毫秒。其他一些普通的彩色显影剂都具有同级的半衰期。

氧化反应(2)和(3)都被写成平衡式。这是按照观察结果写成的——加入生色组份时增加了极谱半波电势和照相显影速率。当 pH 值等于 10 时，所设想的生色组份的活泼份子（鎂负离子，是第 5 节）和显影剂（中性基）的浓度都已经达到最高点，但当 pH 值高于 10 时，显影速率就随 pH 值的增加而增加。因为增加生色组份或亚硫酸盐使照相显影速率加快，是由于加速地移除了显影剂的氧化产物，所以看起来仿佛这种移除过程也被较高的 pH 值所促进一样。

对-苯二胺和它的大部份衍生物都能使某些人患染严重的皮肤敏感症。这种致病特性可以借某些类型的取代反应大大减低，其中值得注意的是把磺胺基或羟基引入到 N-烷基链上。

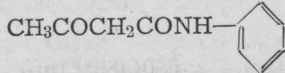
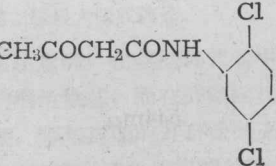
三 生色组份

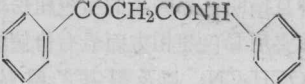
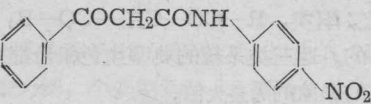
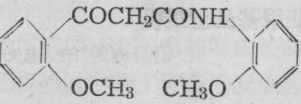
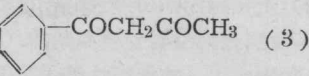
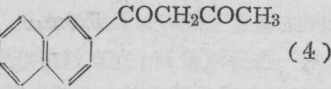
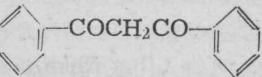
实用的彩色显影剂全部都是对-苯二胺的衍生物，而已知的实用生色组份在化学结构上则有比较大的变化。但是，差不多全部这些不同的化合物都可以恰当地归并成三类：(a) 开链亚甲基化合物，(b) 环状亚甲基化合物，(c) 甲川基（即—CH=）化合物。近几年来，在这三类中有很多数目的生色组份已经被发表，其中大部分是获得专利的。许多发现都和分子结构的变异有关，结构的改变给生色组份提供了一些物理性质，使它们能适应于任何类型的彩色照相过程，或者使染料获得改进了的光谱吸收或稳定性。

开链亚甲基化合物可以用 X—CH₂—Y 型的通式代表，其中 X 和 Y 是相同或不同的吸电子基，这些吸电子基使—CH₂—基获得了或多或少的强酸性。生色组份对被氧化了的显影剂的反应能力，和被形成的染料的颜色一样，随 X 和 Y 基不同的组合而有较大的变化。图 1 的表中

列举了大部分已知的增活性基，并且指明了那些生成生色组份的基。包括在圖 1 內的全部組合方式中，在实用彩色照相方面最有价值的是生成品紅染料的酰基乙酰腈类， $R-COCH_2CN$ ；以及酰基乙酰胺类， $R-CO-CH_2CON$ $\begin{smallmatrix} a \\ b \end{smallmatrix}$ ，和間位二酮类， $R-CO-CH_2-CO-R$ ，后二者一般都是用来产生黃色染料的。这三类系統的典型生色组份都列在表 1 中，并且指出了由它們产生的影象的 λ 最大值。

表 1 开鏈亚甲基生色组份

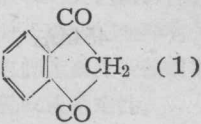
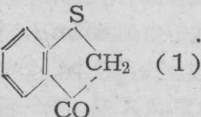
生 色 組 份	染料影象*的 λ 最大
	516m μ
	526m μ
	520m μ
 (1)	538m μ
 (2)	496m μ
 (2) .	454m μ
 (2)	455m μ

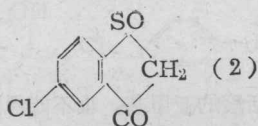
	450m μ
	470m μ
	435m μ
	456m μ
	462m μ
	484m μ

* 用 4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺为彩色显影剂。

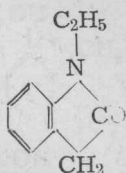
环状亚甲基化合物的代表类型列在表 II 中。这些生色组份生成颜色范围都在由红到蓝之内的染料影象。这一类中最有价值的生色组份都是羧基二氮茂类，它们被广泛地用作生品红色组份。

表 II 环状亚甲基生色组份

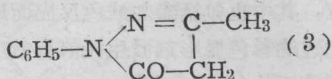
生 色 组 份	染料影象的* λ 最大
 (1)	580(486**)m μ
 (1)	544m μ



