



**ХИМИЯ  
и физика  
фотографических  
процессов**

541

К273

УДК 541.18 : 77.02

Рецензент — докт. хим. наук проф. П. М. Завлин

УДК 541.18 : 77.02

К273 Картужанский А. Л., Красный-Адмони Л. В.  
Химия и физика фотографических процессов. — Изд. 2-е,  
стерео. — Л.: Химия, 1987. — 137 с., ил.

Изложены химические и физические основы важнейших стадий фотографического процесса — от изготовления фотоматериала до получения готового изображения. Разнообразные примеры поясняют, как те или иные химические и физические явления и закономерности воплощаются в практических приемах экспонирования и обработки фотоматериалов. В каждой главе содержатся практические советы.

Предназначена для фотолюбителей и практиков-фотографов. Рассчитана на читателя, имеющего знания по физике и химии в объеме средней школы.

К 2903080000-206  
050(01)-57

541

АЛЕКСАНДР ЛЬВОВИЧ КАРТУЖАНСКИЙ  
ЛЕОНИД ВОЛЬДЕМАРОВИЧ КРАСНЫЙ-АДМОНИ

## ХИМИЯ И ФИЗИКА ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Редактор И. Р. Либерман

Техн. редактор Д. Д. Иекрасова

Обложка художника Б. Н. Осенчакова

Корректор Л. С. Лазоренко

ИБ № 1993

Сдано в набор 19.03.86. Подписано в печать 20.08.86. М-46014.  
Формат бумаги 60×90 $\frac{1}{4}$ . Бумага тип. № 1. Литературная гарнитура.  
Высокая печать. Усл. пер. л. 8,5. Усл. кр.-отт. 8,88. Уч.-изд. л. 10,0.  
Тираж 200 000 экз. Зак. 353. Цена 40 коп. Изд. № 3144

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение.  
191186, г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ленинградская типография № 2  
главное предприятие ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР  
по делам издательства, полиграфии и книжной торговли,  
196952, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

© Издательство «Химия», 1983

## ОТ АВТОРОВ

Когда будущий фотолюбитель еще только делает свои первые шаги на поприще фотографии, главные его заботы довольно несложны: надо выработать некоторый автоматизм действий, привыкнуть не делать грубых ошибок при съемке и проявлении, приобрести определенное чутье на выбор сюжета, диафрагмы, затвора — словом, обрести тот минимум навыков, какой избавит его от прямой порчи снимков, доведет их уровень до приемлемого. А затем приходят и более, что ли, «изысканные» заботы — как добиться максимальной выразительности снимка, что-то в нем подчеркнуть или затушевать. На этой стадии основным источником сведений становится чужой опыт, а уж затем и литература. К сожалению, и от опытных практиков, и из книг и журналов чаще можно узнать, что именно следует сделать, и гораздо реже — почему нужно поступить именно так, какова, так сказать, механика того или иного приема. Значит, даже после освоения нового приема работы над снимком любителю обычно остается только гадать, как дальше совершенствовать удачный прием или чем его заменить, чтобы добиться еще лучших результатов.

Между тем, фотография — не только увлекательная область человеческой практики, но и серьезная область научных знаний. На стыке физики, химии, ряда технических дисциплин и на их базе еще с начала нашего века складывалась самостоятельная научная дисциплина — теория фотографических процессов, часто называемая также научной фотографией. Особенно быстро она прогрессировала в послевоенное время, и сейчас для многих стадий фотографического процесса мы имеем довольно стройную теоретическую картину, не только обобщающую данные практики, но и создающую основы для дальнейшего ее развития. К сожалению, едва ли многие, даже опытные, фотолюбители могут сказать, что знают научную фотографию, и немало среди них таких, которые о ней не слышали вовсе. Поэтому мы решили в этой книге помочь фотолюбителям из числа имеющих некоторый личный опыт овладеть основами научной фотографии как базой для дальнейшего совершенствования их практики. А что такое овладение действительно может принести пользу, мы решили тут же показать читателю на разнообразных конкретных примерах, и целый ряд разделов книги доведен до практических соображений и советов.

Книга построена так, что все основные понятия и представления научной фотографии объяснены применительно к черно-белой фотографии, как более простой. Это вовсе не значит, что можно обойти молчанием цветную фотографию, особенно в наше время, и мы не намерены этого делать: мы посвятили ей целую главу, но построили ее так, чтобы было видно, как цветная фотография использует многие принципы черно-белой. Подобным же образом мы подошли и к одноступенной фотографии на основе так называемого процесса с диффузионным переносом изображения (многим любителям этот процесс знаком по фотокомплекту

«Момент») — при его описании тоже взят за основу обычный черно-белый процесс. Среди читателей, наверное, будут такие, которых ни цветная, ни одноступенчатая фотография не интересуют, и они смогут просто опустить соответствующие главы.

Книга наша задумана как научно-популярная, а не просто популярная. Поэтому от нашего читателя требуются все-таки некоторые исходные знания по химии и физике. Мы будем использовать знания в объеме средней школы — на более низком уровне мы не сумели бы изложить материал, намеченный для этой книги, а забравшись на более высокий, рисковали многих отпугнуть. Впрочем, сейчас трудно найти фотолюбителя без среднего образования, кроме, разве, учащихся школ, ПТУ, техникумов. Но так как у них багаж знаний непрерывно пополняется, то постепенно и им наша книга станет полностью доступной. Что касается читателей с образованием выше среднего, то они могут обратиться и к специальным научно-техническим монографиям или вузовским учебникам — перечень наиболее известной литературы такого рода приведен в конце книги. К возможным читателям с более высоким уровнем знаний, паряду с обычными фотолюбителями, мы относим также многочисленных специалистов из разных областей (инженеров, биологов, медиков, историков и др.), которые до сих пор фотографией всерьез не занимались, но в ходе своей основной работы столкнулись с необходимостью прибегнуть к ней. Такие потребители фотографии чаще всего нуждаются в специальных приемах съемки и обработки снимков, но отсутствие знаний по обычной фотографии не позволяет им сразу обратиться к специальной литературе. Как мы думаем, для них наша книга сыграет роль трамплина, введя их в общих чертах в курс дела, а остальное за нас доделает специальная научно-техническая литература — работать с ней они умеют.

Кроме этих категорий читателей книга предназначена и для фотографов-практиков, работающих в различных отраслях науки и народного хозяйства.

У книги два автора, но каждый писал свои разделы самостоятельно. Хотя потом написанное подвергалось совместному обсуждению (иногда еще и с участием других специалистов), авторы готовы принять критику, адресованную не только обоим вместе, но и каждому по отдельности. Поэтому укажем, что А. Л. Картузянским написаны часть главы 1 (пп. 1.1 и 1.2) и полностью главы 2 и 3, а Л. В. Красным-Адмони — остальное; только введение и заключение — плоды совместной работы. Авторы будут искренне признательны за любые замечания и советы.

В заключение мы выполняем долг перед безвременно скончавшимся Яковом Михайловичем Веприком (1919—1981), блестящим педагогом, ученым-химиком и фотографом. Он замыслил эту книгу, продумал ее до деталей, но ни одной строчки написать не успел. Мы, с кем он больше всего обсуждал свои замыслы, считаем своей обязанностью доделать эту работу за него и посвятить книгу его светлой памяти.

## ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени практически вся фотография строилась на использовании светочувствительных слоев, состоящих из затвердевшей взвеси мельчайших (обычно менее 1 мкм) кристаллов галогенидов серебра в желатине. Взвесь (ее принято называть фотэмulsionей или просто эмульсией) в жидким виде при повышенной температуре наносят на подложку — гибкую полимерную пленку, бумагу, стекло — и после охлаждения до комнатной температуры получают фотопленку, фотобумагу или фотопластинки. Система желатина/серебряная соль возникла в середине прошлого века при обстоятельствах достаточно случайных, но прошло свыше ста лет, а лучшего сочетания двух компонентов пока еще не нашли и, как становится все понятнее, едва ли найдут, а почему — читатель кое-что узнает из этой книги.

Когда мы говорим «галогениды серебра», то формально подразумеваем все соли серебра с общей формулой  $\text{AgHal}$ , т. е. содержащие один атом серебра и один атом галогена. Но галогенов четыре — фтор, хлор, бром, иод\* — и столько же солей подходит под общую формулу  $\text{AgHal}$ . Все они светочувствительны, но не все одинаково пригодны для изготовления фотоматериалов: фторид  $\text{AgF}$  неустойчив и слишком легко вступает в реакции с окружающей средой, включая воздух и влагу, т. е. хранения не выдерживает, а иодид  $\text{AgI}$  очень трудно растворяется, что делает его почти недоступным фиксированию после проявления. Остаются хлорид  $\text{AgCl}$  и бромид  $\text{AgBr}$ . Однако первый намного менее светочувствителен, чем второй, и в чистом виде редко используется для изготовления фотоматериалов; в настоящее время эмульсии из хлорида серебра используют лишь в тех фотобумагах (например, «Фотоконт») или специальных фотопластинках, для которых светочувствительность не является главным показателем. Поэтому основным светочувствительным веществом для фотографии оказывается бромид серебра, чистый или с добавкой хлорида или иода, а иногда того и другого вместе.

Из хлорида и бромида серебра легко получить смешанные однородные кристаллы при любом их соотношении, а пропорции определяются требованиями к фотоматериалу. На практике эмульсии со смешанными кристаллами сильно уступают по светочувствительности эмульсиям из чистого бромида серебра и находят применение только в фотобумагах «Бромпортрет», а также «Контабром» и «Новобром». Добавление иодида серебра в состав любых кристаллов ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ ,  $\text{AgBr}$ ) повышает светочувствительность, но доля  $\text{AgI}$  в них не может быть большой:

\* Формально есть еще и пятый галоген — астат (элемент № 85 в таблице Д. И. Менделеева), но в природе он не встречается вовсе, получают его только искусственно в ядерных реакциях, и поэтому его соединения никакого практического значения не имеют, хотя и представляют научный интерес.

взятый в большом количестве AgI перестает равномерно смешиваться с AgCl и AgBr и образует в кристаллах самостоятельные участки обогащенного или чистого AgI, обладающие всеми недостатками последнего. Поэтому не бывает, как правило, эмульсий, в которых бы содержание AgI было выше нескольких процентов. Из эмульсий AgCl + AgI и AgCl + AgBr + AgI упомянутым применяются в бумагах «Иодоконт»; что же касается эмульсий AgBr + AgI, то из них готовят большинство фотопленок, а в пленках достаточно чувствительных, в том числе во всех негативных, ничего другого и не используют. Из AgBr + AgI готовят также наиболее чувствительные фотобумаги, прежде всего для проекционной печати, такие, как широко распространенные «Унибром» и «Фотобром». Наш перечень можно было бы продолжать дальше, но нужен он был для единственной цели: чтобы объяснить, почему в дальнейшем там, где нужно говорить в принципе о любых галогенидах серебра, мы часто будем говорить только о бромиде, даже не оговаривая, содержит ли он те немногие проценты иодида, о которых речь шла выше.

Мы до сих пор не пояснили, что понимается под светочувствительностью, хотя интуитивно каждый имеет представление о ней. Однако в этой интуиции заключена и немалая опасность: многие связывают с этим понятием не саму светочувствительность как свойство вещества, а число, указываемое на упаковке фотоматериала в единицах ГОСТ, градусах DIN и др. На самом же деле число лишь дает количественную характеристику свойства, по строгой терминологии оно и именуется «числом светочувствительности». Само же свойство светочувствительность состоит в способности данного вещества к возникновению в нем изменений под действием света; для фотографии, однако, этого мало, здесь нужны не просто изменения, а стабильные изменения, сохраняющиеся надолго, если не навсегда. Изменения в принципе могут быть самыми разными: переход из одной структурной модификации в другую, химические превращения, в том числе необратимое разложение или возникновение зародышей других веществ (все это встречается у галогенида серебра), но они должны сохраняться и быть видимыми, не обязательно непосредственно (например, по появлению или изменению окраски) — изменения могут выявляться и после дополнительных воздействий, обнаруживая себя любым образом, причем не только и не столько в момент действия света, сколько спустя достаточно большое время. Большая или меньшая светочувствительность говорит о легкости или трудности таких изменений, а число светочувствительности — о том, насколько много или мало световой энергии нужно для их получения: чем меньше энергии идет на получение данной степени изменения, тем это число больше, т. е. оно обратно пропорционально затраченной световой энергии.

Итак, изменения произошли. Как будет рассказано дальше, в фотографическом процессе на галогенидосеребряных фотоматериалах они состоят в образовании ничтожно малых частиц се-

ребра, не поддающихся наблюдению никаким самым совершенным прибором. Однако они есть, и их присутствие обнаруживает себя позже, на стадии проявления, тем, что без них проявление практически невозможно. О механизме проявления мы будем специально говорить неоднократно, а сейчас посмотрим на проявление с совсем иной и, возможно, неожиданной для читателя точки зрения.

Проявление восстанавливает все засвеченные микрокристаллы до металла, т. е. до серебра. Остающиеся незасвеченными микрокристаллы на засвеченных участках и все микрокристаллы на незасвеченных участках растворяют и удаляют из эмульсии на стадии фиксирования. Следовательно, готовое черно-белое изображение (о цветном мы сейчас не говорим), будь то негатив или позитив, состоит только из драгоценного металла. Его мы носим в своих паспортах и других документах, его храним в альбомах, его ставим в рамку на стол или вешаем на стену. И сколько серебра у нас осело, сосчитать трудно, но, во всяком случае, не менее нескольких тонн в масштабе страны. А между тем, сейчас много пишут и говорят о дефиците серебра, о необходимости экономить его, и не только экономить, но и полностью отказываться от его применения всюду, где возможно. И это не пустые слова: в самом деле, серебро на нашей планете близко к исчерпанию. Для привычной нам фотографии, целиком построенной на использовании солей серебра в качестве светочувствительного материала, дефицит серебра уже создал немалые трудности, и они продолжают усугубляться. Применительно ко многим научно-техническим приложениям фотографии появились более или менее удачные бессеребряные материалы и процессы. Однако для любительской съемки и печати пока нет практически никаких заменителей серебра; кстати, в нашей книге пойдет речь лишь о тех разновидностях бессеребряной фотографии, когда с помощью галогенидосеребряных светочувствительных материалов получается иесеребряное изображение (главы 6 и 7). Тем более уместно сказать здесь, что и в серебряной фотографии можно сэкономить немало серебра, если вдумчиво отнести к этой проблеме.

Прежде всего, большую экономию может дать переход от черно-белой фотографии к цветной: серебро, входившее в состав светочувствительного материала, в состав готового цветного изображения не входит, оставаясь полностью в обрабатывающих растворах — отбеливающем, фиксирующем и т. д. Оттуда его можно затем извлечь самостоятельно, с тем, чтобы сдать полученный шлам в приемный пункт завода вторичных драгоценных металлов, чего почти никто из фотолюбителей не делает. (Рекомендации по осаждению серебра и адрес одного из приемных пунктов приведены в приложении.) Еще один и более реальный путь экономии — это централизация проявления и цветных и черно-белых фотоматериалов в специализированных кинофотолабораториях, где обеспечивается полный сбор всех отработанных растворов и извлечение из них серебра. Многим фотолюбителям, особенно опытным, этот путь не нравится, они считают, что обрабатывая свои снимки

дома, они достигают лучших результатов. Не стоит спорить, так ли это; важно другое — если любитель выливает использованные растворы в раковину, он попросту серебрит водосточные трубы. Сознательно этого никто не делает, но и задумываться над такими «мелочами» как-то не принято. А вот результат «мелочей» активно работающий любитель в среднем за год бесцельно и не обратимо растрачивает столько серебра, сколько его содержалось в серебряном полтиннике 1924 года выпуска. Наверное, такими монетами он бы не стал разбрасываться, а вот спускать их в сточные воды не задумывается. Значит, если даже любитель будет сам проявлять свои снимки, никто не освобождает его от долга гражданина и хозяина своей страны бережливо относиться к ее природным богатствам, заботиться о судьбе использованных им растворов как источника вторичного серебра для фотографии и других целей. Надеемся, что с читателями мы на этот счет договорились.

Теперь мы можем перейти к сути процессов с участием серебра и его солей, но прежде — к изложению тех положений химии и физики, которые составляют фундамент научной фотографии и практической фотографии на галогенидах серебра.

## Глава 1

### ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА, ВАЖНЫЕ ДЛЯ ФОТОГРАФИИ

#### 1.1. Кристаллическая решетка галогенидов серебра

В твердом состоянии все галогениды серебра представляют собой ионные кристаллы. Это значит, что их кристаллическая решетка образована правильным чередованием катионов серебра  $\text{Ag}^+$  и анионов галогенов  $\text{Hal}^-$ , которые удерживаются на своих местах по преимуществу электрическими силами притяжения разноименных зарядов.

Решетки бромида и хлорида серебра  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$  относятся к простейшим из возможных — кубическим типа поваренной соли, т. е. ионы в них расположены по трем взаимно перпендикулярным направлениям и расстояние между парой соседних ионов (так называемая постоянная решетки) по всем трем направлениям одинаково (рис. 1). Это расстояние составляет 2,88 Å между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Br}^-$  и вдвое больше между двумя последовательными ионами  $\text{Ag}^+$  или  $\text{Br}^-$ . В хлориде оно составляет

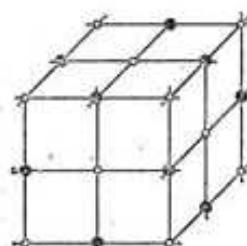


Рис. 1. Кубическая ионная решетка бромида или хлорида серебра.

2,77 Å между ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Что же касается иодида серебра  $\text{AgI}$ , то решетка его более сложна и меняется с изменением температуры; только выше 146 °C она становится кубической, но такие температуры для фотографии не представляют интереса.

В случае совместной кристаллизации нескольких галогенидов серебра в единой решетке все определяется тем, относятся ли их решетки к одному и тому же типу. В случае  $\text{AgBr} + \text{AgCl}$ , когда обе решетки однотипны и постоянные обеих решеток близки, решетка смешанных кристаллов любого состава относится к тому же типу, что и чистых, т. е. является кубической, причем постоянная ее меньше, чем у бромида, но больше, чем у хлорида. Среди анионов в решетке встречаются как  $\text{Br}^-$ , так и  $\text{Cl}^-$ , расположенные вполне случайно, но в пропорциях, соответствующих химическому составу кристалла. В случае разнотипных решеток, как это имеет место, например, для  $\text{AgBr} + \text{AgI}$ , картина более сложна. Пока примесь  $\text{AgI}$  невелика, решетка смешанного кристалла остается такой, как у основного вещества, в данном случае кубической, но с равномерной заменой части ионов  $\text{Br}^-$  ионами  $\text{I}^-$  в решетке в количестве, соответствующем доле примеси. При этом вероятность двух ионам  $\text{I}^-$  оказаться рядом очень мала, а значит, вероятность образования малого участка чистого  $\text{AgI}$  в большом кристалле  $\text{AgBr}$  тоже пренебрежимо мала. Однако по мере увеличения доли  $\text{AgI}$  эта вероятность растет, и при достаточно большой доле выделение  $\text{AgI}$  из общего кристалла в самостоятельный участки вместо равномерного смешивания с  $\text{AgBr}$  становится почти неизбежным; вот почему возможности добавления иодида серебра к другим галогенидам ограничены.

Каждый ион в решетке обладает энергией, которая складывается из кинетической и потенциальной энергии его беспорядочных колебаний вокруг среднего равновесного положения. При наибольшем отклонении иона от среднего положения вся кинетическая энергия переходит в потенциальную, а величина последней равна работе, совершенной при перемещении иона в крайнее положение. Силы, удерживающие ион, являются силами притяжения и отталкивания зарядов по закону Кулона, за их счет и совершается работа. Поскольку эти силы обратно пропорциональны квадрату расстояния, наибольшую роль играют силы взаимодействия данного иона с ближайшими соседями, а их у каждого иона в кубической решетке шесть — сверху и снизу, спереди и сзади, справа и слева, причем действие их попарно уравновешивается.

Энергия решетки кристалла в целом складывается из энергий всех составляющих ее ионов, и хотя зависит от всех сил взаимодействия в решетке, но так как главный вклад в общую энергию вносят силы взаимодействия ближайших соседей, то именно на этой части энергии мы сосредоточим внимание. Если решетка идеальна, т. е. последовательность чередования и взаиморасположения ионов никогда не нарушена, то энергия решетки распределена в среднем поровну между всеми ионами. Любое же нарушение решетки, т. е. правильного расположения ионов, означает наруше-

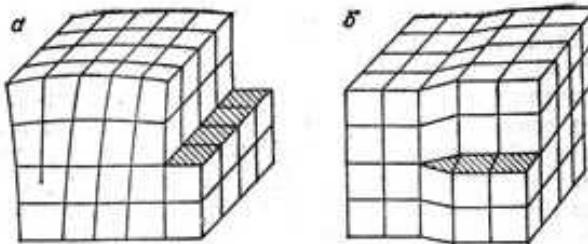


Рис. 2. Примеры дислокаций в кристаллах:  
а — краевая; б — винтовая.

ние попарного равновесия сил, и оно неизбежно облегчает ионам смещение из равновесного положения — притяжение со стороны одного соседа не уравновешивается полностью притяжением с противоположной стороны. Следовательно, вблизи нарушения всегда происходит местное отклонение энергии от средней в сторону уменьшения.

Как известно, если в данной точке пространства потенциальная энергия меньше, чем в окружающих точках, то попавшее в нее тело обладает большей устойчивостью. Так, шарик, вкатившийся в ямку, не израсходовал для этого никакой энергии извне, но выбраться из нее может только за счет внешнего воздействия; поэтому на дне ямки его положение более устойчиво, чем вблизи ее края или за ее пределами. Не случайно в кристаллах места с меньшей потенциальной энергией называют потенциальными ямами, а сравнивая их друг с другом, говорят об их глубине. Эти термины нам понадобятся в дальнейшем.

Нарушения, или, как их чаще называют, дефекты, решетки весьма разнообразны. Их подразделяют обычно по двум важнейшим признакам: во-первых, они бывают точечными, если затрагивают только один ион, и протяженными, если затрагивают несколько (иногда очень много) последовательных ионов, и, во-вторых, они бывают примесными, если обусловлены посторонними ионами, атомами, молекулами, находящимися либо внутри, либо на поверхности кристалла, и собственными, если присущи также химически чистым кристаллам. Начнем с последнего признака.

Из протяженных собственных дефектов назовем, прежде всего, дислокации, т. е. частичный сдвиг одного ряда атомов или ионов относительно соседнего — примеры есть на рис. 2. Далее, нередки случаи, когда кристалл формируется за счет сращивания нескольких более мелких и состоит из отдельных блоков, решетки которых образовывались независимо друг от друга и не согласованы между собой; границы между блоками также являются протяженными дефектами (рис. 3). Сходная картина наблюдается и в трещинах кристалла, когда решетки по обе стороны не совпадают. Наконец, можно отнести к протяженным дефектам и поверхность кристалла: ведь на ней в направлении, перпендикулярном к поверхности, ион всегда имеет соседа только с одной стороны и о равновесии речи быть не может.

Рис. 3. Пример кристаллической решетки при сращивании нескольких блоков.

Из точечных собственных дефектов мы не станем обсуждать дефекты на поверхности еще не полностью достроенной, когда в каких-то ее точках просто недостает атома или иона. Нам интересны так называемые тепловые дефекты в завершенной решетке, возникновение которых связано с излишне большой амплитудой колебаний отдельных ионов в решетке. Поскольку энергия колебаний распределена равномерно между всеми ионами только в среднем, то в каждый момент имеются ионы с амплитудой (а значит и энергией) колебаний больше и меньше средней. В числе первых могут оказаться (хотя их и мало) такие, которые, уйдя от равновесного положения, уже не вернутся к нему — слишком далеко ушли. В результате связь их с решеткой нарушается, и они начинают свободно перемещаться по кристаллу между нормально расположенным ионами, не выходя, разумеется, за пределы кристалла; их называют межузельными ионами, поскольку нормальные положения принято называть узлами решетки. Место, которое такой ион занимал прежде, остается вакантным — это значит, что любой из ионов, соседних с этим местом, потерял соседа и равновесие вокруг него нарушено. Оба дефекта — межузельный ион и вакансия — важны для электропроводности кристалла, что вскоре выяснится при рассмотрении электрических свойств галогенидов серебра. Поскольку число таких дефектов тем значительнее, чем большая средняя амплитуда колебаний, а она растет, в свою очередь, с температурой кристалла, точечные тепловые дефекты играют тем более важную роль, чем температура выше.

Отметим здесь одну особенность бромида и хлорида серебра, не свойственную другим ионным кристаллам: в них точечные тепловые дефекты встречаются почти исключительно среди катионов, причем в довольно большом количестве. Так, при комнатной температуре до 0,01% всех ионов  $\text{Ag}^+$  переходит из узлов решетки в межузлия, т. е. по каждому из трех направлений почти каждый 20-й по порядку ион  $\text{Ag}^+$  отсутствует на своем месте. Среди анионов этого не наблюдается не только при комнатной температуре, но и при более высоких; даже вблизи точки плавления число анионных вакансий меньше числа катионных во многие тысячи раз.

Точечные дефекты возникают и за счет примесей. Если примесь присутствует в ионной форме, она может встроиться в ионную решетку, заняв там место катиона или аниона (возможно, того и другого), в зависимости от ее знака. Если заряд примесного иона такой же, как основного (например, ион  $\text{Na}^+$  или  $\text{I}^-$  в решетке  $\text{AgBr}$ ), то влияние его на энергию и другие свойства решетки обычно невелико, хотя энергия взаимодействия в этом месте решетки слегка изменяется и возникает мелкая потенциальная яма (теперь эти термины вам уже известны). Более значительно



влияние ионов с валентностью иной, чем у основных. Так, ионы  $Cd^{2+}$  или  $Pb^{2+}$  (а их вводят в  $AgBr$  в некоторых специальных эмульсиях), занимая место одного катиона, сообщают решетке заряд двух катионов  $Ag^+$ . Чтобы она осталась в целом нейтральной, как было без примесей, один из ближайших ионов  $Ag^+$  должен покинуть свое место и перейти на положение межузельного. Вместо двух узлов, заполненных одновалентными катионами, получится один, заполненный двухвалентным катионом, одна катионная вакансия и один межузельный катион, т. е. довольно значительное нарушение порядка в решетке.

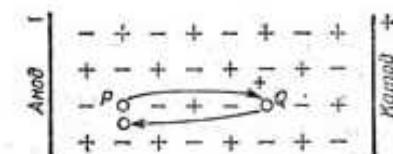
С точечными примесными дефектами могут быть связаны и более сложные образования. Так, могут образовываться конгломераты из нескольких вакансий, межузельных и примесных ионов, а на поверхности кристаллов ионы  $Ag^+$ , находясь на своих местах в узлах решетки  $AgBr$ , могут одновременно участвовать в образовании нарости, например другой соли серебра, скажем сульфида  $Ag_2S$  (последний особенно интересен — см. главу 2) или бромида другого металла (примесного); разумеется, такое соседство вызывает значительные нарушения порядка в соответствующих местах кристалла. Указанным путем, а возможно и другими, на поверхности могут возникать не только точечные, но и протяженные примесные дефекты, но даже самые крупные из них оказываются малы по сравнению с линейными размерами обычных фотоэмульсионных кристаллов.

## 1.2. Электропроводность галогенидов серебра

Галогениды серебра обладают высокой диэлектрической проницаемостью, т. е. способностью ослаблять внешнее электрическое поле: у хлорида серебра она равна 12,2, а у бромида — 13,0. По этому признаку их следовало бы отнести к диэлектрикам, но подобное определение не вполне согласуется с другими электрическими свойствами галогенидов серебра. В частности, даже в темноте они обладают некоторой электропроводностью, хотя и слабой; на свету она резко возрастает, как и у многих полупроводников, а величина удельного сопротивления тоже заставляет отнести галогениды серебра скорее к полупроводникам, чем к диэлектрикам. Более подробное изучение электрических свойств галогенидов серебра показало, кроме того, что в темноте носителями тока в них служат ионы, а на свету — преимущественно электроны, что типично для так называемых фотопроводников. Оба факта заслуживают серьезного внимания.

Выше уже говорилось, что при не слишком низких температурах в кристаллах  $AgHal$  имеется заметное число межузельных ионов  $Ag^+$ , способных перемещаться внутри кристалла, тогда как среди ионов  $Hal^-$  межузельных практически нет вовсе. Если поместить кристалл  $AgHal$  между двумя электродами, в нем должен пойти ионный ток, что и подтверждается опытом. Ионы  $Ag^+$ , доходя до катода, должны будут на нем восстанавливаться до ме-

Рис. 4. Перемещение катионов и их вакансий в кристалле галогенида серебра под действием внешнего поля:  
+ катионы  $Ag^+$ ; - ионы  $Hal^-$ ; O — катионные вакансы.



тала; действительно, такое отложение серебра, т. е. своеобразный электролиз не в растворе, а в твердом теле, при достаточно длительном приложении поля тоже обнаружено на опыте. Читателю, привыкшему считать, что при электролизе происходит разложение вещества и поэтому отложение продуктов электролиза должно идти на обоих электродах, может показаться странным отложение в случае галогенидов серебра только на катоде. Но нельзя забывать, что хотя в электролизе галогенида серебра фактически участвует лишь катионная часть решетки, но двигаются в кристалле не только положительные заряды в виде межузельных ионов  $Ag^+$ : подвижность имеют и вакансии, оставшиеся от этих ионов.

Чтобы понять, как это происходит, применим рассуждение, весьма обычное для физики: если в какой-то точке недостает положительного заряда, то в ней как бы появился избыточный отрицательный заряд, причем во внешнем поле такой вроде бы воображаемый заряд обладает многими особенностями реального заряда. Обратимся к рис. 4. Пусть один из подвижных ионов  $Ag^+$ , оставив после себя вакансию, проходит при своем движении к катоду мимо другой вакансией и займет ее. Тогда об этом событии можно рассказать и как о перемещении катиона в направлении катода из точки  $P$  в точку  $Q$ , и как о перемещении отрицательной ваканси в направлении анода из точки  $Q$  в точку  $P$ . То и другое — перенос заряда, т. е. ток, и нет способа установить, какая из двух версий правильнее по существу. Поэтому принято говорить, что есть и движение катионов, и движение катионных вакансий, а участие их в прохождении тока в электролизе считается равноправным. Физически разница состоит в том, что при движении катионов переносится масса и мы видим отложение вещества на катоде, а при движении вакансий переносится пустота и не только не происходит отложение вещества на аноде, но даже и создается вблизи него своеобразная полость, в которой все больше и больше недостает серебра, ушедшего к катоду, и остается только галоген.

Электропроводность галогенидов серебра в темноте сильно зависит от условий изготовления кристалла, его биографии, что особенно заметно при температурах выше комнатной: здесь различия между отдельными образцами могут доходить до десятков и даже сотен раз. На темновую проводимость галогенидов серебра сильно влияют также примеси солей с валентностью иной, нежели у  $Ag^+$  и  $Hal^-$ ; как уже говорилось, каждый такой примесный ион, включенный в решетку, увеличивает в ней число подвижных

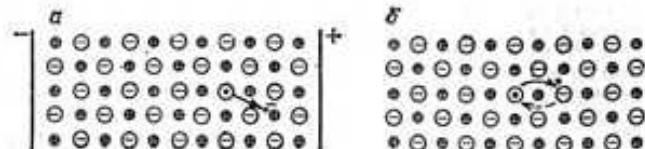


Рис. 5. Движение положительной дырки во внешнем поле:  
а—уход электрона (сплошная стрелка) и образование дырки; б—переход следующего электрона (сплошная стрелка) и перемещение дырки (пунктирная стрелка); •—электрон, ○—дырка.

ионов и их вакансий. Кроме того, ионная проводимость очень сильно зависит от температуры, поскольку определяется именно тепловыми точечными дефектами, а число их при повышении температуры резко возрастает: например, в бромиде серебра при повышении температуры от 0 до 20 °C — более чем втрое. Однако для дальнейшего без большой ошибки можно считать, что при комнатной температуре для микрокристаллов бромида серебра в фотоэмulsionях удельная проводимость довольно близка к  $10^{-11} \text{ м}\cdot\text{Ом}^{-1}\cdot\text{мм}^{-2}$ , а удельное сопротивление — соответственно к  $10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2\cdot\text{м}^{-1}$ ; для хлорида серебра удельное сопротивление раз в десять выше.

При освещении электропроводность галогенидов серебра резко возрастает, причем носителями тока становятся преимущественно электроны (сохранившаяся ионная проводимость на фоне этого тока вообще почти незаметна). Значит, в кристаллах галогенида серебра, как и всех полупроводников, а также многих твердых диэлектриков, свет вызывает внутренний фотоэффект. Выяснилось, что электроны отрываются светом от ионов  $\text{Hal}^-$ ; после отрыва электрона место его освобождения представляет собой анион без электрона, т. е. нейтральный атом  $\text{Hal}$ . С решеткой такой атом почти не связан, поскольку силы в ней по преимуществу электрические, а он нейтрален, и это дает ему возможность уйти из решетки. Однако размеры атома достаточно велики, чтобы мешать ему свободно перемещаться по кристаллу, и поэтому его движение происходит примерно таким же образом, каким перемещается вакансия (было показано на рис. 4). Вероятно, теперь читатель уже не удивится, если место отсутствия электрона мы станем рассматривать как своего рода положительный заряд (его так и называют — «положительная дырка») и будем говорить не только о движении электронов к аноду, но и о движении дырок к катоду; схематически такое движение показано на рис. 5.

Фотоэффект в любом веществе характеризуют так называемой красной границей, т. е. той наибольшей длиной волны, при которой свет еще способен вызывать фотоэффект в данном веществе. Для хлорида серебра красная граница лежит вблизи 380 нм, т. е. в близкой ультрафиолетовой области, видимый свет никакого фотоэффекта в хлориде серебра не вызывает. Для бромида красная граница лежит уже в видимой области, но на самом ее

краю — вблизи 430 нм. Добавление иодида серебра к хлориду и бромиду смешает их красную границу в длинноволновую сторону, в отдельных случаях до 500 нм. Но все это относится к галогенидам серебра без негалогенидных примесей, присутствие которых увеличивает приведенные значения, иногда довольно значительно. Так, в некоторых случаях примесь сульфида серебра в бромиде сдвигала красную границу до 600 нм и более. Имеются также заметные различия в положении красной границы у монокристаллов, не имеющих внутренних протяженных дефектов, и поликристаллов, богатых межблочными границами, у крупных кристаллов и мелких, а также у кристаллов, подвергавшихся и не подвергавшихся деформации; во всех случаях кристаллы менее совершенные имеют более длинноволновую красную границу, чем более совершенные. Если вспомнить, что примеси тоже нарушают совершенство кристалла, внося местные искажения в его решетку, то можно почувствовать за всеми этими фактами общую закономерность: чем более дезорганизована решетка кристалла, тем меньшей энергии светового кванта хватает ей для фотоэффекта (напомним, что длина волны  $\lambda$  больше, тем энергия кванта  $E$  меньше, так как  $E = h\nu = hc/\lambda$ , где  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света в пустоте,  $\nu$  — его частота). С этим общим утверждением сопоставим некоторые сведения из раздела I.1.

Там речь шла о том, что любое нарушение, особенно если оно протяженное, вызывает образование в решетке потенциальной ямы, т. е. малой области с потенциальной энергией меньшей, чем в ненарушенной части решетки, причем яма тем глубже, чем нарушение сильнее. Впрочем, среди нарушений большинство обычно составляют такие, которым соответствуют ямы совсем неглубокие. Если в одну из них попадает электрон, перемещающийся по кристаллу, то его дальнейшая судьба зависит от того, хватит ли тепловой энергии окружающей решетки, чтобы его оттуда вы свободить, или же ему предстоит долгая жизнь в яме. Что эта картина близка к действительности, показали опыты, в которых фототок при освещении галогенида серебра оказывался тем меньше, чем больше создавалось нарушений в решетке кристалла (деформации, примесные включения и дефекты, особенно на поверхности) — иными словами, часть электронов оставалась в ямах временно или навсегда и в прохождении тока не принимала участия. Не все нарушения равнозначны по их влиянию на фототок: те, которым соответствуют более глубокие ямы, оказывают на его величину большее влияние. Остается связать эти данные с зависимостью красной границы от степени несовершенства кристалла.

При фотоэффекте энергия поглощенного света расходуется на работу по отрыву электрона, а что останется — на сообщение ему кинетической энергии; если энергии не хватает даже на отрыв электрона, фотоэффекта не будет, мы окажемся за пределами красной границы. Второе слагаемое может быть различным, поскольку фотоэффект может вызываться квантами с различной энергией, но первое неизменно, как неизменна и сама красная

граница для данного вещества: это слагаемое характеризует разность потенциальных энергий электрона до и после отрыва. Если все места решетки равнозначны, нарушений в ней нет, то эта величина одинакова всюду и определяется свойствами правильной решетки данного вещества в целом. Если же в решетке имеются нарушения, то разность в местах нарушения будет меньше, чем в ненарушенной решетке: в таких местах требуется не вообще вы свободить электрон из узла решетки, а только перенести его из узла на дно данной потенциальной ямы, и чем яма глубже, тем меньше на это нужно энергии. Глубоких ям все перечисленные нами нарушения, как правило, не создают; более того, когда такие ямы нужны (об этом речь пойдет в главе 2), их создают несколько иным путем. Из неглубоких ям, соответствующих обсуждаемым здесь нарушениям, электрон чаще всего может легко выйти, восполнив недостающую ему энергию за счет тепловой энергии окружающей решетки. Так или иначе, в данной ситуации для полной свободы перемещения по кристаллу электрон использует энергию от двух источников — от поглощенного кванта и от окружающей решетки, тогда как если бы нарушений не было и электрон не оказался бы сначала в яме, всю энергию ему должен был бы предоставить поглощенный квант. Такой путь не запрещен и в кристалле с нарушениями, но он не обязателен, и потому для фотоэффекта может хватить и кванта с несколько меньшей энергией; как раз это и находит свое отражение в смещении красной границы в сторону больших длин волн или меньших энергий кванта.

Из сказанного вытекает и другое важное обстоятельство. Не только электрон, находящийся в мелкой яме, может из нее выбраться и получить свободу перемещения в кристалле, но и наоборот: электрон, свободно передвигающийся по кристаллу, может, проходя мимо какого-либо нарушения, попасть в связанную с ним яму; это не требует никакой затраты энергии и, более того, связано с выигрышем энергии, т. е. весьма вероятно. Если яма неглубока, электрон из нее вскоре уйдет, но это не гарантирует, что он не окажется в следующей яме и т. д. Измерения показали, что в кристаллах бромидосеребряных фотоэмulsionий электрон проводит в мелких ямах 99% времени своей жизни и только 1% — в движении. При этом временем его жизни считается время до попадания в столь глубокую яму, что оттуда он уже не выбирается и перестает участвовать в прохождении фототока по кристаллу.

Остается сказать о движении положительных дырок. То, что они тоже перемещаются и вносят вклад в фототок, очевидно уже из рис. 5, но подвижность их в бромиде серебра мала — в 50—100 раз меньше, чем у электронов, и поэтому они вносят лишь малый вклад в перенос заряда, а значит, и в суммарный ток. Нам важно, однако, и другое: направление их движения противоположно направлению движения электронов, и поэтому в присутствии внешнего электрического поля электроны и дырки расходятся в противоположные стороны кристалла. Благодаря этому электрон едва ли встретится с оставшейся от него дыркой и вероятность

возвращения к исходной ситуации (электрон снова на своем месте, атом снова стал анионом  $\text{Na}^-$ )пренебрежимо мала. Однако при обычных условиях экспонирования, когда свет действует, электроны и дырки образуются, а поле, растаскивающее их в разные стороны, не приложено, вероятность такой рекомбинации возрастает, особенно если все электроны и дырки в кристалле фотоэмulsionии образованы за очень короткое время, т. е. выдержка мала. Об этом пойдет речь в главе 3 при обсуждении того, что происходит при экспонировании фотоматериала.

### 1.3. Некоторые химические свойства и реакции галогенидов серебра

Как и любые другие вещества, галогениды серебра могут участвовать в самых различных реакциях, обнаруживая при этом большое разнообразие свойств. Нас здесь будут интересовать лишь те немногочисленные реакции и свойства галогенидов серебра, без которых было бы невозможно проведение фотографического процесса на традиционных галогенидосеребряных фотоматериалах. Эти реакции и свойства относятся к трем важнейшим этапам процесса: частичным превращениям в галогенидах серебра под действием света, проявлению экспонированных фотоматериалов, фиксированию проявленных фотоматериалов. В такой последовательности и будем их рассматривать.

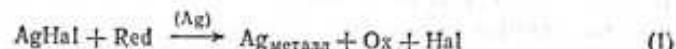
Кристаллы галогенидов серебра химически весьма устойчивы. Правда, при контакте со многими веществами возможно протекание различных реакций, но чаще всего реакции полностью ограничены поверхностью галогенида серебра и, более того, отдельными точками или малыми участками на этой поверхности, а кристалл в целом сохраняет свою химическую индивидуальность. Разложение кристаллов также протекает трудно и требует значительной затраты энергии извне. Одним из источников требуемой энергии может стать свет, поглощаемый в галогениде серебра. При этом происходит реакция



причем судьба двух ее продуктов неодинакова: серебро остается в кристалле, а галоген в виде двухатомных молекул выходит в окружающее пространство. На начальных стадиях разложения серебро собирается в малые частицы в отдельных точках кристалла, и лишь при достаточно сильном экспонировании или другом воздействии (скажем, тепловом) можно обнаружить более или менее сплошной переход галогенида серебра в металл. Более подробно об особенностях протекания реакции на свету будет специально рассказано в следующих разделах. Отметим лишь, что световая энергия, необходимая для полного или хотя бы заметного разложения галогенида, столь велика, что если бы получение серебряного изображения пришлось осуществлять непосредственно, без помощи других химических реакций, фотография никогда не смогла бы приобрести практического значения. Только благодаря

тому, что почти все превращение серебряной соли в серебро идет без участия света, посредством реакции проявления, расход световой энергии удалось снизить до разумных пределов, а превращение, начатое на свету, доводить до конца в темноте.

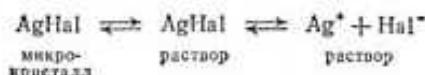
Сущность проявления состоит в восстановлении ионов  $\text{Ag}^+$  из решетки микрокристаллов  $\text{AgHal}$  до  $\text{Ag}$  с помощью специально выбранных реагентов — проявляющих веществ, играющих роль восстановителей. Они передают электроны ионам  $\text{Ag}^+$ , играющим в данном случае роль окислителя проявляющего вещества. Переход происходит преимущественно на тех микрокристаллах, которые подверглись экспонированию и поэтому содержат малые частицы серебра. Происходящую химическую реакцию восстановления можно схематически записать в виде



где Red — проявляющее вещество в активной восстановленной форме. Ox — оно же в окисленной форме; индекс (Ag) над стрелкой означает, что реакция идет при некой форме участия уже имеющегося серебра, возникшего на стадии экспонирования.

Чем сильнее экспонирован данный участок фотоматериала, чем больше число микрокристаллов, в которых возникли малые частицы  $\text{Ag}$ , тем интенсивнее идет проявление и тем больше образуется на данном участке проявленного металлического серебра. Количество образовавшегося серебра в свою очередь определяет степень видимого почернения участка, и в первом приближении эти две характеристики почти пропорциональны. Поэтому между подействовавшим количеством освещения и почернением, возникшим в результате его действия во время проявления, существует однозначная зависимость, одна из самых важных в фотографии (о ней специально см. раздел 2.3).

Если свойство галогенида серебра восстанавливаться в присутствии малых частиц серебра необходимо для получения фотографического почернения, то без способности галогенида растворяться в водных растворах было бы невозможно это изображение сохранить неизменным. Действительно, оставив в проявленном материале неиспользованный, т. е. неэкспонированный галогенид, мы предоставили бы ему в дальнейшем изменяться, в частности разлагаться под действием света, тепла и других внешних факторов, что привело бы к постепенному потемнению непроявившихся участков. Именно поэтому проявленное фотографическое изображение фиксируют, т. е., говоря на языке химии, — удаляют остаточный галогенид путем его растворения. Растворимость любых галогенидов серебра в воде низка, т. е. в раствор переходит очень незначительное количество ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hal}^-$ . Между раствором и микрокристаллами устанавливается равновесие:



Мерой растворимости галогенида серебра, как и любых солей, в воде служит их произведение растворимости (ПР), т. е. произведение концентраций растворенных в воде катионов и анионов данной соли. Величина ПР составляет для  $\text{AgCl}$   $1,6 \cdot 10^{-10}$ , для  $\text{AgBr}$   $6,3 \cdot 10^{-13}$ , для  $\text{AgI}$   $1,5 \cdot 10^{-16}$  при комнатной температуре. Хотя эти величины очень малы, различия между ними вполне ощущимы, и многие любители знают, насколько быстрее фиксируются, скажем, фотобумаги с  $\text{AgCl}$ - или  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ -эмulsionями, чем с  $\text{AgBr}$ - или  $\text{AgBr} + \text{AgI}$ -эмulsionями. На растворимость микрокристаллов галогенида серебра влияет также их размер: чем он меньше, тем растворимость больше, и не случайно позитивные пленки обычно фиксируются быстрее, чем негативные, в которых, как правило, микрокристаллы значительно крупнее.

Однако даже в лучшем случае, взяв мелкозернистую хлоридосеребряную эмульсию, мы не добьемся достаточной растворимости галогенида серебра в воде, чтобы полностью отфиксировать фотоматериал. Остается один выход: связать ионы  $\text{Ag}^+$ , переходящие в раствор, в какие-либо достаточно прочные соединения, например в комплексные, и тогда равновесие написанной выше реакции смещается вправо; иными словами, переход ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hal}^-$  в раствор ускорится. Естественно, чем более прочным будет комплексное соединение, тем с большей скоростью будут растворяться микрокристаллы галогенида серебра. Для оценки прочности комплексных соединений в химии пользуются константой нестойкости  $K$ . Для комплексов серебра она определится как

$$K = [\text{Ag}^+]^{[A^-]^n}/[\text{AgA}_n]$$

Здесь квадратные скобки означают концентрацию веществ в растворе,  $\text{AgA}_n$  — комплекс  $\text{Ag}^+$ ;  $n$  — координационное число, т. е. число анионов комплексообразователя, связанных с  $\text{Ag}^+$ ;  $A^-$  — анион координируемой молекулы.