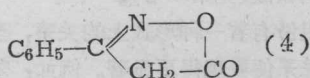
534m μ



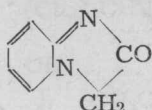
540m μ



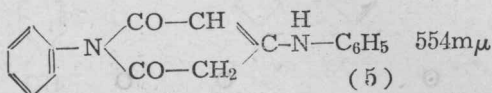
534(448**)m



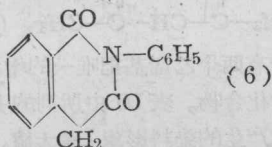
558m μ



550m μ



554m μ

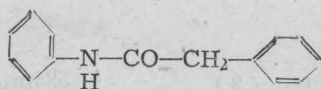


610m μ

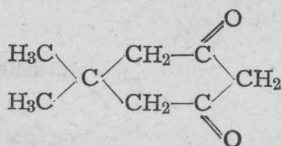
* 用 4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺为彩色显影剂。

** 第二級最大吸收波长。

應該注意到，在某些环状亚甲基生色組份中亚甲基的邻位并不含有二个强的增活性基，而在开鏈結構中，这些强增活性基則是必不可少的。例如，羥基氮茈的非环状同系物 α -苯基乙酰苯胺，沒有和被氧化了的对-苯二胺进行成色反应的趨勢。

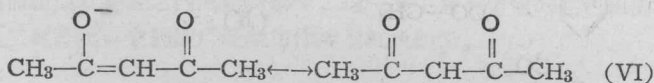


可是在另一种情况下，即使有一个高度活泼的亚甲基，也不能保证它作为一个生色组份的反应能力。例如：



能进行活泼亚甲基的许多典型反应，其中也包括参加成色反应而形成偶氮染料，可是它完全不能和被氧化过的彩色显影剂发生任何有效反应。我们认为这种性质是由于空间障碍的原故（见第5节）。

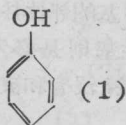
甲川基生色组份和亚甲基生色组份有着一种形式上的关系，当它们的把阴离子结构加以比较时，这种关系便表现得更显著。例如：苯酚阴离子 (V) 和戊二酮-2,4 阴离子 (VI)：



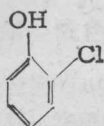
由此可知：酚类生色组份是在其分子中有两个乙烯基把唯一的增活性基和成色反应部位（对位）隔开了的一种化合物。表 III 中所列的是甲川基类型的一些代表性生色组份和由它们产生的染料影象 $\lambda_{\text{最大}}$ 。