Величина  $K$  зависит в первую очередь от природы комплексообразующего вещества. Наиболее распространенные в фотографии вещества этого рода — тиосульфаты натрия, калия, аммония (анион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), тиоцианаты тех же катионов (анион  $\text{SCN}^-$ ), цианиды натрия и калия (анион  $\text{CN}^-$ ), сульфиты натрия и калия (анион  $\text{SO}_3^{2-}$ ), гидроксид аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Эти вещества в порядке увеличения  $K$  или уменьшения прочности образуемого ими комплекса можно расположить в следующий ряд: цианиды  $>$  тиосульфаты  $>$  тиоцианаты  $>$  гидроксид аммония  $>$  сульфиты. Из этого ряда следует, например, что цианиды и тиосульфаты растворяют галогенид серебра быстрее, чем сульфиты. Однако пригодность того или иного соединения в качестве фиксирующего вещества определяется не только его способностью растворять  $\text{AgHal}$ . Так, высокая токсичность делает неприемлемым массовое использование цианидов, при работе с гидроксидом аммония выделяются пары амиака, в растворах с тиоцианатами при больших концентрациях последних размягчается эмульсионный слой. В целом наиболее приемлем в качестве фиксирующего вещества тиосульфат натрия (его в обиходе часто называют гипосульфитом).

На скорость растворения галогенида серебра существенно влияет также концентрация комплексообразователя — с ее ростом увеличивается общая скорость процесса и повышается прочность образующегося комплекса серебра. Например, изменением концентрации тиосульфата натрия можно изменять величину  $K$  соответствующих комплексных соединений в  $10^5$  раз, и столь значительное изменение прочности этих соединений не может не сопровождаться значительным изменением скорости растворения галогенида серебра.

Описанные закономерности восстановления и растворения галогенида серебра лежат в основе разработки рациональных рецептур процессов как изготовления фотоэмulsionий (в частности, получения заданных размеров и форм микрокристаллов), так и обработки готовых фотоматериалов.

## Глава 2

### СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ

#### 2.1. Природа светочувствительности галогенидов серебра

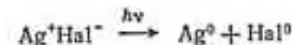
Под действием света в галогениде серебра начинается реакция разложения — так называемый фотолиз (от греческих слов *phos* — свет и *isis* — разложение). На начальной стадии выделение продуктов этой реакции, металлического серебра и газообразного галогена, обычными методами анализа заметить нельзя: слишком малы их количества, особенно если реакция проходит в масштабе отдельного микрокристалла фотоэмulsionии. Более того, как станет ясно из дальнейшего, в самом начале реакция может быть обратимой, т. е. как только свет перестает действовать, а возможно, еще и во время освещения, образовавшиеся продукты фотолиза способны исчезнуть, вновь образуя те пары ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Hal}^-$  в решетке, какие существовали до начала действия света. Между тем, читатель уже знает, что светочувствительность в фотографии означает не просто способность к изменениям под действием света, а способность к стабильным изменениям, и если продукты реакции быстро исчезают, возвращаясь к исходному соединению, заметить светочувствительность такого вещества фотографическим путем не удается.

Обратим внимание на следующее обстоятельство: в решетке серебро и галоген находятся в форме ионов, а после разложения оказываются в форме нейтральных атомов (галоген обычно даже в виде молекул  $\text{Hal}_2$ ). Если вспомнить, что у иона  $\text{Ag}^+$  не хватает одного электрона по сравнению с атомом  $\text{Ag}$ , а у иона  $\text{Hal}^-$  имеется лишний электрон по сравнению с атомом  $\text{Hal}$ , можно сделать

Рис. 6. Отложение серебра в крупном плоском микрокристалле бромида серебра, подвернутом механической деформации и затем сильной засветке, вызывающей образование достаточно крупных частиц серебра.

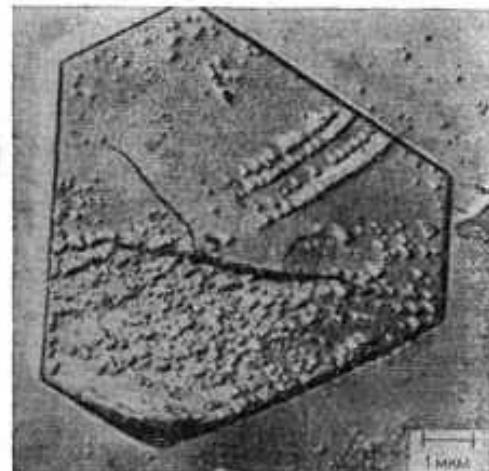
Снимок получен в электронном микроскопе с углеродной прозрачной оболочкой, напыленной на микрокристалл в вакууме и затем отделенной от микрокристалла без нарушения ее формы.

вывод, что под действием света тем или иным путем происходит передача электрона от «богатых» электронами ионов  $\text{Hal}^-$  к «бедным» ионам  $\text{Ag}^+$ . Валовое уравнение реакции так и пишется:



( $h\nu$  над стрелкой означает, что реакция идет не самопроизвольно, а за счет кванта света). Однако отсюда еще не следует, что электрон прямо передается от  $\text{Hal}^-$  его соседу по решетке  $\text{Ag}^+$ . Более того, многие факты показывают гораздо более сложный путь, по которому такая передача идет. Из этих фактов наибольший интерес представляют два.

Во-первых, если оценивать светочувствительность по количеству выделившегося продукта (обычно серебра, поскольку металл для наблюдения удобнее, чем газ), то она тем ниже, чем более совершенен кристалл. Скажем, хорошо выращенный крупный монокристалл бромида серебра в сотни и тысячи раз уступает по светочувствительности фотоэмulsionионным микрокристаллам, растущим в условиях сложных взаимодействий с окружающей средой в присутствии веществ, оказывающих влияние на их поверхность или входящих в состав микрокристаллов в качестве примесей. Правда, совершенный кристалл можно сделать несовершенным, подвернув механическим, химическим, радиационным и иным воздействиям и убедиться, что при этом он действительно становится более светочувствительным; этим подтверждается связь светочувствительности с несовершенством кристалла. Во-вторых, отложение продуктов фотолиза (особенно серебра) никогда не происходит равномерно по объему кристалла, а сосредоточено в отдельных его местах, причем они довольно точно совпадают с нарушениями структуры кристалла. Нередко даже пользуются отложением серебра именно для того, чтобы сделать видимыми протяженные дефекты кристалла — трещины, пустоты, дислокации и т. п. (рис. 6). Следовательно, не могло быть никакой



прямой передачи электрона от аниона к соседнему катиону, а происходила какая-то более сложная цепочка процессов. Хотя она и привела к отложению атома серебра, но коль скоро это произошло не в непосредственном соседстве с тем анионом  $\text{Hal}^-$ , на котором при поглощении кванта света произошел отрыв электрона, то в отложении серебра участвовали еще и какие-то перемещения электронов, ионов  $\text{Ag}^+$  и других партнеров по всему кристаллу. Заметим, для их понимания нам пригодятся сведения об электропроводности и прохождении тока в кристаллах галогенида серебра. Но обо всем этом — в свое время, а сейчас поговорим о другом: если сделать кристалл светочувствительным означает «испортить» его решетку, то посмотрим, как эту «порчу» осуществить в процессе изготовления фотоэмulsionи, т. е. как придать ей нужную степень светочувствительности.

## 2.2. Приготовление светочувствительных материалов, роль желатины и некоторых добавок

Процесс изготовления фотоэмulsionий из галогенидов серебра при всех различиях в деталях обязательно включает несколько принципиально важных стадий. Это образование микрокристаллов галогенида серебра и их рост до нужного размера; придание микрокристаллам нужного уровня светочувствительности; введение в эмульсию разнообразных добавок, формирующих или улучшающих ее свойства; полив на подложку и нанесение других необходимых слоев (защитных, противоореальных и т. д.).

Образование галогенида серебра идет по реакции двойного соляного обмена между нитратом серебра и соответствующим галогенидом (бромидом, хлоридом, смесью бромида с иодидом и т. п.) калия, реже натрия, по уравнению



На этой стадии могут присутствовать также некоторые примесные вещества, обычно из числа дающих ионовалентные ионы для включения в решетку (например,  $\text{CdBr}_2$ , дающий ионы  $\text{Cd}^{2+}$ ), но иногда и более сложные, преимущественно комплексные (хотя бы  $\text{K}_3\text{RhCl}_6$ , дающий ионы как  $\text{Rh}^{3+}$ , так и  $\text{RhCl}_6^{3-}$ ).

Реакция проводится в растворе, содержащем желатину, которая на данной стадии процесса выполняет роль защитного коллоида, предотвращая слипание микрокристаллов, возникновение неправильных форм, получение очень резких различий в размерах между отдельными микрокристаллами (тогда неизбежны резкие различия по светочувствительности). Довольно часто в реакционной среде присутствуют еще и растворители галогенида серебра, в частности аммиак.

Фактически рассматриваемая стадия включает две самостоятельные стадии с различными задачами, но не всегда их можно четко разграничить во времени, и вторая нередко даже идет совместно с первой. Эти стадии суть, во-первых, образование и начальный

рост микрокристаллов и, во-вторых, так называемое физическое созревание, требующее повышенной температуры и состоящее в установлении заданного распределения микрокристаллов по размерам, в том числе благодаря росту более крупных из них за счет более мелких. Практически после физического созревания размеры микрокристаллов ни на одной из последующих стадий не изменяются, так что, быть ли эмульсии крупно- или мелкозернистой, однородной или разнородной по размерам микрокристаллов, определяется именно здесь. Все следующие стадии влияют на иные свойства, прежде всего на светочувствительность: после физического созревания она еще очень невелика, и если назначение фотоматериала не требует высокой или хотя бы умеренной светочувствительности, ее можно оставить на уровне, достигнутом во время физического созревания. Впрочем, сейчас такие материалы очень редки, разве что диапозитивные пластиинки и некоторые пластиинки для голограммы, но с ними фотолюбителю сталкиваться не приходится.

Следующая стадия, которую называют химическим созреванием, состоит в выдерживании образованвшейся взвеси микрокристаллов в желатине, т. е. сформировавшейся эмульсии, в течение определенного времени при повышенной температуре в присутствии веществ, взаимодействующих с поверхностью микрокристаллов. На заре промышленной фотоэмulsionационной технологии этой стадии не знали, она явилась результатом случайного открытия, выявившего значительное повышение светочувствительности (иногда и вуали) фотоэмulsionий при ее прогреве, причем только с желатиной. Так выяснилась еще одна важнейшая функция желатины, для объяснения которой возникло предположение, что желатина содержит в своем составе микропримеси, способные к реакции с галогенидом серебра. В дальнейшем выяснилось, что это действительно так, что различные образцы желатины сильно различаются по активности в реакциях с галогенидом серебра в эмульсиях. Однако контролировать активность желатины в процессе ее производства оказалось очень сложно, и лучше было бы иметь неактивную желатину, без таких примесей, вводя вместо этого примеси сами по себе в дозированных количествах. Для этого следовало узнать, какие именно примеси являются активными и каково их содержание в желатине того или иного происхождения и способа получения. К сожалению, еще и сегодня полного ответа на этот вопрос нет, но бесспорно, что определяющая роль принадлежит некоторым соединениям двухвалентной серы; вместе с тем, весьма важную роль играют некоторые аминокислоты, противодействующие реакциям сернистых соединений с галогенидом серебра. Во всяком случае, использование неактивных или малоактивных желатин и введение таких соединений, как тиосульфаты натрия или аммония —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ , становится все более распространенным приемом.

Кроме сернистых соединений, то ли из желатины, то ли из специально введенных добавок, в химическом созревании часто

принимают участие некоторые соли золота, а иногда и других металлов, в частности VIII группы периодической системы (иридий, родий, палладий). Их вводят как совместно с сернистыми соединениями, так и отдельно, а какие именно и как — зависит от требований к конкретной эмульсии. Во всяком случае, все эти добавки существенно влияют на достигаемые уровни светочувствительности и вуали фотоэмульсии. Гораздо реже созревание ведут с восстановителями галогенида серебра (например, с хлоридом олова, гидразином) вместо сернистых соединений; достичь столь же высокой светочувствительности, как с сернистыми соединениями или золотом, они не позволяют, а любое малое отклонение от заданного режима ведет к появлению сильной вуали (сернистые и другие упомянутые выше соединения в этом отношении менее опасны).

В течение десятилетий не утихают споры, какие именно продукты — серебро или его сульфид — образуются на поверхности кристаллов галогенидов серебра в их реакциях с сернистыми соединениями. Первоначально все считали, что возникают малые частицы сульфида серебра, и невозможность получить высокую светочувствительность с помощью восстановителей, когда на поверхности галогенида заведомо образуются малые частички серебра, еще более укрепляла в этом мнении. Однако постепенно в химии накопилось много данных, хотя и не относящихся непосредственно к галогенидам серебра, но показывающих, что в малых группах атомов или молекул, к тому же на границе двух или более фаз, свойства реагентов и продукты реакций могут быть совсем иными, чем в растворе и в большом объеме. У ряда исследователей возникли сначала соображения, а затем появились и отдельные факты, свидетельствовавшие, что реакции с сернистыми сенсибилизаторами на поверхности микрокристалла галогенида серебра тоже не обязательно вызывают образование сульфида серебра, что продуктом реакции может быть во всех случаях серебро или смешанные частицы серебра и его сульфида, причем размеры, структура, положение частиц на поверхности могут быть столь различными, что не надо ожидать одинакового их влияния на свойства галогенида серебра во всех случаях, даже если состав частиц всегда одинаков. Если используются соли золота, состав продуктов реакции тоже неясен: частички на поверхности могут быть, по разным данным, чисто золотыми или смешанными золото-серебряными, но могут быть и смешанными сульфидами золота и серебра. Еще менее ясно, чем вызывается вуаль, т. е. появление потемнения без освещения при последующем проявлении. Раньше многие склонны были приписывать ее частичкам серебра, какие образуются от восстановителей, но теперь появились и иные данные, например свидетельствующие, что рост вуали примерно соответствует росту количества сульфида серебра во время химического созревания.

Каковы бы ни были разногласия по поводу продуктов реакций, протекающих во время химического созревания, в одном все

согласны, и для этого согласия имеются прямые опытные данные. Именно: любые продукты реакций химического созревания представляют собой примесные (т. е. отличные от галогенида серебра) частицы на поверхности микрокристалла, легче всего образующиеся в наименее совершенных участках поверхности и приводящие к дальнейшему усугублению несовершенства кристаллов вблизи мест своего образования. Уже этого одного достаточно для понимания многих функций таких частичек при последующем экспонировании микрокристаллов светом, а значит, и для понимания того, почему эти частицы так сильно влияют на светочувствительность каждого отдельного микрокристалла и всей эмульсии в целом. Так как любые нарушения и неоднородности решетки кристаллов можно описывать как потенциальные ямы, захватывающие электроны при их движении по кристаллу, а нарушения, возникшие в химическом созревании, всегда значительны, то можно говорить о химическом созревании как о целенаправленном процессе создания достаточно глубоких ям, отличающихся от остальных, случайных ям именно значительной глубиной. Что же касается вуали, то она, возможно, является своего рода незапланированным результатом этого процесса, созданием слишком глубоких ям. Отметим, что такие ямы успешно функционируют только будучи расположены у поверхности. Ямы, даже глубокие, но внутри кристалла, при формировании светочувствительности ничего кроме вреда не приносят, так как конкурируют с поверхностными ямами во время освещения и мешают их функционированию.

За химическим созреванием следует введение разнообразных добавок. Некоторые из них улучшают механические свойства эмульсии при поливе слоя на подложку (обеспечивают лучшее сцепление с подложкой, препятствуют растрескиванию при последующей сушке или оплавлению и сползанию с подложки), другие улучшают сохраняемость готовых фотоматериалов, препятствуя постепенному уменьшению светочувствительности и росту вуали за время между изготовлением и использованием фотоматериала, третьи представляют собой исходные вещества для образования красителей, составляющих изображение в цветофотографических материалах, четвертые расширяют область спектра, к которой чувствителен фотоматериал, и т. д. Функции и природа действия некоторых добавок рассматриваются ниже.

Наконец, идет полив эмульсионного слоя (или нескольких слоев один поверх другого, как в многослойных цветных фотоматериялах) и различных вспомогательных слоев — промежуточных фильтровых слоев в цветных материалах, защитных слоев того или иного назначения, например от механических повреждений, от многократных отражений экспонирующего света в подложке (если она прозрачна, как стекло или пленка) — противоореольных пленок, от возникновения статических электрических зарядов при перемотке в камере или проекторе и т. д. Остается еще нарезать пленку на нужную длину и ширину, сделать перфорационные

отверстия, впечатать по краям маркировку (эти операции на пластинках не проводятся вовсе, а на бумагах ограничиваются только резкой на формат), упаковать и нанести на упаковку необходимые сведения. Если добавить, что практически весь процесс идет либо в полной темноте, либо при минимальном и не всегда удобном для глаза освещении, станет ясно, насколько трудной и тонкой является технология производства фотоматериалов.

Выше упоминалось о добавках, вводимых на стадии подготовки эмульсии к поливу. Две категории добавок заслуживают здесь более подробного обсуждения — оптические сенсибилизаторы и стабилизаторы, так какими во многом определяется реальная светочувствительность фотоматериала.

Красная граница фотоэффекта в галогениде серебра, как говорилось в разделе 1.2, лежит в фиолетовой части спектра для бромида и даже при добавлении иодида смещается не дальше синеголубой; для хлорида она вообще лежит на границе с ультрафиолетовой областью, практически не захватывая видимую. Значит, при съемке обычными стеклянными объективами или при печати через увеличитель, когда ультрафиолетовое излучение совсем не допускается к материалу, мы должны столкнуться с тем, что светочувствительный компонент фотоматериала «плохо видит» почти весь падающий на него свет, а хлоридосеребряный вообще полностью «слеп». Хотя за счет примесей, дефектов решетки, химического созревания красная граница несколько сдвигается в сторону больших длин волн, но такие приемы не позволяют достичь нужных изменений красной границы, и фотоматериал остается «подслеповатым» к зеленому, желтому, красному свету. Поэтому уже выше 100 лет поступают так: в эмульсию вводят красители, поглощающие свет именно в той части спектра, к которой надо сделать чувствительным фотоматериал, например к зелено-желтой, если это ортохроматический материал, или к оранжево-красной, но с частичной «зеленой слепотой», если это материал панхроматический, и без нее, если он изопанхроматический. Не каждый краситель годится для такой процедуры — ее называют оптической сенсибилизацией, — поскольку он должен прежде всего весьма хорошо адсорбироваться на AgHal, образуя с кристаллом как бы одно целое, и удовлетворять еще ряду требований, но в принципе сейчас имеется довольно широкий выбор оптических сенсибилизаторов для разнообразных фотоматериалов. Заметим еще следующее: красители не просто расширяют область спектра, действующую на фотоматериал, но и повышают общую его светочувствительность за счет того, что в белом свете фотоматериал начинает «замечать» не только те составляющие, на которые он реагировал без красителя, но и составляющие, поглощаемые исключительно красителем.

Механизм действия красителей еще не во всем ясен и довольно сложен, что видно хотя бы из следующего. Почти все красители, расширяя «кругозор» эмульсии по спектру, в то же время больше или меньше притупляют ее способность реагировать на

сине-фиолетовую часть спектра, к которой эмульсия была чувствительна еще до введения красителя. Но среди множества известных красителей есть и такие, которые, если их ввести в эмульсию после полива на любой стадии, притупляют ее реакцию на любой свет — и тот, который она чувствовала без какого-либо красителя, и тот, к которому ее сделал чувствительной краситель, введенный до полива. Действие таких дополнительно вводимых красителей — их называют десенсибилизаторами — представляет интерес по преимуществу для теории фотографического процесса. Для практических целей оно, как можно было предположить, не только не полезно, но и определенно вредно.

Бывают, однако, случаи, когда десенсибилизация красителями просто необходима: ее удивительное свойство состоит в том, что если проводить эту операцию на отснятой пленке, например перед проявлением или вместе с ним, то на имеющееся скрытое изображение красителя не действует. Поэтому пленку, даже высокочувствительную изопанхроматическую, выпущенную в растворе десенсибилизирующего красителя, можно проявлять при довольно сильном лабораторном оранжево-красном освещении без ощущимых неприятных последствий; такая возможность практически важна для работы с пленкой, получившей повреждения во время перевозки в фотоаппарате или намотки на улитку проявочного бачка (см. также раздел 4.1 — последний абзац).

Выше отмечалось уже, что во время химического созревания на поверхности микрокристалла галогенида серебра при повышенной температуре идут реакции с микрокомпонентами желатины и другими специально введенными веществами (сернистыми соединениями, золотом и т. п.). Когда созревание заканчивается, эмульсия остается жидкой до момента полива, т. е. температура ее все еще выше комнатной, а поскольку все реагенты остались в ней, созревание может продолжаться. Даже по окончании полива и сушки, когда начинается жизнь эмульсии при комнатной температуре, реакции неизбежно будут продолжаться, хотя и с гораздо меньшей скоростью, сообразно изменившейся температуре. Поэтому светочувствительность и вуаль во время хранения будут изменяться, и спустя достаточно большой срок могут стать совсем другими, чем было записано на упаковке при выпуске материала. Дополнительные осложнения вносят некоторые добавки, содержащиеся в готовой эмульсии, и среди них особенно велико влияние красителей (тем большее, чем в более длинноволновой области поглощает свет этот краситель): как оказалось, красители вызывают сильное понижение светочувствительности во время хранения, хотя вместе с тем препятствуют росту вуали. Поэтому приходится вводить в эмульсию перед поливом специальные добавки, так называемые стабилизаторы, главное назначение которых — помешать изменению чувствительности и вуали при хранении. Все перечисленные изменения свойств во время хранения готового фотоматериала, т. е. от момента его изготовления и до момента использования, принято объединять общим названием «старение».

Не существует стабилизатора, который бы полностью подавил старение, но имеются такие стабилизаторы, которые резко замедляют его. И когда мы читаем на упаковке фотоматериала «проявить не позднее...», то эта дата, отсчитываемая по определенным правилам от дня выпуска фотоматериала, определяется именно действием стабилизатора: после указанной даты гарантировать сохранение светочувствительности в пределах установленного допуска (обычно  $\pm 40\%$  от номинала, указанного на упаковке, а почему — см. в разделе 2.3) нельзя, хотя фактически фотоматериалы нередко вполне годны еще в течение года-двух и даже более сверх даты, простоявшей на упаковке. Как правило, срок годности всегда тем больше, чем ниже светочувствительность, т. е. чем меньше созревала эмульсия: к примеру, пленка «Фото-250» должна сохраняться в течение года, но случается, что она и не выдерживает этого срока, тогда как пленка «Фото-32» должна сохраняться в течение двух лет, а фактически всегда сохраняется дольше, обычно 4—5 лет и даже более, если лежит в прохладном месте. Условимся считать прохладным любое место, где температура выше  $0^{\circ}\text{C}$ , но не превышает  $10$ — $12^{\circ}$ , например бытовой холодильник (но не морозильник!). Во всяком случае, не будь стабилизаторов, хранение фотоматериалов, в особенности высокочувствительных, а также цветных, превратилось бы в серьезнейшую проблему, а сроки годности сократились бы до нескольких месяцев или даже недель и сделали бы бесполезной покупку фотоматериалов про запас.

### 2.3 Численное выражение светочувствительности. Основы сенситометрии

На упаковке фотоматериалов, за исключением фотобумаг, указано число светочувствительности — в нашей стране в единицах ГОСТ, в ГДР и ФРГ в градусах DIN, в США в единицах ASA и т. д. Все эти единицы, иногда лишь с трудом переводимые друг в друга, зависят от метода, с помощью которого число светочувствительности определяется, а вся совокупность таких методов получила название фотографической сенситометрии или просто сенситометрии (от латинского *sensitivus* — чувствительный, и греческого *meteo* — измеряю). В этом разделе мы поясним основные принципы и методы сенситометрии, чтобы читатель нагляднее представлял себе смысл числа светочувствительности, часто используемого в следующих главах, а также и численного выражения некоторых других свойств — вуали, контрастности, широты и т. д. — оцениваемых совместно со светочувствительностью.

Первое, с чего начинают при сенситометрическом испытании фотоматериала — экспонирование светом в специальных приборах — сенситометрах, сообщающих различным участкам фотоматериала разные, но точно известные количества световой энергии, изменяющиеся от одного участка к другому по определенной закономерности. Чаще всего весь ряд экспозиций создают одним

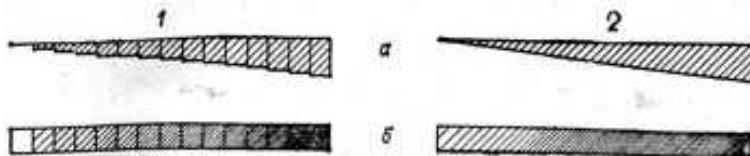


Рис. 7. Оптические клинья:

1 — ступенчатый, 2 — непрерывный;  
а — поперечный разрез; б — вид сверху. Масштаб в поперечном сечении не поддерживается.

лучком света так, что различные участки поперечного сечения пучка ослабляются поглотителем света в разной, но точно известной мере. Среди таких поглотителей чаще всего встречаются так называемые оптические клинья, непрерывные или ступенчатые (рис. 7), где поглощение света, т. е. ослабление проходящего светового пучка, просто пропорционально толщине соответствующего участка клина. Оговаривается также спектральный состав света: чаще всего это свет от лампы накаливания при определенном режиме ее нити, либо прямой, либо максимально приближенный к дневному дополнительным светофильтром; клин или любой иной ослабитель не должен менять состав света. Иногда специально испытывают также чувствительность фотоматериала к желтому или красному свету, поглощаемому только красителем, а у цветофотографических материалов — раздельно к синему, зеленому и красному свету; в этих случаях дополнительно помещают соответствующий цветной фильтр. Каков бы ни был состав света, всегда с высокой точностью измеряют освещенность в плоскости фотоматериала за наиболее прозрачным участком клина, а тогда, зная толщину ослабляющего клина в любом другом его участке, легко подсчитать освещенность на фотоматериале после прохождения света через любой участок клина.

Напомним, что освещенность равна световому потоку на единицу площади освещенного объекта, т. е. характеризует мощность света, падающего на эту площадь. Так как мощность равна энергии, поступающей за единицу времени, то суммарная световая энергия, подействовавшая на единицу площади, есть произведение освещенности на время экспонирования (выдержку); эта величина называется экспозицией и всегда обозначается *H*. В подавляющем большинстве сенситометров выдержка задается специальным затвором с высокой степенью точности, иначе экспозиция будет задана со значительной погрешностью и вся точность прибора станет бесполезной. По причинам, о которых говорится в следующей главе, выдержка берется близкой к наиболее распространенным в практике использования данного класса фотоматериалов — для большинства случаев  $1/20$  секунды.

После экспонирования фотоматериал проявляют, опять-таки в точно оговоренных условиях и с соблюдением предосторожностей, обеспечивающих максимальную воспроизводимость результатов; эти условия для разных типов фотоматериалов различны и должны приближаться к встречающимся на практике. Результатом



Рис. 8. Сенситограмма, полученная с помощью ступенчатого клина с 20 полями. В случае непрерывного клина поля отсутствовали бы и наблюдалось бы непрерывное изменение почернения без скачков.

проявления является сенситограмма (рис. 8), т. е. набор участков (их называют полями), обладающих различным почернением вследствие различий в экспозициях, действовавших на них. Если эти почернения измерить и результаты измерений представить на графике зависимости почернения от экспозиции, основная цель сенситометрического испытания будет достигнута. Однако надо еще договориться, как измерять и выражать почернение.

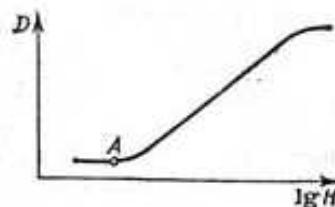
Наличие почернения означает, что свет, попадающий на него при рассматривании проявленного фотоматериала, будет частично поглощен и поэтому окажется ослабленным, а на неэкспонированном участке этого быть не должно. Если на поле проявленной и отфиксированной сенситограммы при измерении падает световой поток  $\Phi_0$ , а после прохождения через это поле от него остается некоторый поток  $\Phi$ , то дробь  $\Phi_0/\Phi$  покажет, во сколько раз поток ослаблен данным почернением. Десятичный логарифм этой дроби, называемый оптической плотностью (в обиходе просто плотностью) почернения и обозначаемый  $D$ , служит мерой почернения. Чем дробь, а значит и ослабление, больше, тем  $D$  тоже больше. Если речь идет о почернении на непрозрачной подложке, как это имеет место у фотобумаг, измеряют отношение падающего светового потока и отраженного, а не прошедшего насквозь, и ослабление светового потока почернением все равно характеризуют дробью  $\Phi_0/\Phi$  и выражают оптической плотностью, т. е. десятичным логарифмом этой дроби. Если, к примеру, в проходящем свете почернение имеет оптическую плотность равную двум, то есть сколько два есть десятичный логарифм ста, значит световой поток при прохождении через данное почернение ослабляется в сто раз. Для измерения  $D$  имеются специальные приборы — денситометры (от латинского *densitas* — плотность). Известно много типов таких приборов, и не всегда имеются веские основания предпочтеть один другому, но тип денситометра, применяемого в том или ином методе сенситометрии, всегда должен быть оговорен.

Результаты измерения всех полей сенситограммы принято представлять на графике, где по оси абсцисс отложен десятичный логарифм экспозиции  $\lg H$ , а по оси ординат оптическая плотность почернения  $D$ . Получается так называемая характеристическая кривая данного фотоматериала, и по ней определяют основные параметры фотоматериала. Такая кривая для негативного материала представлена на рис. 9. Отметим и обсудим ее основные особенности.

Рис. 9. Характеристическая кривая негативного фотоматериала.

Как можно видеть, кривая имеет три четко различных участка — нижний непрямолинейный (его называют областью недодержек), средний прямолинейный (нередко называемый также областью правильных экспозиций) и верхний непрямолинейный (область передержек). Точка  $A$ , в которой впервые обнаруживается почернение, т. е. значение  $D$  начинает отличаться от значения на горизонтальном участке, называется порогом почернения. До этой точки, хотя плотность и не равна нулю, но одинакова при всех экспозициях, а следовательно не вызвана экспонированием. Эта величина складывается из двух: плотности фона  $D_f$ , обусловленной поглощением света в подложке и желатине, остающейся после фиксирования эмульсии, и плотности вуали  $D_0$ , обусловленной серебром, проявившимся в данном месте, несмотря на то, что никакой экспозиции ему не сообщали. Если  $D_f$  от процесса изготовления фотоэмульсионного слоя не зависит, то  $D_0$  чаще всего является прямым результатом химического созревания: значительная вуаль скорее всего вызвана излишним созреванием, сделавшим материал негодным. Впрочем, известны и другие причины, вызывающие вуаль, в частности перепроявление, а также воздействие некоторых внешних факторов (влаги, атмосферных загрязнений, восстановителей, радиоактивных излучений, давления, примесей в подложке и др.) на фотоэмульсионный слой за время между его изготовлением и использованием. Чтобы измерить отдельно  $D_0$ , достаточно на краю сенситограммы соскести эмульсионный слой и измерить оптическую плотность подложки, считая, что она и есть  $D_f$ , т. е. пренебрегая вкладом от желатина в  $D_f$ .

Для нахождения числа светочувствительности (оно обозначается всегда  $S$ ) выбирают одну из точек характеристической кривой (такую точку называют критериальной точкой, критериальной плотностью, просто критерием, а в более развернутом виде — критерием светочувствительности); опуская из нее перпендикуляр на ось абсцисс, находят соответствующую ей экспозицию  $H_{kp}$ . Принято экспозицию выражать в люкс-секундах; поскольку люкс есть единица освещенности, т. е. световой мощности на единице площади, оцениваемой по воздействию на глаз человека, то такие единицы экспозиции пригодны только в случае экспонирования светом из видимой области спектра. Это ограничение не всегда удобно, но измерять освещенность в люксах настолько проще, чем в единицах мощности (скажем, в  $Vt/cm^2$ ), что за отдельными исключениями никаких других единиц для выражения экспозиции, кроме люкс-секунд, в фотографии не применяют, хотя фотоматериалы всегда реагируют также на ультрафиолет, если он присутствует в экспонирующем излучении. Выбор критерия в



разных странах, а иногда и для разных классов фотоматериалов в одной стране, различен. Так, в СССР по действующему ныне сенситометрическому ГОСТу (10691.0-9—73) для черно-белых киноточкой служит  $D = 0,1 + D_0$  (т. е. чистая плотность почернения 0,1 после вычета из нее плотности вуали), а для аэрофотопленок  $0,85 + D_0$ . Поскольку светочувствительность тем больше, чем меньшая нужна экспозиция для получения критериальной плотности, из полученного значения  $H_{kp}$  надо получить некоторое число  $S$ , которое бы убывало по мере роста  $H_{kp}$ . В разных системах сенситометрии такое число конструируют по-разному: в ГОСТах для этой цели берут величину  $0,8/H_{kp}$  для всех пленок, кроме кинонегативных (для тех берут  $0,5/H_{kp}$ ) и аэросъемочных (для них берут  $10/H_{kp}$ ). DIN предусмотрено число  $10 \lg H_0/H_{kp}$  (где  $H_0 = 1 \text{ лк}\cdot\text{s}$ ) и т. д. Разный выбор формул, разумеется, очень затрудняет переход от одних единиц к другим.

Еще один важный параметр характеристической кривой — наклон ее прямолинейного участка, называемый коэффициентом контрастности, а так как его принято обозначать греческой буквой  $\gamma$  (гамма), то в практике фотографии его для краткости называют просто гаммой. Когда материалы относят к высокоДинамическим, то имеют в виду, каков наклон прямолинейного участка. Этот наклон показывает, каким наибольшим различием плотностей можно передать на данном фотоматериале разность логарифмов экспозиций, т. е. отношение самих экспозиций (поскольку логарифм отношения равен разности логарифмов).

Все рассказанное здесь — лишь схема того, как определяют светочувствительность и другие показатели фотоматериала. На самом деле процедура более сложна, так как предусматривает определение числа светочувствительности, коэффициента контрастности, плотности вуали для разного времени проявления и нахождение такого времени, при котором достигается наилучшее соотношение трех названных показателей; именно для него определяют число светочувствительности, которое затем выносится на упаковку. При этом неизбежны некоторые неточности определения. Если же учесть, что полив рулона пленки или бумаги не вполне однороден и по его длине, и по ширине, что даже на однородном материале сказываются колебания в составе и возрасте проявителя и т. д., то оказывается, что число светочувствительности есть число, измеренное довольно приблизительно, и определять его или выражать с большой точностью будет просто самообманом.

Не случайно уже в первых послевоенных вариантах ГОСТа рекомендовалось определять число светочувствительности с округлением до ближайшего числа из геометрической прогрессии со знаменателем  $\sqrt{2}$  (1; 1,4; 2; 2,8; 4; 5,5; 8; 11; 16; 22; 32; 45; 65; 90; 130; 180; 250 и т. д.). В дальнейшем оказалось, что надо в этих числах еще оставить «запас» на постепенное снижение светочувствительности во время хранения в пре-

делах гарантийного срока, и в последних редакциях ГОСТа числа для округления различаются уже не в  $\sqrt{2}$ , а в 2 раза: напомним хорошо известные серии негативных черно-белых пленок «Фото-32», «Фото-65», «Фото-130», «Фото-250» или обращаемых черно-белых кинопленок ОЧ-45, ОЧ-90, ОЧ-180. Каждое такое число теперь означает, что светочувствительность может отличаться от него в ту или другую сторону не более чем в  $\sqrt{2}$  раз, т. е. крайние возможные значения различаются не более чем в  $(\sqrt{2})^2$  раз, иначе говоря вдвое.

Есть и другие параметры, важные в тех или иных случаях. Так, для фотобумаг важно максимальное значение оптической плотности  $D_{max}$ . Поскольку любая бумага непрозрачна и даже матовая неизбежно отражает некоторую часть падающего на нее света, независимо от того, есть ли на ней почернение, то частное от деления падающего светового потока на отраженный никогда не бывает очень большим числом, а оптическая плотность, т. е. логарифм этого частного, редко превышает 1,7—1,8; иными словами, бумага, сколько бы ее ни экспонировали, всегда отразит  $1/50$ — $1/60$  часть падающего потока, и выше указанных значений сделать  $D_{max}$  не удается. Что же касается фотопленок и фотопластинок, то для них величина  $D_{max}$ , как правило, несущественна. Дело в том, что она определяется почти исключительно количеством отложившегося проявленного серебра, а не свойствами подложки, которая в данном случае прозрачна. Наибольшее же количество серебра, которое может отложиться на данном участке фотоматериала, зависит в первую очередь от толщины эмульсионного слоя и концентрации галогенида серебра в нем. Большинство современных пленок и пластинок содержит достаточно галогенида серебра для отложения серебра в количествах, соответствующих плотности почернения 5—6 и более, т. е. ослаблению проходящего света в сотни тысяч и миллионы раз. Следовательно, почернения, близкие к  $D_{max}$  пленки, поддаются измерению даже не на любом, а лишь на специальном денситометре, на глаз же они воспринимаются как полностью непрозрачные и интереса для практики не представляют.

Еще одним важным параметром является так называемая фотографическая широта, т. е. разность логарифмов экспозиций для начала и конца прямолинейного участка характеристической кривой. Здесь необходимо иметь в виду следующее: на снимке экспозиция, полученная от каждой детали объекта съемки, пропорциональна яркости этой детали, т. е. передача экспозиций в изображении равносильна передаче яркостей в объекте съемки. В пределах прямолинейного участка различие логарифмов экспозиций передается наибольшей возможной для данного фотоматериала разностью плотностей; иными словами, любая, хотя бы и едва заметная разность плотностей на прямолинейном участке соответствует меньшему различию экспозиций (и яркостей), чем на каком-либо другом участке характеристической кривой.

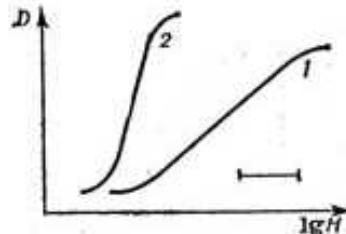


Рис. 10. Характеристические кривые фотоматериалов с большой (1) и малой (2) фотографической широтой.

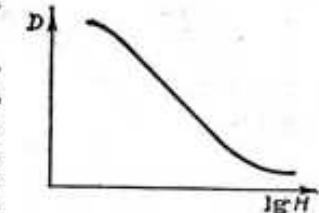
Если выбрать экспозицию так, чтобы она соответствовала середине характеристической кривой, то изменение логарифма экспозиции на величину, показанную горизонтальным отрезком, сохранит экспозицию в пределах прямолинейной части кривой 1, но выведет ее полностью за пределы кривой 2.

Значит, вне прямолинейного участка передача деталей будет всегда хуже, чем в его пределах. Именно поэтому широта, т. е. длина проекции прямолинейного участка на ось абсцисс, важна для получения хорошего снимка. К тому же (это видно из рис. 10) материал с большой широтой менее чувствителен к ошибкам в выборе экспозиции; в свою очередь, большая широта возможна только на материалах с умеренной контрастностью, т. е. с невысоким значением гаммы.

*Если речь идет о съемке объекта, отдельные детали которого сильно различаются яркостью, то может быть, вообще правильно передать их на снимке не удастся: наиболее яркие детали попадут на верхний непрямолинейный участок и сольются из-за малых различий почернения даже при больших различиях в полученной от них экспозиции, а наименее яркие детали, попадающие на нижний непрямолинейный участок, тоже будут плохо различимы все по той же причине. Какими-то деталями, вероятно, придется пожертвовать, а какими именно — наиболее или наименее яркими — остается решать в каждом конкретном случае. Тут-то как раз и важно почувствовать, что лучше — пойти ли на некоторую заведомую недодержку и хорошо передать наиболее яркие детали или на заведомую передержку и хорошо передать наименее яркие, теневые детали; так или иначе, в обоих случаях надо «чувствовать» характеристическую кривую, понимать, чего и в какой мере ждать от заведомо «неправильной» выдержки.*

Вкратце скажем об особенностях сенситометрии цветных фотографических материалов (подробнее об этом говорится в главе 6). В принципе там надо испытывать три отдельных слоя, каждый со своей областью спектра, в которой он чувствителен, измерять поле сенситограмм тремя цветными пучками света, строить три характеристические кривые и т. д. Все это действительно делается при разработке новых материалов, делается также и во время производственного контроля, но на упаковке трех чисел светочувствительности потребитель не найдет: там всего одно число. Это и понятно: при съемке задается одна выдержка и одна диафрагма для данного кадра в целом, а значит, нужно указать тот один показатель, который войдет в экспонометрический расчет. Однако сам показатель строят определенным образом из трех показателей для трех эмульсионных слоев — обычно выбирается число светочувствительности наименее чувствительного из них. Значит, три слоя не должны сильно различаться по своим характеристическим кривым. Действительно, среди параметров цветофотографических материалов, остающихся неизвестными по-

Рис. 11. Характеристическая кривая обращаемой пленки.



потребителю, но хорошо известных разработчикам и технологам, важную роль играют баланс по чувствительности и баланс по контрасту — два показателя, призванные согласовать между собой характеристические кривые трех слоев; эти показатели не только заранее устанавливаются, но и оговорены в соответствующих стандартах.

Многие любители пользуются обращаемыми пленками или проявляют обычные пленки с обращением; то и другое дает сразу позитив вместо негатива. Если характеристическая кривая обычной пленки показывает увеличение почернения с ростом экспозиции, то у обращаемых пленок рост экспозиции вызывает уменьшение почернения. Очевидно, соответствующая характеристическая кривая должна быть зеркальной по отношению к ранее показанной (рис. 11), но по смыслу ее параметры остаются прежними. В частности, число светочувствительности, как и раньше, определяется по некоторой критеринальной плотности и с помощью тех же формул, как и раньше, но если раньше за критерий выбиралась плотность в начале или в нижней части характеристической кривой, то теперь ее приходится выбирать соответственно в верхней части.

Добавим еще несколько слов о физическом смысле характеристической кривой. Она не только представляет объединенную и самую общую форму записи всех показателей фотоматериала, важных при съемке, но и показывает степень однородности микрокристаллов фотоэмulsionии по их светочувствительности. Действительно, на пороге почернения проявляемой становится лишь очень малая доля всех микрокристаллов, а именно наиболее светочувствительные из них, те, которым хватило самой малой (пороговой) экспозиции, чтобы стать проявляемыми. При подходе к  $D_{\max}$ , т. е. на другом конце характеристической кривой, способными к проявлению становятся все микрокристаллы, какие вообще могли стать проявляемыми в данной эмульсии при максимальном экспонировании, т. е. не только более светочувствительные (те стали бы проявляемыми и от меньшей экспозиции), но и самые малоочувствительные из них. Следовательно, протяженность характеристической кривой по оси  $\lg H$  характеризует степень различия имеющихся в ней микрокристаллов по чувствительности; поэтому, скажем, эмульсия с высоким коэффициентом контрастности должна быть сравнительно однородной по чувствительности микрокристаллов, а эмульсия с большой широтой — сравнительно разнородной, и преднамеренное получение того или другого требует, стало быть, определенных мер во время изготовления эмульсии. Что касается вертикальной проекции характеристической кривой, т. е. разности  $D_{\max}$  и  $D_0$ , то она зависит от того, сколько всего микрокристаллов станет проявляемыми при

максимальном экспонировании, сколько — при минимальном, а сколько — безо всякого экспонирования, т. е. показывает соотношение микрокристаллов полезных (участвующих в образовании почернения) и бесполезных, а также полезных и вредных (участвующих в образовании почернения без экспонирования, т. е. выуали).

### Глава 3

## ОБРАЗОВАНИЕ И ПРИРОДА СКРЫТОГО ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

### 3.1. Основная реакция при действии света на галогениды серебра и ее продукты

Как уже говорилось, при действии света на галогенид серебра происходит реакция фотолиза, завершающаяся образованием частиц металлического серебра и газа в молекулярной форме  $\text{Hal}_2$ . Это одна из широкого класса химических реакций под действием света, носящих общее название фотохимических. Следовательно, к фотолизу применимы общие законы таких реакций, и один из них — закон квантовой эквивалентности Эйнштейна — нам сразу понадобится. Он гласит, что каждый поглощенный квант света в реакционной среде вызывает одну и только одну элементарную реакцию; иными словами, каждый поглощенный квант изменяет одну молекулу среды. В нашем случае известно, что поглощение кванта вызывает фотоэффект, т. е. непосредственно приводит к появлению только одного свободного электрона в кристалле галогенида серебра за счет отрыва его от иона  $\text{Hal}^-$ . Однако продуктом фотолиза являются не свободные электроны и возникшие вместе с ними положительные дырки (см. раздел 1.2), а атомы серебра и молекулы галогена. Значит, надо выяснить, во-первых, каким образом образовавшиеся электроны и дырки используются для образования металла и газа и, во-вторых, подчиняются ли закону Эйнштейна количества образовавшихся металла и газа, т. е. действительно ли один электрон и одна дырка участвуют только в одной элементарной реакции разделения молекулы галогенида серебра на ионы, а затем и на атомы.

Обратим сразу же внимание на следующее. Если кристалл галогенида серебра подвергнуть воздействию света, поглощаемого им, достаточно интенсивного и в течение достаточно большого времени, кристалл можно довести до полного разложения. Впрочем, уже и раньше окраска кристалла начнет заметно изменяться, появится бурый оттенок, обусловленный выделением значительных количеств серебра. Однако при тех экспозициях, какие обычно приходятся на долю отдельного эмульсионного микрокристалла в реальных условиях фотосъемки, образуются в лучшем случае сотни атомов серебра, обычно же лишь десятки, а в высокो-

чувствительных эмульсиях даже меньше чем по десятку в одном микрокристалле. Такие количества не только недоступны наблюдению глазом, но и не поддаются обнаружению с помощью луцийших имеющихся электронных микроскопов. Тем не менее, возникновение этих немногих атомов не проходит бесследно для кристалла: при погружении в восстанавливающий раствор (проявитель) кристалл легко восстанавливается целиком до металла, тогда как кристалл, не содержащий этих атомов, либо не восстанавливается вовсе, либо восстанавливается столь медленно, что за обычное время проявления это чаще всего почти не обнаруживается. Таким образом, можно сказать, что фотохимически образовавшиеся атомы серебра служат катализатором восстановления всего кристалла, и именно присутствием или отсутствием такого катализатора объясняется различие, которое проявитель делает между экспонированными и неэкспонированными кристаллами в эмульсии.