表 III 甲川基生色组份

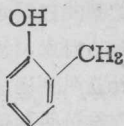
生 色 组 份 染料影象*的 $\lambda_{\text{最大}}$



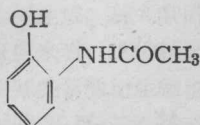
655m μ



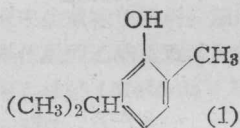
654m μ



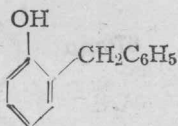
620m μ



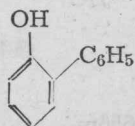
642m μ



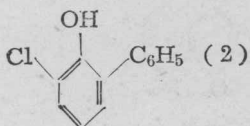
612m μ



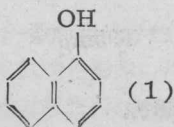
636m μ



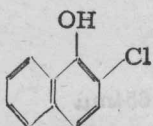
658m μ



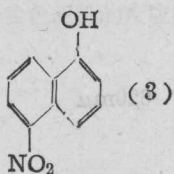
684m μ



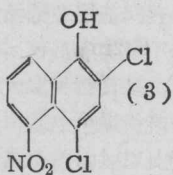
630m μ



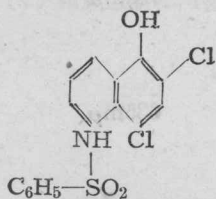
654m μ



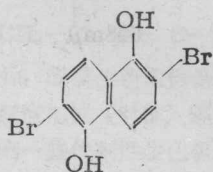
640m μ



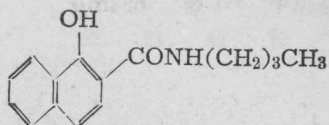
680m μ



670m μ



656m μ



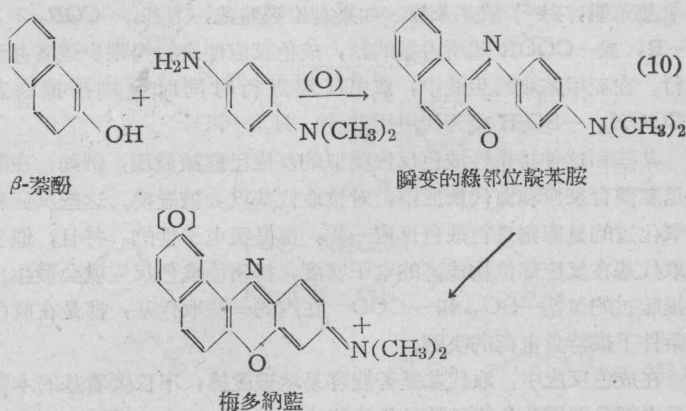
695m μ

* 用 4-氨基-N,N-二乙基-3-甲基苯胺为彩色显影剂。

四 成色反应的位置，成色反应的消除，化学计算

最有趣的一点就是酚类的成靛苯胺反应几乎全部都是在—OH 基的对位进行。在研究經氧化过的 N,N-二甲基-对-苯二胺和各种不同的对位被取代过的酚类之間的成色反应时，沒有發現过在邻位进行反应的迹象；对位取代基或者是完全阻止成色反应的进行，或者是半数被經氧化过的显影剂所置换。近几年来，在試用对-甲苯酚和各种不同的对-苯二胺以得到邻位成色反应时，采用了一些極限范围的反应条件，能够检查出有染料生成。就大家所知，对位已被取代的酚类和重氮化合物的邻位偶合反应来看，这种結果是令人惊异的（見第 5 节）。

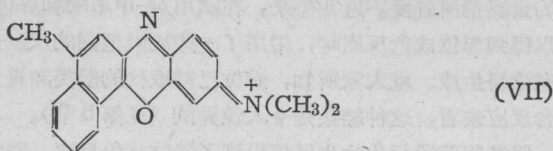
用某些萘酚衍生物也已經得到了邻位成色反应。例如， β -萘酚和經氧化过的 N,N-二乙基-对-苯二胺能进行非常迅速的成色反应。在稀薄碱水溶液中生成綠色染料，随即迅速地轉变为能溶于醋酸乙酯的棕色沉淀。如果把醋酸乙酯提取液和盐酸水溶液一起搖动，水層便带上氧氮蒽型染料梅多納藍 (Meldola's Blue) 的深藍色，成色反应象反应式 10 所列的那样發生：



把 β -萘酚当成彩色显影过程中的生色組份时也会發生同样的反应；結果生成紅棕色影象；用稀酸处理时，紅棕色影象轉变成溶性藍染料。如果酸化过程进行时有磷鎢酸、磷鉬酸或某些有机单宁（卡坦諾尔“Ka-

tanols”)之类的氧氮蒽型染料媒染剂存在时,就能得到一幅深蓝色染料影象。

使用 4-甲基-1-萘酚时也可以观察到同样结果,它和对-甲苯酚不同,能和被氧化过的对-苯二胺进行成色反应。从这一生色组份生成的染料影象几乎近于中性颜色,而且会被强酸转变成绿色染料。这些性质说明了染料具有氧氮蒽结构 (VII):



上面曾经说过,被氧化过的显影剂和某些对位已被取代的酚类进行成色反应时,对位取代基会被置换。可以用简单的靛胺染料酚蓝为例加以说明。这种染料不仅可以由苯酚本身制得,而且也可以由下列一些苯酚的衍生物制成。如:对-氯苯酚,对-溴苯酚,对-羟基苯甲酸,双(对-羟基苯基)甲烷,对-羟基苄醇,对-羟基二苯甲醇,对-苯酚磺酸,对-甲氧基苯酚,对-苄氧基苯酚。如果对位被烷基,芳基, $-\text{COR}$, $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$, 或 $-\text{COOR}$ 基所占据的话,成色反应便进行得很少或者甚至不进行。在亚甲基染料生成中,成色反应进行时同时会排挤掉卤基, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ 或芳代甲川基。

某些和这种排挤性成色反应类似的反应已经被发现,例如,在酚类的重氮偶合反应和卤代反应中,对位取代基就会被置换。这些反应和用被氧化过的显影剂进行成色反应一样,都是吸电子性的。并且,似乎只要取代基在反应部位构成高的电子密度,排挤性成色反应就会发生。上面提起过的包括 $-\text{SO}_3^-$ 和 $-\text{COO}^-$ 在内的一些取代基,都是在成色反应条件下维持负电荷的实例。

在成色反应中,取代基是否能容易地被置换,不仅要看基的本质,而且大部分要看生色组份的结构才能决定。例如,在 α -萘酚 4-位上的取代基显著地比处于苯酚上的同一基更容易被置换些。同样,尽管作为一个生色组份来说对-氯苯酚比苯酚的活性更小些,可是对-氯-邻-甲苯酚却比邻-甲苯酚反应得更快些。对-羟基偶氮苯并不和被氧化过的