Частицы, образовавшиеся из небольшого числа атомов серебра, называют скрытым изображением, подчеркивая этим, что они составляют особое изображение, обнаруживающее себя не впрямую, а лишь своей способностью вызвать образование видимого изображения, предшествовать ему. Однако если экспонирование продолжать и после того, как образовалось скрытое изображение, постепенно возникнет почернение, заметное глазу и без проявления, хотя и слабое; его называют прямым почернением. Для практических целей такой способ получения изображения негоден, но он важен как одно из доказательств серебряной природы скрытого изображения: поскольку переход от скрытого изображения к прямому почернению идет постепенно и непрерывно, то, следовательно, оба они возникают за счет одних и тех же процессов с одними и теми же конечными продуктами. Впрочем, последнее утверждение требует некоторых оговорок.

Правильно то, что реакция, ведущая к образованию скрытого изображения и прямого почернения, одна и та же. Правильно также, что конечные продукты в обоих случаях ведут себя одинаково по отношению к ряду химических реагентов, например окислителей (отбелителей), и притом именно так, как должно вести себя серебро. Однако их химическое тождество прослеживается не во всем: так, кусок металлического серебра, даже малый, катализатором реакции восстановления не служит, а скрытое изображение служит. Причиной этого и некоторых других различий надо считать, что скрытое изображение, хотя и состоит из атомов серебра, металлом в общепринятом смысле не является: для металла характерны кристаллическая решетка, металлическая проводимость (движение свободных электронов, принадлежащих не отдельному атому, а кристаллу в целом) и ряд других свойств, которыми скрытое изображение не обладает. Его относят к так называемым кластерам, т. е. малым группам атомов (не более нескольких сотен), в которых каждый атом в целом и его электроны не до конца потеряли свою индивидуальность и обладают

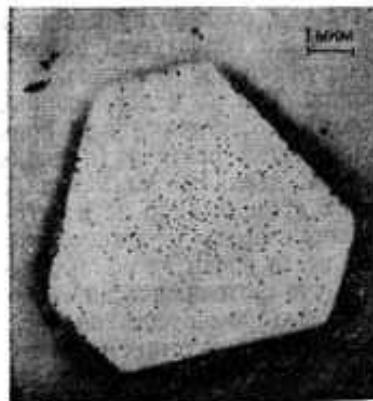


Рис. 12. Отложение фотолитического серебра в отдельных точках крупного микрокристалла бромида серебра и фотолитического брома (в форме №1) в виде сплошного темного облака, связанного желатиной по всему периметру микрокристалла.

Снимок получен в электронном микроскопе после предварительного усиления скрытого изображения до видимого слабым проявлением и растворения остаточного бромида серебра дозированным фиксированием; при этом осталась вся желатиновая оболочка микрокристалла, сохранившая его форму, и на ней удержаны малые частицы проявленного серебра.

известной независимостью поведения по отношению ко всем остальным атомам и электронам, причем индивидуальные отклонения

от средних свойств коллектива тем больше, чем меньше кластер. Поэтому отрыв электрона от атома в кластере требует иной затраты энергии, чем в металлической частице — это доказывается сравнением опытных данных о работе выхода фотоэффекта в кластере и в металле. Имеются и другие подтверждения кластерного характера скрытого изображения.

Раньше мы имели случай отметить, что отложение серебра при освещении кристаллов галогенида серебра происходит неравномерно, почти исключительно в местах сильного нарушения решетки. Хотя непосредственно увидеть, где скрытое изображение отложилось, нельзя, но уже давно было замечено, что проявление (оно требует присутствия катализатора, т. е. скрытого изображения) начинается всегда лишь в немногих точках микрокристаллов фотоэмulsionи, причем число и расположение этих мест определяются условиями химического созревания. Как читатель помнит, во время созревания формируется определенный вид нарушений решетки (примесные включения) и поэтому можно думать, что именно эти предусмотренные нарушения служат местами отложения скрытого изображения, а значит, и катализа проявления. Не будем описывать соответствующие опыты, потребовавшие утомительного счета мест проявления и сложной статистической обработки результатов счета; укажем лишь то, что из них следует совершенно определенно: скрытое изображение отлагается не повсеместно, а преимущественно в местах нарушения решетки, причем главнейшими из них являются как раз примесные включения. Значит, чтобы объяснить, как идет образование скрытого изображения, необходимо иметь объяснение и концентрирования фотохимически образовавшегося серебра в отдельных местах. Что касается галогена, он выделяется со всей поверхности кристалла, и нужно иметь объяснение, почему это не совершается только в отдельных точках поверхности.

Заслуживает серьезного внимания и такой вопрос: если серебро отлагается на поверхности, а выделение галогена тоже идет

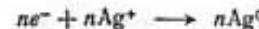
через поверхность, то почему не происходит обратная реакция между серебром и галогеном, ведущая к воссозданию галогенида серебра, т. е. «стиранию» продуктов прямой реакции. Здесь исключительно важным оказалось присутствие желатины: прямые опыты показали, что желатина в фотоэмulsionи выполняет еще одну очень важную функцию — связывание (обычно говорят «акцептирование») фотолитического галогена, особенно брома, причем связанный галоген лишается подвижности и становится неспособным к реакции с фотолитическим серебром. Хорошей иллюстрацией к этому может служить снимок на рис. 12. Отметим, что в крупных монокристаллах галогенида серебра, поверхность которых ничем не защищена, роль обратной реакции оказывается значительной, чем еще больше снижается и без того низкая светочувствительность таких кристаллов.

### 3.2. Скрытое фотографическое изображение и механизм его образования

Итак, мы теперь знаем, что скрытое изображение представляет небольшую группу атомов серебра. Нам, кроме того, известны некоторые явления, характерные для галогенидов серебра в темноте и из свету: существование темновой проводимости, обусловленной движением межузельных ионов  $\text{Ag}^+$ ; отсутствие подвижных ионов  $\text{Hal}^-$ ; возникновение при освещении свободных электронов и положительных дырок, из которых первые гораздо подвижнее вторых; существование в решетке кристалла галогенида серебра нарушений, наиболее значительные из которых имеют примесную природу, возникают в ходе химического созревания и оказывают наибольшее влияние на светочувствительность кристаллов, т. е. на их способность к образованию скрытого изображения. Надо теперь из этих разрозненных сведений построить общую картину. Впервые это сделали в 1938 г. английские физики Р. Гэрни и Н. Мотт (впоследствии лауреат Нобелевской премии). Хотя в дальнейшем предложенная ими картина подверглась дополнению (за почти полвека это неизбежно), а кое в чем претерпела изменения, общие ее положения сохранились по сей день — редкий пример научного долголетия!

Согласно Гэрни и Мотту, дело обстоит следующим образом. Каждый микрокристалл фотоэмulsionи при освещении ведет себя независимо от других, и его последующая судьба — возникновение способности к проявлению или ее отсутствие — не зависит от того, что случится с его соседями. Освещение вызывает в микрокристалле галогенида серебра внутренний фотоэффект, т. е. появление свободных электронов, перемещающихся в пределах микрокристалла до тех пор, пока они не попадут в какие-либо потенциальные ямы, где задержатся на более или менее длительное время. За время их нахождения в яме (тем самым яма приобрела отрицательный заряд) к ним подходят находящиеся вблизи подвижные ионы  $\text{Ag}^+$ , которые влечет обычная сила притяжения

разноименных зарядов. Результатом является возникновение группы атомов серебра по реакции



Поскольку в мелкой яме электроны могли бы и не задержаться надолго и уйти из нее еще до подхода ионов  $Ag^+$ , главную роль в образовании групп атомов играют наиболее глубокие ямы, из которых электроны почти не имеют шансов уйти, а как раз такими ямами, как мы помним, служат примесные частицы, возникшие при химическом созревании. Так объединился в одно целое ряд разрозненных до сих пор деталей.

В этой картине удалось найти место и для других давно известных экспериментальных фактов. Остановимся на двух из них. Во-первых, было доказано, что скрытые изображения, созданные действием света, поглощаемого самим галогенидом серебра (сине-фиолетового, а также ультрафиолетового), и действием света, поглощаемого красителем — оптическим сенсибилизатором зеленого, желтого, красного, совершенно одинаковы. Во-вторых, как уже говорилось, восстановление галогенида серебра до металла в проявителе не идет в отсутствие скрытого изображения. Оба факта в рамках теории Гэрни — Мотта вполне естественны. Действительно, если поглощение света красителем вызовет освобождение в нем электрона, передаваемого затем в галогенид серебра, или передачу в галогенид энергии возбуждения, полученной красителем и достаточной для освобождения электрона в самом галогениде, то все остальное будет происходить так, как если бы свет поглощался непосредственно в микрокристалле. Правда, и по сей день нет окончательного ответа на вопрос, что же делает краситель — передает ли электрон или энергию возбуждения, но возникновение в галогениде серебра свободных электронов после поглощения света красителем доказано прямыми опытами, а значит, ответ, вытекающий из теории Гэрни — Мотта, остается правильным независимо от деталей картины.

Нетрудно понять и второй из названных фактов. Восстановление с точки зрения химии есть передача электронов от восстановителя (который сам при этом окисляется) к восстанавливаемому веществу. Если проявляющее вещество, как и положено восстановителю, передаст микрокристаллу галогенида серебра электроны, те начнут перемещаться по кристаллу, пока не закрепятся в какой-либо потенциальной яме и начнут притягивать к себе ионы  $Ag^+$ . Очевидно, наиболее прочным будет закрепление их в наиболее глубоких ямах, а такими, как мы знаем, будут места сосредоточения скрытого изображения. К этому добавим, что образование атома серебра в яме «углубляет» ее; иными словами, процесс роста частицы серебра на яме путем поодиночного добавления атомов есть в то же время процесс углубления ямы. Значит, со всеми электронами, переходящими от восстановителя, будет происходить то же, что и с электронами, появившимися вследствие фотозефекта, и рост частицы серебра, начавшийся

еще на стадии экспонирования, будет продолжаться на стадии проявления — подчеркиваем, именно продолжаться, а не начинаться.

Не забудем и о судьбе положительных дырок, образующихся одновременно со свободными электронами. Гэрни и Мотт считали, что в образовании скрытого изображения дырки не играют никакой роли по следующим причинам: они малоподвижны, и когда электрон уже далек от места своего освобождения, дырка еще почти не сдвинулась оттуда, т. е. их воссоединение (рекомбинация, как говорят в физике) маловероятно, и процесс вспять не пойдет; дырка же, дошедшая наконец до поверхности кристалла, застает там уже не электроны, а готовые атомы  $Ag^0$ , и хотя в химическом смысле дырка есть просто атом  $Hal^0$ , реагировать с атомом  $Ag^0$  ей трудно — мешает малая подвижность, и присутствие сразу связывающей ее желатины. О том, насколько точны эти утверждения, у нас еще будет случай поговорить, но они по крайней мере не просто исключают дырки из участия в фотолизе, а дают этому определенные основания.

Какие бы изменения и дополнения ни вносились позднее в теорию Гэрни — Мотта, одно осталось незыблым — существование двух стадий образования скрытого изображения, сначала электронной, затем ионной. Сейчас мы перейдем к изложению более детальных и более современных представлений, но в них чередование электронной и ионной стадий сохранится. Основные же изменения, каких теория Гэрни — Мотта потребовала уже вскоре после своего появления, вытекали из соображений о длительности двух стадий. Начнем по порядку.

Гэрни и Мотт допускали, что все свободные электроны могут закрепиться в одной яме. Однако первый попавший туда электрон будет по закону Кулона отталкивать другие идущие к этой яме электроны; простой расчет показывает, что он не подпустит другие электроны к яме ближе, чем на 50—60 Å, т. е. на десяток постоянных решетки галогенида серебра, а это больше размера самой ямы. Значит, пока заряд первого закрепившегося в яме электрона не будет нейтрализован подошедшим ионом  $Ag^+$ , другой электрон к яме подойти не может и если даже он и окажется в яме, то не в этой же, а в другой; вместо возникновения и беспрепятственного роста группы атомов серебра в одном месте начнется в большей или меньшей мере распыление атомов, в том числе и одиночных, по многим местам. Чтобы довести эти соображения до сравнения с прямым опытом, прикинем, о каких временах идет речь.

Точечный заряд  $e$  (электрона) создает на расстоянии  $R$  электрическое поле с напряженностью  $e/eR^2$  (здесь  $e$  — диэлектрическая проницаемость среды, в данном случае  $AgHal$ ). Из физики известно также, что поле с напряженностью  $E$  создает через поверхность  $S$  ток  $I = \sigma ES$  ( $\sigma$  — удельная электрическая проводимость среды, в данном случае темновая в  $AgHal$ , т. е. ионная). Поскольку поверхность вокруг точечного заряда есть сфера, то

$S = 4\pi R^2$ , и поэтому  $I = 4\pi e/e$ . С другой стороны, сила тока  $I$  есть заряд, прошедший через данную поверхность за единицу времени, т. е.  $Q/t$ . Пройдет же через сферу ровно столько заряда, сколько нужно для нейтрализации заряда электрона; значит  $Q = e$ . Отсюда время, нужное для нейтрализации этого заряда, есть

$$t = Q/I = e/(4\pi e/e) = e/4\pi e$$

Раньше уже говорилось, что для бромида серебра  $\sigma \approx 10^{-11}$  м/Ом·мм<sup>2</sup> или  $10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>. Что же касается диэлектрической проницаемости, она составляет для бромида серебра около 13 относительно вакуума, а так как для вакуума  $\epsilon = 1,11 \cdot 10^{-10}$  Ф/м, то для AgBr  $\epsilon = 1,45 \cdot 10^{-9}$  Ф/м, откуда  $t \approx 10^{-5}$  с. Для хлорида серебра  $\epsilon$  относительно вакуума равна 12,2,  $\sigma \approx 10^{-10}$  м/Ом·мм<sup>2</sup>, а значит,  $t$  близко к  $10^{-4}$  с. Раньше указанного времени следующий электрон не сумеет подойти к яме и принять участие в росте группы атомов серебра, т. е. скрытого изображения. Но это, возможно, и не потребуется: если, скажем, за все время экспонирования микрокристалл поглотит десяток-другой квантов, то в среднем время от возникновения одного свободного электрона до возникновения другого составит одну десятую или одну двадцатую всей выдержки. В обычных условиях выдержка редко бывает меньше  $10^{-2}$  с, т. е. от появления одного электрона в яме до появления там другого в среднем пройдет больше времени, чем нужно для нейтрализации заряда первого электрона, и ничто не помешает росту группы атомов серебра в одном месте. Исключение составят случаи очень малых выдержек, интересные для теории и для ряда чисто технических задач, но почти невозможные в фотолюбительской практике; о них речь еще впереди.

Слишком быстрый темп возникновения свободных электронов не является единственным препятствием для роста группы атомов. Препятствием, хотя и по иным причинам, оказывается также слишком медленный темп их возникновения, что случается при больших выдержках и низких освещенностях — ситуации не столь редкой в практике фотолюбителя. Действительно, медленный темп означает, что промежутки времени, в течение которых первый образовавшийся атом остается в одиночестве, велики: так, при выдержке порядка секунды эти промежутки доходят до десятых долей секунды, а при выдержке порядка минуты — до нескольких секунд, что по атомным масштабам составляет огромное время. Представленный самому себе, не связываемый никакими взаимодействиями с другими атомами, поскольку их нет, чужеродный по отношению к решетке, где силы имеют электрическую природу и не действуют на электрически нейтральную частицу, такой атом имеет немалые шансы «распадаться» на исходные составные части — электрон и ион Ag<sup>+</sup>, используя для распада окружающую тепловую энергию. Химически такое утверждение означает просто обратимость реакции



т. е. явление достаточно известное. Имеются многочисленные, хотя и не во всем согласующиеся друг с другом опытные данные, по которым время жизни атома Ag<sup>0</sup> столь мало, что не превышает при комнатной температуре тысячных долей секунды, а чаще бывает и того меньше. Значит, если второй электрон «запаздывает» с появлением вблизи данной ямы (по причине вполне уважительной — он еще просто не возник), то когда он, наконец, возникнет и подойдет к данной яме, у него немало шансов застать ее пустой: имеющийся ион Ag<sup>+</sup> уже вернулся к межузельному состоянию и перемещается по кристаллу, и электрон тоже ушел (его там никто не удерживал — иона нет, решетка нейтральна) и движется по кристаллу; не исключено «возвращение блудного сына» к иону галогена (ныне дырке), откуда электрон был освобожден при поглощении кванта, т. е. рекомбинация. Таким образом, образование частицы скрытого изображения придется начинать заново, и чем реже будут возникать свободные электроны, тем более вероятен именно такой ход событий.

Допустим, однако, что обстоятельства благоприятны и там, где уже есть один атом, возникнет также и второй. Этим ситуация резко изменяется: хотя два атома еще не составляют катализатора проявления, их взаимовлияние стабилизирует пару, и время жизни обоих атомов резко увеличивается, т. е. теперь они скорее всего дождутся прихода третьего электрона, образования третьего атома, не распадаясь, а значит, рост группы атомов продолжится беспрепятственно. Многочисленные опыты (о некоторых речь впереди) показали, что время жизни группы даже из двух атомов доходит до многих суток и во всяком случае изменяется часами. Вместе с тем считать их абсолютно устойчивыми тоже нельзя. Вообще, можно сказать, что среди любых частиц скрытого изображения абсолютно устойчивых не бывает, и даже вполне завершенное скрытое изображение, имеющее свойства катализатора, может постепенно распадаться (уменьшаясь на один атом за раз), если время между экспонированием и проявлением велико, скажем, порядка месяцев или лет, а особенно если экспонированный материал хранится при повышенной температуре.

Трудности роста при высоком темпе возникновения свободных электронов не исчерпываются распылением серебра по многим ямам вместо одной. Дело в том, что глубоких ям, надолго захватывающих электрон и тем гарантирующих ему подход иона Ag<sup>+</sup>, немного и расположены они, как уже сказано, на поверхности микрокристаллов, т. е. там, где при химическом созревании шли реакции галогенида серебра с примесями желатины и где после погружения в проявитель легче всего получать электроны от проявляющего вещества. Если свободных электронов много (температура высок), больше, чем имеется глубоких поверхностных ям, электроны по необходимости закрепляются на всех других мало-мальски глубоких ямах, а среди таких большинство связано с протяженными дефектами — трещинами, дислокациями и другими нарушениями в объеме микрокристаллов. Значит, скрытое

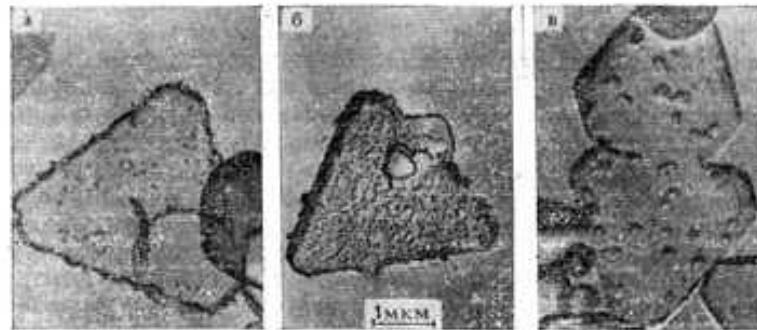


Рис. 13. Различия в числе и в размере центров скрытого изображения при разных условиях экспонирования.

Электронномикроскопические снимки получены после усиления скрытого изображения до видимого, как и на рис. 12, но с последующим разрушением желатиновой оболочки микрокристаллов, пылесосением из них углерода в вакууме и отделением напыленной оболочки (как на рис. 6) с сохранением формы микрокристаллов и выступающих из них частичек проявленного серебра.

*a* — высокая освещенность, малая выдержка (поэтому частички серебра малочисленны и мелки); *b* — тоже высокая освещенность, но большая экспозиция (поэтому частички серебра столь же мелки, но число их много больше, чем на левом снимке); *c* — низкая освещенность, большая выдержка (поэтому частички серебра значительно крупнее, а число их невелико, хотя экспозиция такая же, как на снимке *b*).

изображение начинает образовываться не только на поверхности, но и внутри микрокристаллов, а там прямого контакта с восстановителем нет и функционирование частиц серебра в качестве катализатора проявления невозможно. Хорошо еще, если проявитель содержит растворитель галогенида серебра (им в большинстве проявителей является сульфит натрия и в некоторой мере бромид калия) — тогда спустя некоторое время после погружения в проявитель поверхность микрокристаллов растворится и доступ восстановливающего раствора к скрытому изображению будет открыт; если же взят проявитель мало или вовсе не растворяющий, возникает парадоксальная ситуация — скрытое изображение есть, но выполнить свою основную функцию катализатора ему мешают внешние обстоятельства и проявление не идет.

Такова более детальная картина, вытекающая из представлений Гэрни и Мотта. Нам еще не раз придется возвратиться к ней в следующем разделе, поскольку из нее прямо следуют некоторые соображения, важные для практической фотографии. В качестве иллюстрации к сказанному приведем здесь два снимка (рис. 13), многое проясняющие. А чтобы завершить данный раздел, осталось ознакомить читателя с терминологией, принятой при рассмотрении образования скрытого изображения в специальной литературе — мы не теряем надежды, что кого-то эта книжка толкнет на более обстоятельное изучение рассматриваемых в ней вопросов. Вот они, основные термины.

Устойчивую группу атомов серебра, возникающую при действии света на микрокристаллы галогенидосеребряной фотоэмulsionи, называют центром скрытого изображения. Предполагается,

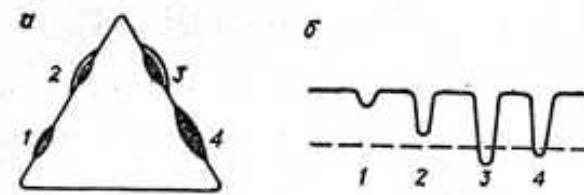


Рис. 14. Схематическое представление различных центров и соответствующих им потенциальных ям:

*a* — центры (черным показано примесное вещество, составляющее центр чувствительности, а белым — фотолитическое серебро); *b* — потенциальные ямы (пунктир — положение электрона в молекуле проявляющего вещества);

*1* — нормальный центр чувствительности, способный принимать свободные электроны только из кристалла галогенида серебра; *2* — малый центр (субцентр) скрытого изображения из кристалла, но не из проявителя; *3* — крупный центр скрытого изображения (т. е. центр проявления), способный принимать свободные электроны как из кристалла, так и из проявителя; *4* — центр зуали или крупный центр чувствительности, способный без экспонирования и дополнения принимать электроны из проявителя.

что она может катализировать проявление; если же такая группа по причине своей малости еще не катализирует проявление, но достаточно стабильна, чтобы сохраняться без «распада» до возникновения на ней еще некоторого числа атомов, ее называют субцентром скрытого изображения. Оба термина зависят не только от размера группы, но и от свойства проявителя: передача электронов от восстановителя к галогениду серебра определяется не только свойствами приемника электронов (в данном случае скрытого изображения), но и его поставщика, т. е. проявителя,

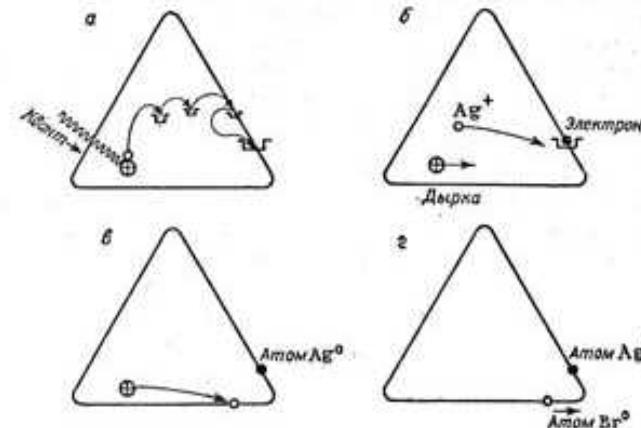


Рис. 15. Схема последовательных стадий образования единичных атомов фотолитического серебра и фотолитического брома, т. е. зарождения скрытого изображения:

*a* — поглощение кванта света ионом  $\text{Br}^-$ , образование свободного электрона и положительной дырки, многократные переходы электрона из одной мелкой потенциальной ямы в другую, закрепление электрона в глубокой потенциальной яме на поверхности микрокристалла; *b* — конкуренция между ионом  $\text{Ag}^+$  и положительной дыркой за нейтрализацию заряда закрепившегося электрона, в которой первая одерживает более подвижный катион, и образование атома  $\text{Ag}^0$ ; *c* — выход положительной дырки на поверхность в месте нахождения какого-либо другого отрицательного заряда, например иона  $\text{Br}^-$ ; *d* — образование атома  $\text{Br}^0$  на поверхности и последующая реакция его с атомом  $\text{Ag}^0$ , если желатина этому не воспрепятствует.

Принята и другая терминология: группу достаточно большую, чтобы катализировать проявление, называют центром проявления, а к субцентрам, как вполне понятно, этот термин не применяют.

Глубокие потенциальные ямы, обусловленные примесными частицами, создаваемыми при химическом созревании, называют центрами чувствительности (по причинам вполне очевидным). Как и в случае скрытого изображения, рост таких центров можно рассматривать как увеличение глубины соответствующих им ям. Неосторожное ведение созревания, излишняя его длительность приводят к быстрому росту вуали, т. е. появлению таких ям, которые сразу, без экспонирования (значит, без добавочного углубления) способны принимать электроны от проявителя, и в этом случае микрокристалл проявится без экспонирования и внесет вклад в бесполезное почернение (вуаль) вместо полезного (изображения); соответствующие примесные центры называют центрами вуали. Надо помнить, что электрон в молекуле восстановителя до того, как перешел к микрокристаллу, тоже не был свободен, т. е. тоже находился в некоторой яме, и глубину этой ямы можно не только оценить (по измерениям окислительно-восстановительных потенциалов, о которых читатель знает из химии), но и сопоставить с глубиной соответствующих ям в микрокристалле галогенида серебра. Один и тот же центр может быть центром вуали в одном проявителе и не быть им в другом.

Помня, что любому из названных центров соответствует потенциальная яма определенной глубины, можно представить размеры, роль и функции всех центров с помощью наглядной схемы на рис. 14. Что же касается детального механизма образования скрытого изображения по Гэрни и Мотту, то его после всех уточнений тоже можно представить наглядной схемой (рис. 15), которая, возможно, облегчит читателю восприятие обрушившегося на него в этом разделе материала.

### 3.3. Фотографические эффекты и их роль в практической фотографии

Как следует из раздела 2.3, плотность почернения  $D$  данного фотоматериала при данных условиях его проявления должна однозначно зависеть от экспозиции  $H$ : по характеристической кривой для любого сочетания материала и условий обработки в принципе можно предсказать, какое почернение получится от данной экспозиции. Однако существует большая группа явлений, называемых фотографическими эффектами, которые эту однозначную связь  $D$  и  $H$  нарушают. Они не только влияют на получаемые результаты съемки, ослабляя или усиливая их по сравнению с ожидаемыми, но и в некоторых случаях могут привести к неожиданному подчеркиванию или затушевыванию отдельных деталей объекта, т. е. могут представить интерес для использования в фотолюбительской практике.

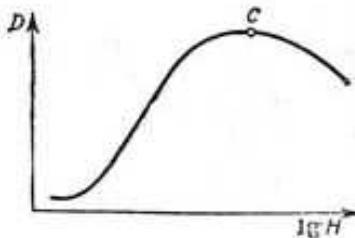
Различных фотографических эффектов известно несколько десятков, но не все они одинаково важны и значительны. Некоторые удается наблюдать только в особых условиях, т. е. они являются скорее исключением, чем правилом; другие, хотя наблюдаются всегда, по величине незначительны и интересны больше для теории, чем для практики фотографического процесса. Мы же ограничимся теми, которые непременно встречаются и оказывают заметное влияние на получаемое проявленное изображение.

#### Соляризация

Если при получении характеристической кривой сообщать фотоматериалу не только разумные, но и явно излишне экспозиции, то изменение плотности почернения  $D$  не прекратится после достижения предельного при данных условиях значения  $D_{\max}$ . Хотя при очень большой экспозиции все микрокристаллы, какие могли стать проявляемыми, уже стали ими (приобрели центры скрытого изображения), опыт неизменно показывает, что после достижения  $D_{\max}$  почернение не только не возрастает, но и начинает убывать при дальнейшем росте экспозиции (рис. 16). В этом и состоит соляризация. Насколько такое убывание реально в практике фотолюбителя, показывает пример на рис. 17: там сопоставлены отпечатки с негативов одного и того же сюжета, сделанных с разными выдержками, причем только на первом выдержка умеренная, на остальных же излишне велика. Как можно видеть, уменьшение почернения при увеличении экспозиции на негативе, передаваемое увеличением почернения в светлых местах отпечатка, вполне ощутимо и иногда создает даже определенные новые изобразительные возможности, например при передаче ярко светящейся нити лампы на левом нижнем отпечатке. Конечно, едва ли кто-нибудь случайно ошибется с выбором выдержки при съемке или печати в десятки тысяч раз, но в качестве преднамеренного приема это может представить интерес.

Объяснение соляризации очень просто. При тех очень больших экспозициях, которые нужны для ее появления, фотолиз галогенида серебра заходит гораздо дальше, чем нужно для образования центров скрытого изображения: выделяется избыточно большое количество серебра, и на поверхность микрокристаллов выходит много молекулярного галогена, например  $\text{Br}_2$ . Желатина, непосредственно примыкающая к микрокристаллам, уже не справляется со связыванием столь больших количеств газа, и галоген получает свободу реакции с отложившимся на поверхности серебром, вновь

Рис. 16. Характеристическая кривая при изменении экспозиции в очень широких пределах.  
Правее точки С — область соляризации.



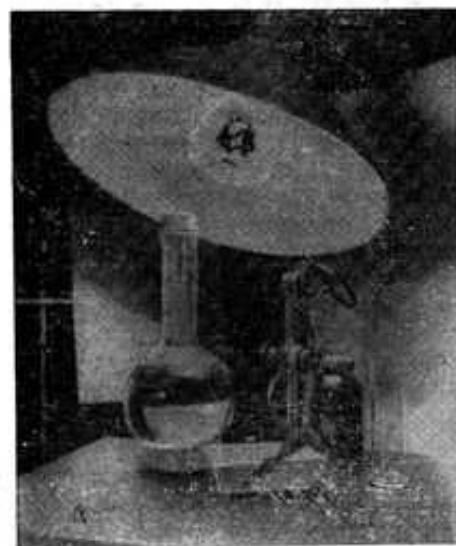


Рис. 17. Пример соляризации. Ряд отпечатков одного и того же сюжета, негативы которых получены в затемненной комнате при разных выдержках:

верхний левый — при нормальной выдержке, верхний правый — при выдержке в 50 раз большей, нижний левый — при выдержке в 15 тысяч раз большей, нижний правый — при выдержке в 150 тысяч раз большей. На двух нижних снимках, наиболее перекраиненных, нить лампочки вместо белой стала черной; на последнем потемнела и внутренняя поверхность абажура, а весь снимок больше напоминает негатив, чем позитив.

образуя при этом галогенид серебра и прикрывая оставшееся серебро, не прореагировавшее с  $\text{HAl}_2$ , наружной «корочкой» из галогенида. При погружении в проявитель даже оставшиеся незатронутыми центры скрытого изображения лишаются прямого контакта с восстановителем и поэтому катализатором восстановления не служат. Если проявитель содержит достаточное количество растворителей галогенида серебра (например, сульфита натрия), то «корочка» постепенно растворится и проявитель получит доступ к скрытому изображению; проявление начнется, хотя и с запозданием. Если же в проявителе растворителей совсем нет, проявление становится вовсе или почти невозможным и плотность покернения оказывается очень малой — тем меньше, чем больше образовалось «корочек». Тогда уменьшится  $D_{\max}$ , а снижение  $D$  за максимумом станет очень значительным. Для более или менее полного устранения соляризации желательно поэтому иметь сильно растворяющий проявитель, который и удалит «корочки».

Таким образом, если известно, что на сделанных снимках возможно возникновение соляризации, рекомендуется использовать проявители, обладающие хорошим растворяющим действием (с высокой концентрацией сульфита натрия); таким, в частности, является известный проявитель A-12 фирмы «Агфа», содержащий 125 г/л сульфита. Если об условиях предстоящей съемки заранее известно, что они не исключают сильных передержек, а значит, и соляризации, то возможен и другой прием: заранее ввести в эмульсионный слой фотоматериала какое-нибудь вещество, хорошо связывающее свободный галоген. Таким веществом, в частности, является нитрит натрия. Обычно фотоматериал купают в 1 %-ном водном растворе  $\text{NaNO}_2$ . Впрочем, концентрацию, как и время купания, можно варьировать, и лучше подбирать их в каждом отдельном случае. Последнее целесообразно еще и потому, что не всегда необходимо полное устранение соляризации: иногда стоит ее частично сохранить для достижения определенных изобразительных эффектов. Поскольку в области соляризации изображение является обращенным по отношению к нормальному негативному, оно иногда очень эффективно передает раскаленные добела предметы — песок в пустыне, каменные стены на солнцепеке и т. п.

#### Эффект Кабанна-Гофмана

Если разные участки одной и той же пленки проэкспонировать при разных выдержках, но с одинаковыми экспозициями, то одноковое время проявления еще не обязательно приведет к получению одинаковых покернений; возникновение различий покернения в этих условиях и составляет суть эффекта Кабанна — Гофмана. Общее правило здесь таково: чем больше выдержка и чем соответственно меньше освещенность при съемке, тем быстрее идет проявление. Даже если окончательные значения  $D$  после длительного проявления одинаковы, то на пленке, экспонированной слабым световым потоком с большой выдержкой, это значение  $D$  будет достигнуто существенно раньше, чем на пленке, экспонированной на ярком свету с малой выдержкой. Схематически такие различия видны на рис. 18. Следовательно, при малых выдержках

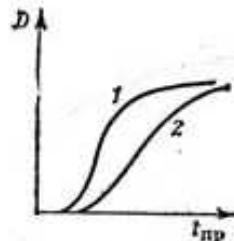


Рис. 18. Рост плотности погружения со временем проявления для двух случаев:  
1 — после длительной засветки при низкой освещенности; 2 — после кратковременной засветки при высокой освещенности. Экспозиции подобраны так, чтобы при очень длительном проявлении дать одинаковые плотности погружения.

недопроявление более опасно, чем при больших, и это следствие из эффекта Кабанна — Гофмана имеет практическую важность.

Объяснение эффекта Кабанна — Гофмана прямо следует из раздела 3.2, особенно из рис. 13: при малых освещенностях атомы фотолитического серебра сосредоточены на одном или немногих центрах, т. е. образуются сравнительно крупные центры скрытого изображения со значительным каталитическим действием по отношению к восстановлению галогенида серебра в проявителе. Напротив, при высокой освещенности и соответственно малых выдержках условия благоприятствуют распылению фотолитического серебра по многим центрам, т. е. образованию малых центров скрытого изображения со слабым каталитическим действием. К тому же, образующиеся при малых выдержках центры могут располагаться как на поверхности, так и внутри объема микрокристаллов, а значит, не обязательно имеют прямой контакт с проявителем. В силу всего сказанного после коротких выдержек проявление не может не идти медленнее, чем после длительных, даже если достигается одно и то же окончательное значение  $D$ .

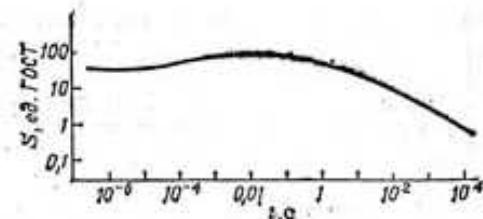
Практически эффект Кабанна — Гофмана может обнаружиться при проявлении пленки, на которой одни кадры отсняты при коротких выдержках (например  $1/200$  или  $1/500$  с на ярком солнечном свете), а другие при длительных (например с раскрытием затвора от руки на несколько секунд в комнате). Здесь эффект Кабанна — Гофмана не позволит достичь одинаковой степени проявленности всех кадров.

Таким образом, единственная возможность избежать недопроявления кадров, отснятых с малыми выдержками, состоит в достаточно длительном проявлении всей пленки, когда первоначально имевшиеся различия в скорости проявления отдельных кадров одной пленки выравниваются, а плотности погружения перестают существенно возрастать. Время проявления ограничивается при этом только возрастанием «були», и если последнее невелико, длительное проявление способно практически полностью выровнять все кадры одной пленки по их степени проявленности.

#### Невзаимозаместимость

Это явление (обычно пишут сокращенно: НВЗ) состоит в следующем. Пусть несколько участков одной и той же пленки экспонируются при разных выдержках, но так, что на всех участках экспозиция одинакова. Одни из основных законов фотохимии — закон Гrottуса — Дрепера — гласит, что количество продукта фо-

Рис. 19. Изоопака ( $D_{kp} = 0,35 + D_0$ ) одной из негативных пленок.  
Для компактного представления очень широких диапазонов изменения выдержки и светочувствительности по обеим осям взят логарифмический масштаб.



тохимической реакции зависит только от общей экспозиции  $H$ , т. е. произведения освещенности  $E$  на время экспонирования  $t$ , и не зависит от  $E$  и  $t$  по отдельности. Этот закон иначе называют законом взаимозаместимости для освещенности и времени: действительно, обе величины можно изменять, как угодно, но если их произведение остается постоянным, то результат экспонирования тоже должен быть неизменным, т. е.  $E$  и  $t$  могут «замещать» друг друга. Тогда уже из названия эффекта — «невзаимозаместимость» видно, что в фотографии это не так и полученный результат — плотность погружения  $D$  — будет зависеть не только от экспозиции, но и от освещенности или выдержки; в этом и состоит суть эффекта НВЗ.

Общий характер эффекта НВЗ виден из рис. 19, где показана так называемая изоопака, т. е. кривая светочувствительности, оцениваемой по одной и той же критериальной плотности  $D_{kp}$  при разных выдержках; можно было показать изоопаку как кривую того же типа при разных освещенностях, но от одной переменной ( $t$ ) к другой ( $E$ ) перейти нетрудно, поскольку произведение  $Et = H$  — величина постоянная. Часто по оси ординат откладывают не число светочувствительности  $S$ , а экспозицию для получения данной  $D_{kp}$ , но поскольку эта экспозиция обратно пропорциональна  $S$  (см. разд. 2.3), то от такой замены ординаты кривая вместо выпуклого серпа лишь станет вогнутым, т. е. как бы испытает зеркальное отражение. Отметим важнейшие особенности изоопаки.

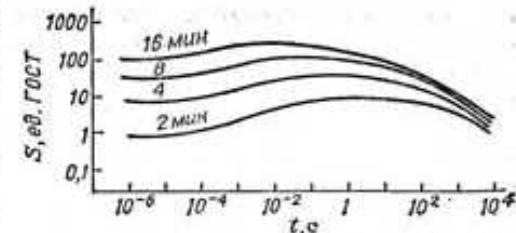
При очень малых выдержках (не более десятков микросекунд) и при комнатной температуре изоопака горизонтальна, т. е.  $S$  одинаково при всех выдержках, и закон Гrottуса — Дрепера выполняется. По мере увеличения выдержки начинается возрастание  $S$ , и при выдержках порядка десятых долей секунды или целых секунд (по-разному для разных фотоматериалов, но, как правило, при тем меньших выдержках, чем более светочувствителен данный материал)  $S$  достигает максимума. При дальнейшем росте выдержки  $S$ , каким бы оно ни было, может только убывать, причем если возрастание  $S$  от горизонтального участка до максимума изоопаки в общем невелико — у большинства материалов в 1,5—2 раза и в редких случаях до 3—4 раз, то падение  $S$  после максимума весьма значительно и, скажем, при изменении выдержки от одной секунды до сотен секунд (несколько минут, что является предельной выдержкой от руки в фотографической практике) может составить 5—10 раз. В астрономии

же, где съемки нередко делятся часами, падение светочувствительности может составить чуть ли не до сотни раз, если не приняты специальные меры (см. дальше в этом разделе). В случае выдержки  $1/20$  с, выбранной в СССР для системы сенситометрии ГОСТ при испытании почти всех классов фотоматериалов, светочувствительность оказывается максимальной или очень близкой к ней.

Объяснение НВЗ вполне следует из изложенного раньше. Действительно, в бромиде серебра длительность процесса нейтрализации закрепившегося электрона подвижным ионом  $\text{Ag}^+$  составляет при комнатной температуре около  $10^{-5}$  с (см. раздел 3.2), и поэтому для более коротких выдержек никакой нейтрализации во время экспонирования вообще не происходит. Весь процесс образования как одиночных атомов серебра, так и их групп разыгрывается уже после окончания освещения, и длительность последнего не может повлиять на этот процесс. Следовательно, получаемое почернение и определяемое по нему число светочувствительности не должны зависеть от выдержки, если она меньше десятков микросекунд, что и видно на изоопаке. Любопытно, что если по тем или иным причинам ионная проводимость галогенида серебра изменяется (скажем, вследствие изменения температуры при экспонировании, замены бромида серебра на хлорид и т. п.), то граница горизонтального участка изоопаки тоже изменяется в полном соответствии с изменением проводимости.

По мере удаления от горизонтального участка в сторону больших выдержек светочувствительность сначала растет, потому что теперь за время экспонирования нейтрализация электронов ионами  $\text{Ag}^+$  успевает частично происходить до его окончания, а значит, становится возможным рост центров скрытого изображения в условиях более благоприятных для сосредоточения его в небольшом числе мест и преимущественно на поверхности микрокристаллов; почему такая ситуация важна для выполнения фотографическим серебром своей основной роли катализатора проявления, уже говорилось. Однако по мере роста выдержки также замедляется темп возникновения свободных электронов за счет фотоэффекта в галогениде серебра — отдельные акты поглощения квантов становятся все более редкими, хотя общее число таких актов (экспозиция) не изменяется. Уже говорилось, что такая ситуация тоже неблагоприятна — одиночный атом серебра может «распасться» на электрон и ион до того, как подойдет следующий электрон и появится возможность дальнейшего роста центра. Поэтому при росте выдержки светочувствительность не увеличивается, а наоборот, убывает — тем больше, чем реже поглощаются кванты; этим и объясняется убывающий участок изоопаки. Очевидно, максимум соответствует некоторому оптимальному соотношению двух противоречивых процессов — роста центров скрытого изображения благодаря все более своевременной нейтрализации электронов подвижными ионами  $\text{Ag}^+$  и «распада» центров на начальной стадии их образования из-за все более не-

Рис. 20. Группа изоопак той же пленки, что на рис. 19, при различном времени проявления в метол-гидрохиноновом проявителе Чубисова.



своевременного поступления следующих фотонов к данному центру.

Практическое значение НВЗ, ее влияние на результаты съемки чрезвычайно велики в научно-технической фотографии, например при съемках с очень малыми выдержками (аэро- и космосъемка, высокоскоростная съемка быстропротекающих процессов и явлений) или с очень большими выдержками (астрофотография, съемка слабых свечений и их спектров), но не для фотолюбителя — отступления от обычных выдержек в сторону микросекунд или многих часов ему по существу недоступны. Вместе с тем значение НВЗ очень велико для теории фотографического процесса, для построения картины его механизма, так как в этом явлении взаимодействуют между собой все основные элементарные процессы, ведущие к образованию центров скрытого изображения. Кроме того, с помощью НВЗ, представленной в виде изоопак, удается легко разобраться и во многих других фотографических эффектах. Об одном таком примере стоит поговорить особо, поскольку он касается эффекта Кабанна — Гофмана, уже рассмотренного нами выше.

На рис. 20 представлен реальный пример — группа изоопак одной и той же пленки при проявлении в течение различного времени в одном и том же проявителе. Как можно видеть, горизонтальный участок всех изоопак начинается с одной и той же выдержки, что вполне закономерно: если он определяется только ионной проводимостью галогенида серебра, то его граница есть свойство только микрокристаллов, а не их проявления. Видно также, что изоопака лежит тем выше, чем время проявления больше, и это тоже логично: большее проявление ведет к получению большего почернения, что эквивалентно большей светочувствительности. Но самое главное в изоопаках рис. 20 другое: увеличение времени проявления дает гораздо более ощутимый прирост светочувствительности после экспонирования с малыми выдержками, чем с большими. Для последних максимальный результат достигается уже при кратковременном проявлении, тогда как для первых его достижение в ходе проявления очень затягивается. Но ведь это и есть эффект Кабанна — Гофмана, как помнит читатель.

Излагавшееся выше объяснение эффекта Кабанна — Гофмана вполне согласуется с предлагаемым здесь для НВЗ. Действительно, при больших выдержках образуются более крупные центры скрытого изображения, чем при малых, и местом образования их служит почти исключительно поверхность галогенида серебра,

сразу же контактирующая с проявителем. Это объяснение мы давали и для эффекта Кабанна — Гофмана, и для НВЗ, и оно оказалось одинаково применимым к обоим. Получается, что первый эффект оказался просто частным случаем второго, а навык «мыслить изоопаками» пригодился, чтобы из НВЗ извлечь понимание других эффектов. Заметим, этот навык окажется не менее полезным и в других случаях, в частности в том, к которому мы сейчас непосредственно переходим.

### Температурные эффекты

Этим названием объединяют все эффекты, сводящиеся к зависимости сенситометрических показателей фотоматериалов от температуры при съемке. Практически наиболее важной из рассматриваемых здесь является зависимость светочувствительности от температуры. Надо заметить, в практике фотолюбителя встречается отнюдь не малый диапазон температур — от приблизительно +40°С для наиболее жарких районов нашей страны (в других странах, в частности тропических, можно встретить температуры даже +50° и выше) до —40° в зимних условиях и в холодных районах, а в Арктике или на севере Якутии даже до —60°. Как реагирует светочувствительность на такие перепады температур, поясним с помощью изоопак.

На рис. 21 приведены изоопаки одного и того же фотоматериала для одинаковых условий проявления, но для различных температур во время съемки. Прежде чем раздумывать, почему различия изоопак именно таковы, посмотрим, как в них отразились изменения светочувствительности с температурой; изоопаку при температуре жидкого воздуха, интересную для теории, но бесполезную для практики фотолюбителя, сначала обсуждать не будем. Тогда можно сказать, что зависимость светочувствительности от температуры неодинакова для разных выдержек при съемке: при коротких выдержках  $S$  тем меньше, чем ниже температура, при длительных возрастает с понижением температуры, а при выдержках, чаще всего встречающихся фотолюбителю, изменяется более сложным образом, например сначала возрастая, а потом убывая по мере роста температуры или же сначала убывая, а затем возрастая. Поэтому однозначного ответа на вопрос, как зависит светочувствительность от температуры, мы не получаем, и неудивительно, что не только среди практиков, но и в массовой

литературе встречаются противоречивые утверждения по этому поводу.

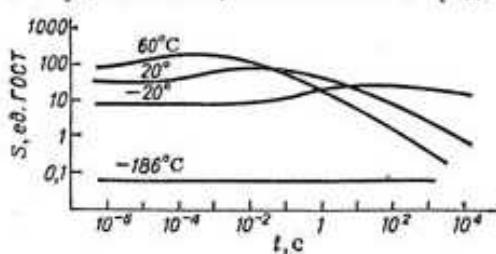


Рис. 21. Группа изоопаков той же пленки, что на рис. 19, при различных температурах во время съемки. —186°C — температура жидкого воздуха.

Обсудим сначала, почему поведение изоопак при изменении температуры именем такое, как на рис. 21. Начнем с горизонтального участка при малых выдержках. Он определяется временем нейтрализации электронов подвижными ионами Ag<sup>+</sup>, а значит, ионной проводимостью галогенида серебра. Последняя, как мы знаем, зависит прежде всего от числа подвижных ионов Ag<sup>+</sup>, покинувших свои нормальные места в узлах за счет тепловой энергии окружающей решетки; чем температура выше, тем эта энергия тоже выше, число подвижных ионов возрастает и, следовательно, нейтрализация электронов подвижными катионами должна ускоряться, а граница горизонтального участка, соответствующая времени нейтрализации, должна сдвигаться к меньшим выдержкам, как это и видно на рисунке. При температуре жидкого воздуха, когда ионная проводимость практически «заморожена» и ионы Ag<sup>+</sup> почти неподвижны, время нейтрализации огромно, вся изоопака превращается в горизонтальный участок и любая форма НВЗ отсутствует. Это могло бы быть полезно, но одновременно происходит сильнейшее падение светочувствительности, вызванное трудностями образования скрытого изображения при почти полном отсутствии ионной проводимости (она возникает лишь во время отогревания фотоматериала перед проявлением), и в результате светочувствительность оказывается в сотни или тысячи раз меньше, чем при комнатных условиях.

Посмотрим теперь, что происходит при выдержках больших, чем на горизонтальном участке, но меньших, чем в максимуме изоопаки. Причиной НВЗ здесь является несвоевременная нейтрализация закрепившихся электронов ионами Ag<sup>+</sup> из-за слишком высокого темпа поглощения квантов. Естественно, если температура повышается и ионная проводимость тоже возрастает, условия нейтрализации становятся более благоприятными, светочувствительность начинает возрастать уже при более коротких выдержках и достигает более высокого максимального значения, чем при пониженных температурах. При больших выдержках, наоборот, повышенная температура приводит к результатам худшим, чем нормальная или пониженная: причиной НВЗ в этом случае является «распад» одиночных ионов серебра, тем более вероятный, чем выше сообщаемая тепловая энергия окружающей среды. Таким образом, изоопаки на рис. 21 ведут себя именно так, как и ожидалось исходя из принятого нами объяснения НВЗ, а оно, как мы помним, прямо следует из описанного в разделе 3.2 механизма образования скрытого изображения. Не случайно еще со времен Гэрни и Мотта эффект НВЗ стали считать своего рода пробным камнем для любой предлагаемой теории образования скрытого изображения, и все, что было предложено после Гэрни и Мотта, обязательно содержало то или иное объяснение НВЗ; заметим, не все теории это испытание выдержали и тем лишний раз подтвердились преимущества общего подхода, сформулированного в работе Гэрни и Мотта.

Может сложиться впечатление, что при выдержках, обычно используемых фотолюбителем и не слишком удаленных от области пересечения изоопак на рис. 21, роль температурных эффектов невелика. Это по крайней мере не совсем верно. Прежде всего, рисунок лишь поясняет общий характер температурной зависимости светочувствительности, и делать из него количественные заключения не следует — они достаточно различны для разных фотоматериалов, и величина температурных эффектов нередко куда больше, чем на рисунке. Кроме того, наиболее короткие выдержки чаще всего могут встретиться фотолюбителю именно там, где температуры сильнее всего отличаются от комнатной, например при съемке на ярком солнечном свете в жарких районах летом или в присутствии сильно отражающего белого снегового фона зимой в холодных районах; в обоих случаях температурная зависимость светочувствительности может привести к отклонениям (в несколько раз) от экспонометрического расчета, использующего名义альное значение светочувствительности.

Дополнительную ошибку может внести то обстоятельство, что при изменении температуры изменение светочувствительности в сине-фиолетовой части спектра, где свет поглощается самим галогенидом серебра, меньше, чем в более длинноволновой области (желтой, красной и т. д.), где свет поглощается красителем-сенсибилизатором. Вот некоторые цифры для прикидки: если зимой на морозе светочувствительность негативной панхроматической эмульсии (например, «Фото-250») при съемке без светофильтра в 2—3 раза меньше, чем в комнате, то при съемке с желтым или оранжевым светофильтром, исключающим сине-фиолетовую часть спектра, падение светочувствительности составляет уже 4—5 раз, т. е. экспонометрический расчет содержит для оранжево-красной части спектра заведомую ошибку в 1,5—2 раза по отношению к съемке без светофильтра.

#### Латенсификация

Этот эффект (от латинского слова *latens* — скрытый) состоит в усилении скрытого изображения до его проявления. Для этой цели пригодны обработка в растворах, содержащих ионы  $\text{Ag}^+$  (например, нитрат  $\text{AgNO}_3$ ) или  $\text{Au}^+$  (например, роданид  $\text{AuSCN}$ ), а также некоторых других металлов, и ряд приемов, не связанных с химическими воздействиями, из которых наиболее эффективным (хотя и не во всех условиях) является дополнительное равномерное экспонирование от слабого источника света, не вызывающего за время экспонирования сколько-нибудь значительной вуали на участках, не засвечивавшихся до того. Все перечисленные приемы, особенно дополнительная засветка, характеризуются неодинаковым эффектом после первой (съемочной) засветки разной длительности: эффект тем значительнее, чем меньше выдержка и соответственно чем выше освещенность при первой засветке. Это хорошо видно на изоопаках рис. 22. Причина такого расхождения

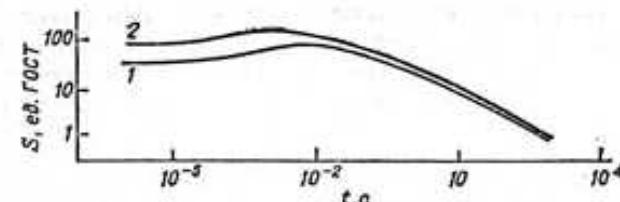


Рис. 22. Изоопаки одной и той же пленки до (1) и после (2) латенсификации.  
Способ латенсификации — дополнительная равномерная засветка с малой освещенностью и большой выдержкой, но такой, чтобы не возникало покрытие на участках фотоматериала, не засвеченных при съемке.

результатов становится понятной, если вспомнить, что размер центров скрытого изображения при малых выдержках меньше, чем при больших. Увеличение их размера за счет осаждения ионов из раствора или отложения дополнительных атомов серебра при втором экспонировании ведет к увеличению каталитического действия любых центров, но относительный прирост при одинаковом числе дополняющих атомов, очевидно, тем больше, чем меньше был исходный центр.

Особо скажем о действии второй засветки. Основным препятствием к образованию крупных центров скрытого изображения при малых выдержках служит несвоевременная нейтрализация — об этом мы не раз говорили — и, как следствие, закрепление электронов на многих центрах, в том числе внутри микрокристаллов. Когда дается вторая засветка с низкой освещенностью и достаточно большой выдержкой, то в ней темп поглощения квантов и появления электронов мал, ничто не препятствует их закреплению на одном центре. Важно и другое: когда в микрокристалле уже имеются центры скрытого изображения, хоть и малые, созданные первой засветкой, то они выгоднее любых других мест в качестве мест закрепления электронов при второй засветке, потому что даже если соответствующие им потенциальные ямы не очень глубоки, то они все же глубже, чем были до первой засветки и чем другие дефекты в микрокристалле. Поэтому слабая вторая засветка становится и избирательной — она хорошо доводит до высокой каталитической активности имеющиеся малые центры, но плохо создает центры с высокой каталитической активностью на «ровном» месте, т. е. в микрокристаллах, не затронутых первой засветкой и потому вовсе не имеющих скрытого изображения. Степень избирательности тем выше, чем меньше были центры от первой засветки.

Из всего рассказанного здесь видно, что латенсификация любого рода, в том числе и с помощью второй засветки, малоэффективна или вовсе неэффективна по отношению к скрытому изображению, полученному с большими выдержками, но может дать весьма благоприятные результаты при съемках с выдержками меньшими, чем соответствует максимуму изоопаки на рис. 19. Кроме того, усиление скрытого изображения начнется раньше все-

го в микрокристаллах с наибольшей светочувствительностью, а такими, согласно разделу 2.3, являются микрокристаллы, определяющие начальный участок характеристической кривой и образующие при проявлении область малых почернений.

Таким образом, реальная польза от латенсификации в практике фотолюбителя возможна только при выдержках не более 1/50—1/100 с. Поскольку усиление малых плотностей почернения в силу сказанного будет всегда больше, чем больших, при латенсификации неизбежно некоторое снижение контрастности, и поэтому она дает лучшие результаты на более контрастных пленках; кроме того, если на участках, не засвечивавшихся во время первого экспонирования, появится слабое почернение, произойдет некоторое дополнительное снижение контраста, и это требует большой осторожности при подборе режимов латенсификации. Поэтому такой прием надо осваивать самому, и давать рекомендации по режимам латенсификации рискованно. Мы их здесь и не даем, а лишь объясняем суть таких приемов.

### Гиперсенсибилизация

Этот эффект состоит в предварительном воздействии на фотоматериал до его экспонирования с целью усилить последующий процесс образования скрытого изображения. Приемы здесь в принципе совпадают с приемами латенсификации, хотя выбор растворов шире (дополнительно роданиды калия и аммония, аммиак и ряд аминов, бромид калия и даже вода). Опять-таки по эффективности на первое место можно поставить действие дополнительной засветки, но на сей раз она должна действовать до основной (съемочной) засветки, и читателю надо сразу же перестройтесь: первой засветкой будет теперь дополнительная, а второй — основная. Кроме того, дополнительная засветка должна быть кратковременной и при высокой освещенности. Как и в случае латенсификации, эффективность всех приемов, а особенно дополнительной засветки, различна для разных выдержек при съемке и наиболее значительна для больших выдержек, что вполне ясно из изоопака на рис. 23.

Этот факт легко объяснить, если вспомнить, почему образование скрытого изображения неэффективно при длительных выдержках, когда ничто не препятствует закреплению электронов в одном

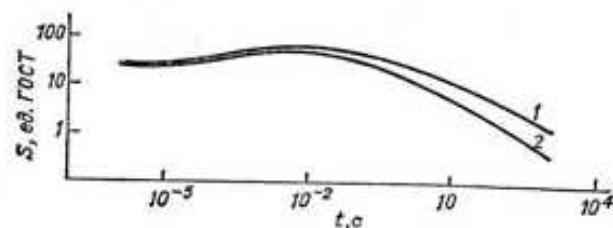


Рис. 23. Изоопаки одной и той же пленки, подвергнутой (1) и не подвергнутой (2) гиперсенсибилизации.

Способ гиперсенсибилизации — предварительная равномерная засветка от лампы-вспышки с высокой освещенностью при малой выдержке, подборенная так, чтобы на участках фотоматериала, не засвечиваемых при съемке, почернение не возникало.

и том же месте. Но это не значит, что каждый электрон вносит вклад именно в увеличение центра скрытого изображения: слишком долго приходится ждать следующего электрона, и ранее имевшийся атом  $\text{Ag}^0$  может «распасться» на ион  $\text{Ag}^+$  и электрон, так что вновь пришедшему электрону придется вносить вклад не в продолжение роста имевшегося центра, а в то, чтобы начать его образование заново. Однако если почему-либо имевшийся атом не «распадается», то дальше процесс роста пойдет почти без помех, поскольку двухатомный центр  $\text{Ag}_2^0$  уже достаточно устойчив (мы назвали такую группу в разделе 3.2 субцентром), хотя еще и не способен катализировать проявление. Поэтому после предварительной засветки с малой длительностью или после иного приема, приводящего к образованию субцентров, вуаль не возникает — ведь образовались не центры, а всего лишь субцентры, — но самая тяжелая стадия зарождения и роста центров скрытого изображения уже пройдена, причем не за счет съемочной засветки, а, так сказать, за чужой счет. Тогда действие съемочной засветки лишь продолжает уже начавшийся рост центров скрытого изображения, и притом с большой эффективностью, особенно тогда, когда только трудности зарождения центров являются препятствием к их образованию, а это имеет место именно при больших выдержках.

Гиперсенсибилизация может встретиться в практике фотолюбителя. Как и для латенсификации, выбор ее условий — дело сугубо индивидуальное, и опираться на рекомендации в нем трудно. Ясно лишь, что предварительная засветка имеет смысл только для последующих съемок с большой выдержкой, скажем с раскрытием затвора от руки на несколько секунд; сама же предварительная засветка, поскольку она требует малых выдержек и высоких освещенностей, лучше всего дается от лампы-вспышки. Что же касается гиперсенсибилизации с помощью тех или иных растворов, то здесь необходима крайняя осторожность. Вот простой пример — даже такой прием, как купание в воде, может дать выигрыши светочувствительности до двух раз, но обычно ведет к возрастанию вуали, поскольку из эмульсии вымывается ее естественный стабилизатор — избыточные ионы  $\text{Br}^-$ , остававшиеся там от момента ее изготовления. То же можно сказать и о действии ряда подных растворов, даже если растворенное в них вещество обладает значительным положительным эффектом. Кроме того, некоторые водорастворимые гиперсенсибилизаторы из числа растворителей галогенидов серебра (роданиды калия и аммония, хлорид натрия) способны заметно повысить светочувствительность при больших выдержках, но в то же время снижают ее при малых. Поскольку фотолюбитель заранее не знает, не окажутся ли на одной пленке кадры сделанные при заметно различающихся выдержках, такие приемы едва ли себя оправдывают в любительской практике, хотя при некоторых видах научно-технических съемок, например в астрономии, они весьма эффективны.

### Эффект Гершеля

Возьмем фотоматериал, проэкспонированный, но еще не проявленный, т. е. содержащий пока только скрытое изображение, и дополнительно проэкспонируем его светом из красной или инфракрасной части спектра, не поглощаемым ни в самом галогениде серебра, ни в сенсибилизирующем красителе. После проявления почернение на участках, подвергшихся такому дополнительному



Рис. 24. Пример эффекта Гершеля из бромосеребряной фотобумаги. Левая и правая части после экспонирования в увеличительце были прикрыты черной бумагой, а средняя оставлена неприкрытой под лабораторным красным фонарем на несколько часов. При последующем проявлении обнаружилось значительное ослабление скрытого изображения в средней секции.

воздействию, может оказаться меньшим, чем на участках, не подвергшихся ему. Разительный пример приведен на рис. 24. В этом и состоит эффект Гершеля.

Поскольку такое действие длинноволнового излучения сказывается только на экспонированном материале, то ясно, что речь идет об одной из форм воздействия дополнительной засветки на скрытое изображение. В крупных кристаллах галогенида серебра, содержащих фотолитическое серебро (напомним, скрытое изображение тоже является таковым), было обнаружено появление фототока под действием красного или инфракрасного излучения, тогда как при отсутствии серебра ток не возникал. Следовательно, эффект Гершеля можно объяснить как фотоэффект с центров скрытого изображения. При этом один из атомов центра теряет электрон, а вслед за ним уходит ион  $\text{Ag}^+$ , оказавшийся лишним и не связанный с остающимся нейтральным центром. Такой фотоэффект должен несколько отличаться от обычного фотоэффекта в металлах, поскольку здесь серебро присутствует не в виде металла, а в виде кластеров: следовательно, силы, противодействующие отрыву и уходу электрона, по величине отличаются от тех, которые характерны для металла. Неудивительно, что красная граница фотоэффекта в данном случае близка к 1,2 мкм в бромиде серебра и к 0,8 мкм в хлориде, хотя для металлического серебра в вакууме она близка к 2 мкм. Известная роль принадлежит здесь и окружающей среде: ее присутствием (вместо вакуума) следует объяснить, что красная граница для серебра в бромиде и хлорите столь различна. Но главным остается тот факт, что эффект Гершеля в любых фотоэмulsionционных кристаллах есть фотоэлектрическое разрушение центров скрытого изображения, атом за атомом, по реакции, в точности обратной образованию скрытого изображения.

Считается, что для заметного разрушения скрытого изображения вторая экспозиция (красная или инфракрасная) должна превосходить первую в миллионы раз по числу падающих квантов. Казалось бы, фотолюбитель в своей темной комнате полностью гарантирован от заметных последствий эффекта Гершеля, вроде показанных на рисунке,— надо быть крайне забывчивым человеком, чтобы оставить раскрытую пленку при красном фонере, уйти из темной комнаты, а вернуться в нее лишь на следую-

щий день. Но есть и еще один источник «рассасывающего» излучения — нагревательные приборы. Они дают интенсивные потоки рассеянного теплового излучения, в том числе и с такими длинами волн, которые вполне способны вызывать эффект Гершеля.

Таким образом, непроявленные пленки и отпечатки не должны длительно (скажем, несколько часов) оставаться в фотокомнате, если в ней имеются нагревательные приборы. При этом черная бумага и другая светонепроницаемая упаковка защитой от теплового излучения не служит.

### Регрессия

Это явление, упоминавшееся в разделе 3.2, состоит в постепенном разрушении скрытого изображения за время между экспонированием и проявлением. Величина регрессии у любительских пленок очень мала при комнатных условиях, что известно каждому, кто надолго откладывал проявление отснятых пленок. Однако встречаются и условия, когда регрессия отнюдь не мала: не обязательно откладывать проявление на несколько лет, достаточно хранить пленку в жарком помещении, а если там еще и высока влажность или в воздухе присутствуют химически агрессивные примеси, реагирующие со скрытым изображением (сероводород, аммиак, пары щелочей, перекиси, сернистый газ, влажный кислород, выхлопные газы), то даже после недолгого хранения изображение получится вялым, как после сильной недодержки при съемке.

Мы не случайно поместили регрессию рядом с эффектом Гершеля: если не говорить о прямых химических реакциях скрытого изображения с агрессивными веществами, то оно разрушается при регрессии в принципе так же, как и при эффекте Гершеля, но только за счет тепловой энергии окружающей среды, а не за счет энергии «рассасывающего» света. Присутствие агрессивных веществ вносит в этот основной механизм свои дополнения, иногда существенные, но в их отсутствие регрессия все равно имеет место, причем со скоростью, сильно возрастающей с температурой хранения. Регрессия представляет немалый теоретический интерес как процесс, в точности обратный образованию скрытого изображения. Практически же ее можно свести почти к нулю, выбрав правильные условия хранения, прежде всего пониженную температуру (холодильник для этого не лучшее место, поскольку там не только пониженная температура, но и повышенная влажность), и исключив присутствие нежелательных примесей в окружающей атмосфере.

Таким образом, хранение экспонированных фотоматериалов, особенно пленок, требует продуманного выбора места хранения, в котором бы сочетались пониженная температура ( $0-12^\circ\text{C}$ ), умеренная влажность и отсутствие химически активных примесей в атмосфере. Эти соображения имеют существенное значение при сроках хранения не менее 2–3 месяцев и для цветных фотоматериалов более важны, чем для черно-белых.

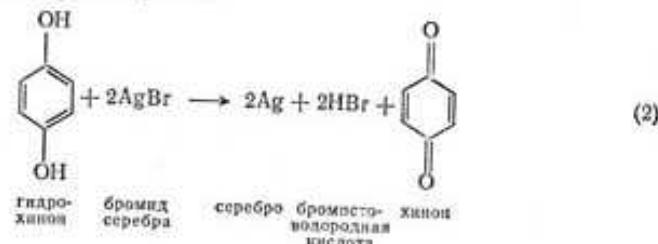
## ХИМИЯ ПРОЦЕССА ПРОЯВЛЕНИЯ

Именно процесс проявления в первую очередь (иаряду со светочувствительным слоем) определяет основные фотографические показатели. В зависимости от рецепта проявителя и температурно-временного режима проявления могут быть получены различные результаты по уровню светочувствительности, коэффициента контрастности, оптической плотности изображения.

В настоящей главе рассмотрены химизм процесса проявления, роль отдельных компонентов проявителей, основы рациональной рецептуры проявителей различного типа.

### 4.1. Проявляющие вещества и другие компоненты проявителей

Выше уже отмечалось, что сущность процесса проявления состоит в передаче электронов от восстановителя (проявляющего вещества) к окислителю (галогениду серебра). Рассмотрим этот процесс на примере одного из наиболее распространенных проявляющих веществ — гидрохинона. Реакция восстановления гидрохиноном бромида серебра может быть представлена (с известными упрощениями) следующим образом:



Таким образом, гидрохинон восстанавливает бромид серебра, вследствие чего возникает серебряное покрепление и продукт окисления гидрохинона — хинон. Чем же объясняется способность гидрохинона проявлять фотографические слои? И каким требованиям должно удовлетворять вещество, чтобы быть пригодным в качестве проявляющего вещества? Можно назвать несколько основных требований:

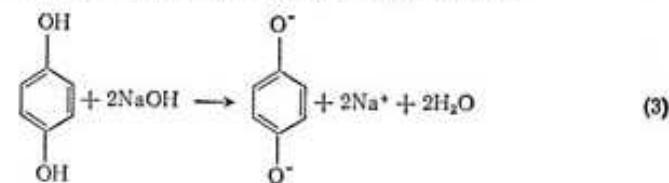
1. Восстановительная способность, т. е. способность отдавать электроны другим веществам (окислителям).
2. Избирательность проявления, т. е. свойство восстанавливать (проявлять) галогенид серебра в присутствии центров скрытого изображения, и отсутствие восстановительной способности (или малая восстановительная способность) по отношению к галогениду серебра на неэкспонированных участках.
3. Растворимость в водных растворах.

Ряд веществ в большей или меньшей степени удовлетворяют этим требованиям. Некоторые сведения об этих веществах приведены в табл. 1.

Нередко для достижения необходимых сенситометрических показателей используются смеси проявляющих веществ, например метол-гидрохинон, фенидон-гидрохинон. Как правило, в этом случае одно вещество обеспечивает достаточно высокий уровень светочувствительности и скорости проявления (фенидон, метол), а другое (обычно гидрохинон) позволяет получить необходимые значения максимальной оптической плотности и коэффициента контрастности.

Однако не только проявляющие вещества определяют фотографические свойства получаемых изображений. Важную (а иногда и решающую) роль играют и другие компоненты проявителей — щелочи, сульфит натрия, антигуалирующие вещества.

Щелочь вводится в проявитель для обеспечения определенного значения pH ( $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ , где  $[\text{H}^+]$  — концентрация ионов водорода в растворе). Это необходимо для перевода проявляющих веществ в наиболее активную форму. Например, добавление щелочи в проявитель, содержащий гидрохинон, приводит к переводу последнего в активную анионную форму по уравнению:



Подобным образом ведут себя проявляющие вещества, содержащие две или более гидроксильных групп (пирокатехин, пирогаллол, адурол). Поэтому проявители на основе таких соединений обладают проявляющими свойствами только при высоких pH. Присутствие щелочи необходимо также для нейтрализации бромистоводородной кислоты, возникающей в процессе проявления [см. уравнение (2)]. В случае, если величина pH упадет, скорость проявления уменьшится и сенситометрические параметры могут измениться. Природа щелочи в черно-белых проявителях не имеет решающего значения. Определяющими факторами являются величина pH и буферность, т. е. способность поддерживать эту величину на постоянном уровне несмотря на образование в процессе проявления кислоты. Часто в качестве щелочи используются карбонат натрия (сода)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , карбонат калия (поташ)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , едкий натр  $\text{NaOH}$ . Для повышения буферности рекомендуется использовать так называемые буферные смеси. Сведения о некоторых из них приведены в табл. 2.

Выбор щелочи или буферной смеси для того или иного проявителя зависит от его назначения. Например, выравнивающие проявители должны иметь низкую буферность, тогда как прояв-

**Таблица 1. Некоторые свойства наиболее употребительных проявляющих веществ**

Название общепринятое	Название по химической nоменклатуре	Химическая структура	Молекулярная масса	Внешний вид
Гидрохинон	1,4-Дигидроксибензол ( <i>n</i> -дигидроксибензоль)		110,05	Иглы или длинные гексагональные прismsы
Пирокатехин (бреникагехин)	1,2-Дигидроксибензол ( <i>o</i> -дигидроксибензоль)		110,05	Листочки (из бензола), примятые иглы (из воды)
Перогаллол	1,2,3-Тригидроксибензол		126,05	Тонкие листочки и блестящие иглы
Адуорол	Хлоргидрохинон или бромгидрохинон		144,5	Иглы и продолговатые листочки
<i>n</i> -Аминофенол	Соли нокнетия соли <i>n</i> -аминофенола		145,53; свободное освобождение 109,06	Прямы; свободное освобождение—листочки
Метол	Сернокислый соль монометил- <i>n</i> -аминофенола		172,12; свободное освобождение 123,08	Иглы или прismsы; спирбодное освобождение—длинные иглы

Продолжение табл. 1

Название общепринятое	Название по химической номенклатуре	Химическая структура	Молекулярная масса	Внешний вид	Показатели проявления	
					Плохое на сладу лицо	Бесцветные иглы
Глицин	<i>n</i> -Гидроксифенилглицин		167,08	Белое кристаллическое вещество	197,01; свободное основание 124,08	Бесцветные иглы
Амидол	Солвоникелла соль 2,4-дiamинофенола		162,17			
	Фенилон					

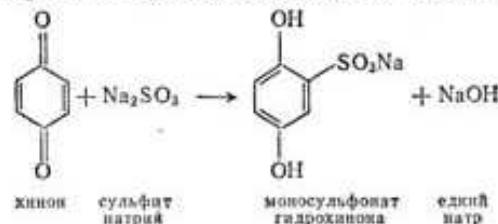
рители для достижения высокого контраста должны характеризоваться высокой буферностью.

Сульфит натрия является обязательным компонентом практически всех известных проявителей. Это объясняется двумя основными причинами. Во-первых, это соединение связывает окисленную форму проявляющего вещества.

Таблица 2. Величины pH, при которых достигается наибольшая буферность для ряда буферных смесей

Буферная система	Значение pH, при котором достигается наибольшая буферность	Интервал pH, в котором достигается наибольшая буферность
Карбонат натрия — бикарбонат натрия (карбонат калия — бикарбонат калия)	10,2	9,2—11,2
Ортофосфат натрия трехзамещенный — ортофосфат натрия двухзамещенный	11,6	10,6—12,6
Тетраборат натрия — борная кислота	9,2	8,2—11,2
Ортофосфат натрия двухзамещенный — ортофосфат натрия однозамещенный	6,9	5,9—7,9
Сульфит натрия — бисульфит натрия	6,3	5,3—7,9
Цитрат натрия трехзамещенный — цитрат натрия двухзамещенный	5,8	4,8—6,8

ную форму проявляющего вещества, возникающую в результате реакции (1). При этом происходит следующая реакция:



Благодаря связыванию окисленной формы проявляющего вещества концентрация последней в реакционном объеме поддерживается на низком уровне и реакция проявления (2) может идти слева направо с постоянной скоростью. Когда сульфит натрия отсутствует или когда его концентрация мала, процесс проявления или резко замедляется (в случае аминофенолов, например, метола), или ускоряется (в случае гидроксибензолов, например, гидрохинона, благодаря каталитическому действию его окисленной формы на процесс проявления).

Вторая цель введения сульфита натрия в проявители — повышение их сохраняемости. Без него происходит быстрое окисление проявляющего вещества. Окисленная форма полимеризуется с образованием продуктов, которые окрашивают раствор в коричневый цвет и постепенно выпадают в осадок. Сульфит натрия связывает окисленную форму и тем самым препятствует процессам

далее окисления и образования окрашенных нерастворимых продуктов. Проявитель с сульфитом натрия может храниться длительное время (до месяца и более), практически не теряя своей работоспособности.

Наконец, имеется еще одно свойство сульфита натрия, которое определяет его использование в составе проявителей. Оно заключается в способности сульфита натрия растворять галогенид серебра. Конечно, растворимость галогенида серебра в растворах сульфита натрия значительно ниже, чем в растворе тиосульфата натрия (см. раздел 1.3). Однако при больших концентрациях  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (обычно 100—200 г/л) растворение галогенида серебра в процессе проявления имеет место, что приводит в конечном итоге к некоторому уменьшению размеров образующихся в процессе проявления серебряных зерен. Поэтому в большинстве случаев негативные мелкозернистые проявители содержат  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в количестве 100—200 г/л.

Антивуалирующие вещества вводятся в состав проявителя, когда нужно решить следующие задачи: уменьшить оптическую плотность вуали, снизить общую скорость проявления, проявить перезэкспонированный фотографический материал. Одним из наиболее распространенных антивуалирующих веществ является бромид калия КBr. Характер тормозящего действия этого вещества на процесс проявления делается во многом понятным из уравнения реакции (2). В результате этой реакции возникают ионы Br<sup>-</sup>. Поэтому добавление в проявитель растворимой соли, анионом в которой является ион Br<sup>-</sup>, будет сдвигать реакцию влево и замедлять процесс проявления. В то же время необходимо отметить, что введение в проявитель бромида калия в большей степени замедляет рост оптической плотности вуали, чем оптической плотности изображения на экспонированных участках. Это обстоятельство и определяет антивуалирующее действие бромида калия. Обычно снижение плотности вуали сопровождается снижением уровня светочувствительности. В этом отношении преимущество имеют фенидон-гидрохиноновые проявители. При добавлении к ним бромида калия (если концентрация не превышает 1 г/л) плотность вуали заметно падает, тогда как светочувствительность практически не изменяется.

Еще более сильным антивуалирующим действием обладают некоторые органические (в основном гетероциклические азотсодержащие) соединения. В первую очередь следует упомянуть бензотриазол, бензимидазол, 6-нитробензимидазолнитрат, 1-фенил-5-меркаптотетразол. Антивуалирующее действие этих веществ обусловлено их взаимодействием с ионами Ag<sup>+</sup> с образованием трудно растворимых соединений. Чтобы предотвратить сильное снижение светочувствительности, органические антивуалирующие вещества вводятся в проявитель в небольших количествах, обычно не превышающих 0,5 г/л.

Иногда необходимо до проявления десенсибилизировать пленку, уже проэкспонированную, к видимому свету или хотя бы

к оранжево-красной его части (см. раздел 2.2). Для этой цели достаточно 3—5-минутного купания в 0,05%-ном водном растворе красителя пинакриптола желтого или 2-минутного купания в 0,01%-ном растворе пинакриптола зеленого. Отмывать пленки от красителя перед проявлением не нужно, достаточно простого сполоскания в воде. Раствор пинакриптола зеленого можно вводить и в проявитель, так чтобы концентрация его на 1 л проявителя тоже составила 0,01%. Но еще более эффективен краситель феносафрин: присутствие его в концентрации 0,005% в проявителе уже через 1 мин от начала проявления позволяет включить яркий оранжево-красный фонарь. Правда, феносафрин красит пальцы в красный цвет, и отмыть его трудно, да и проявитель с феносафрином не годится для повторного использования, но других осложнений феносафрин не создает — в частности, он не токсичен и не вызывает кожных заболеваний.

#### 4.2. Основы рациональной рецептуры проявителей

В зависимости от назначения проявители имеют тот или иной состав. Можно выделить следующие основные типы проявителей — выравнивающие (мелкозернистые), позитивные, контрастные, быстрые, физические. Настоящий раздел посвящен принципам создания рациональной рецептуры таких проявителей.

**Выравнивающие (мелкозернистые) проявители.** Проявители этого типа используются для проявления изображений объектов с большим интервалом яркости. Задача заключается в том, чтобы получить в фотографическом изображении небольшой интервал почернений и обеспечить проработку деталей в тенях. Для этого необходимо, чтобы проявление слабо экспонированных участков шло достаточно эффективно, а из сильно экспонированных было заторможено. С этой целью в выравнивающих проявителях поддерживается низкая щелочная буферность. Щелочи оказывается достаточно для проявления слабо экспонированных участков, но при образовании значительных количеств кислоты (в области больших экспозиций) для ее нейтрализации щелочи не хватает, и процесс проявления замедляется. Усилиению выравнивающего эффекта обычно способствует низкая концентрация бромида калия. Следует отметить, что проявитель D-23 вообще не содержит бромида калия. Из-за этого на сильно экспонированных участках в процессе проявления возникает большая концентрация иона Br<sup>-</sup> и процесс проявления замедляется, тогда как на слабо экспонированных участках торможение происходит в значительно меньшей степени.

Таким образом, низкая щелочная буферность и незначительное количество антивуалирующих веществ обеспечивают уменьшение интервала почернений, коэффициента контрастности и в то же время благодаря достаточно росту оптических плотностей на слабо экспонированных участках — повышение светочувствительности. Поэтому выравнивающие проявители полезны прежде всего

при проявлении негативов, где интервал яркости объектов съемки может оказаться очень большим (например, люди и зелень на фоне неба, зимние пейзажи).

Выравнивающее проявление способствует также уменьшению зернистости. Происходит это потому, что замедление проявления сильно экспонированных участков приводит к уменьшению оптических плотностей и, следовательно, к понижению зернистости на

Таблица 3. Рецепты некоторых выравнивающих (мелкозернистых) проявителей

Производитель	Концентрация, г/д раствор												
	метол	гидрокарбонат	фенодон	глицин	сульфит натрия крист.	карбонат бенз.	тетраборат натрия	метаборат натрия	борная кислота	бромид калия	бензоат натрия	поливинил пластина	фукус капр.
D-76	2,0	5,0	—	—	200	—	2,0	—	—	—	—	—	—
D-76d	2,0	5,0	—	—	200	—	8,0	—	8,0	—	—	—	—
6-D	2,0	5,0	—	—	196	—	2,0	—	—	—	—	—	—
DK-20	5,0	—	—	—	200	—	—	2,0	—	0,5	—	—	1,0
D-23	7,5	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
ND-2	2,5	3,0	—	—	150	—	5,0	—	—	—	—	—	—
Энко-17	1,5	3,0	—	—	160	—	3,0	—	—	0,5	—	—	—
DK-60a	2,5	2,5	—	—	100	—	—	20,0	—	0,5	—	—	—
D-71	2,0	0,5	—	—	37,5	13,5	—	—	—	0,75	—	—	—
Без шифра	—	5,0	0,2	—	100	—	3,0	—	3,5	1,0	—	—	—
»	—	5,0	0,2	—	200	—	2,0	—	1,0	1,0	0,35	—	—
»	—	1,5	1,0	—	200	—	1,5	—	2,0	0,15	—	—	—
»	—	4,0	0,4	—	200	—	2,0	—	8,0	0,1	—	—	—
»	—	—	0,2	5,0	180	2,0	2,0	—	—	—	—	—	—

этих участках. Есть и другой способ несколько уменьшить зернистость — ввести в проявитель большое количество сульфита натрия (до 200 г/л). Как уже упоминалось, это приводит к некоторому растворению микрокристаллов галогенида серебра и уменьшению размера зерен проявленного серебра.

Рецепты некоторых выравнивающих (мелкозернистых) проявителей приведены в табл. 3.

Следует отметить, что для обеспечения выравнивающего действия следует избегать сильного диффузионного обмена между фотографическим слоем и раствором проявителя. Поэтому в процессе проявления не рекомендуется перемешивать или встряхивать проявляющий раствор в бочке или кювете.

Таким образом, выравнивающие проявители используются для обработки негативных пленок с целью получения изображений объектов с большим интервалом яркости. Выравнивающие проявители имеют низкую концентрацию щелочи и антигуарирующих веществ и обычно значительно концентрацию сульфита натрия. При выравнивающем проявлении рекомендуется перемешивать проявляющий раствор только в момент погружения в него материала.

В заключение этого раздела приводим основные фотографические характеристики наиболее распространенных негативных фотоматериалов (табл. 4).

Таблица 4. Фотографические показатели фотопленок общего назначения

Характеристики	«Фото-32»	«Фото-65»	«Фото-130»	«Фото-250»
Светочувствительность $S$ , ед. ГОСТ 10691.2-73	32	65	130	250
Оптическая плотность вуали $D_0$ , не более	0,04	0,05	0,06	0,08
Фотографическая широта $L_g$ , не менее	1,5	1,5	1,5	1,5
Рекомендуемый коэффициент контрастности $\gamma_{rek}$	0,8	0,8	0,8	0,8
Разрешающая способность $R$ , лин/мм, не менее	135	110	100	82

«Фото-32» — пленка малой светочувствительности, мелкозернистая, панхроматическая, предназначена для съемок при хорошей освещенности объекта дневным светом.

«Фото-65» — пленка средней светочувствительности, панхроматическая, предназначена для съемок любых объектов при дневном свете или при освещении лампами накаливания.

«Фото-130» — пленка высокой светочувствительности, панхроматическая, предназначена для съемок в условиях малой освещенности.

«Фото-250» — пленка высшей светочувствительности, панхроматическая, предназначена для съемок в условиях очень малой освещенности.

Таблица 5. Фотографические показатели кинопленок

Характеристики	Кинопленка			
	НК-1	НК-2	НК-3	НК-4
Светочувствительность $S$ , ед. ГОСТ 10691 — 73, не менее	22	65	180	350
Коэффициент контрастности, при котором проводятся определения фотографических показателей $\gamma_{rek}$	0,65	0,65	0,65	0,65
Средний градиент	0,60—0,62	0,57—0,65	0,57—0,65	0,57—0,65
Оптическая плотность вуали $D_0$ , не более	0,05	0,10	0,12	0,20
Время проявления, необходимое для достижения $\gamma_{rek}$ , мин	4—10	4—10	5—11	8—14
Разрешающая способность $R$ , лин/мм, не менее	120	110	90	75
Предел сенсибилизации, им	660—670	660—670	660—670	660—670
Максимальная оптическая плотность, не менее	2,0	2,0	2,0	2,0

Приведем также основные параметры нового комплекта черно-белых негативных кинопленок (табл. 5). Их проявление рекомендуется производить в растворе следующего состава:

Метол	1,6 г	Тетраборат натрия	2,0 г
Гидрохинон	2,0 г	Бромид калия	0,4 г
Сульфит натрия безв.	100 г	Вода	до 1 л

**Позитивные проявители.** Требования к позитивным проявителям в какой-то мере противоположны требованиям, предъявляемым к выравнивающим проявителям. При получении изображений на фотобумагах и позитивных пленках требуется высокий уровень максимальной оптической плотности и интервала почернений,

Таблица 6. Рецепты некоторых позитивных проявителей

Производитель	Концентрация, г/л раствора								
	метол	гидро-	диклон	тимети-	дакино-	тетрабо-	натрия	сульфит	натрия
П-2	1,6	4,5	—	35,0	—	20,0	—	—	2,0
Эйко-20	2,0	4,0	—	50,0	—	18,0	—	—	2,5
Агфа-20	2,0	4,0	—	50,0	—	18,5	—	—	2,0
D-16	0,3	6,0	—	79,2	1,5	18,8	—	0,68	0,88
П-5	1,0	6,0	—	75,0	—	30,0	—	—	2,0
РД-5	1,5	15,0	—	120,0	—	64,0	—	—	4,5
РД-1	1,4	6,2	—	120,0	—	48,0	—	—	1,3
DK-40	1,0	4,0	—	60,0	—	—	20,0	—	0,25
D-81	0,5	1,0	—	200,0	—	100,0	—	—	3,3
Пат. ФРГ 963 294	3,0	5,0	20,0	40,0	—	35,0	—	—	1,0
Чибисова	1,0	5,0	—	52,0	—	20,0	—	—	1,0
П-1	2,0	6,0	—	40,0	—	25,0	—	—	4,0

низкий уровень плотности вуали (она должна практически отсутствовать). Поэтому позитивные проявители должны иметь высокую щелочную буферность, значительную концентрацию проявляющих и антигуалирующих вещества. Рецепты некоторых позитивных проявителей приведены в табл. 6. В отличие от выравнивающего проявления, при обработке фотобумаг и позитивных пленок рекомендуется перемешивать проявляющий раствор на протяжении всего процесса проявления — это дает высокие значения максимальной оптической плотности.

При изготовлении отпечатков на фотобумаге невозможно добиться требуемых результатов только за счет изменения рецепта проявителя. Решающее значение в этом случае имеет подбор фотобумаги к данному негативу. Сенситометрические показатели черно-белых фотобумаг приведены в табл. 7.

Таким образом, позитивные проявители должны иметь высокую концентрацию щелочи, проявляющих и антигуалирующих веществ. При обработке позитивных материалов рекомендуется перемешивать проявляющий раствор.

Для получения хороших изображений на фотографических бумагах следует подбирать градационную группу последних в зависимости от характера негативного изображения.

**Контрастные проявители.** Эти проявители обычно рекомендуются для печати с очень вялых негативов или для изготовления высококонтрастных диапозитивов.

Принцип работы контрастных проявителей заключается в том, что скорость проявления замедляется на участках светочувствительного слоя, получивших малые экспозиции, и возрастает на участках больших экспозиций. Это может быть достигнуто использованием гидрохиноновых проявителей с малым содержанием сульфита натрия. Гидрохинон значительно быстрее проявляет сильно и средние экспонированные участки, чем малоэкспонированные. Когда проявление сильно и среднеэкспонированных участков началось, там возникает окисленная форма проявляющего вещества [см. уравнение (2)], которая катализирует дальнейшее восстановление галогенида серебра. В результате на этих участках фотографического слоя возникает высокая оптическая плотность, тогда как на мало экспонированных участках почернение не образуется или образуется в незначительной степени. Это определяет высокий контраст полученного изображения, хотя одновременно заметно снижается светочувствительность. Рецепты некоторых контрастных проявителей приведены в табл. 8.

Таким образом, для печати с очень вялых негативов, для получения высококонтрастных диапозитивов или отпечатков могут быть рекомендованы контрастные проявители. Эти проявители обычно содержат гидрохинон и малые количества сульфита натрия.

**Быстрые проявители.** Обычно быстрые проявители применяются в специальных случаях — в аэрофотографии, медицине, при регистрации быстропротекающих процессов. Быстрое проявление осуществляется в большинстве случаев за счет двух основных факторов — рецептуры проявителя и температуры. Быстрые проявители содержат большое количество проявляющих веществ, щелочи, антигуалирующего вещества. В качестве проявляющих веществ обычно применяются смеси метола или фенидона с гидрохиноном. Рецепты некоторых быстрых проявителей, а также сведения об оптимальном температурно-временном режиме обработки, приведены в табл. 9.

Если обработка в быстрых проявителях проводится при высокой температуре (более 30 °C), следует или использовать достаточно задубленные фотоматериалы, или производить дополнительное задубливание светочувствительного слоя, в частности рекомендуется вводить в состав проявителей дубитель (например, формальдегид).

**Физические проявители.** Все описанные выше проявители предназначены для получения фотографических изображений за счет восстановления микрокристаллов галогенида серебра. Такие проявители получили название химических. Существует и другой способ получения фотографических изображений, основанный на

**Таблица 7. Сенситометрические показатели черно-белых фотографических бумаг общего назначения**

Тип фотографии	Гранулометрическая группа	Сенситометрическая способность $S$ , ед. ГОСТ	Полезная интенсивность экспозиции $L_d$	Максимальная оптическая плотность (не менее) для бумаги				Структурный вид
				гладкой	полуматовой	матовой	глазированной	
«Унибрюм»	Мягкая	8—15	Не менее 1,4	1,80	—	1,25	—	—
	Полумягкая	8—15	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	8—15	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	5—10	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Особоконтрастная	2—5	Не более 0,7	1,80	—	1,25	—	—
«Унибрюм» с государственным Знаком качества	Мягкая	11—15	Не менее 1,4	1,85	1,5	1,35	1,50	—
	Полумягкая	11—15	1,2—1,3	1,85	1,5	1,35	1,50	—
	Нормальная	11—15	1,0—1,1	1,85	—	1,35	1,50	—
	Контрастная	7—10	0,8—0,9	1,85	—	1,35	1,50	—
«Фотобрюм»	Полумягкая	5—20	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	5—20	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	5—20	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Особоконтрастная	2—5	Не более 0,7	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
«Нолобром»	Полумягкая	5—15	1,2—1,3	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20

Тип фотографии	Гранулометрическая способность $S$ , ед. ГОСТ	Полезная интенсивность экспозиции $L_d$	Максимальная оптическая плотность (не менее) для бумаги				Структурный вид	
			гладкой	полуматовой	матовой	глазированной		
«Бромпортрет»	Нормальная	5—15	1,0—1,1	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	5—15	0,8—0,9	1,80	1,30	1,25	1,40	1,20
«Бромбрюм» с государственным Знаком качества	Полумягкая	7—12	1,2—1,3	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Нормальная	7—12	1,0—1,1	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Контрастная	7—12	0,8—0,9	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
«Бромпортрет» с государственным Знаком качества	Мягкая	3—15	1,4—1,7	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
	Полумягкая	3—15	1,2—1,3	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
	Нормальная	3—15	1,0—1,1	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
	Контрастная	3—15	0,8—0,9	1,80	1,35	1,25	1,40	1,20
«Контабрюм»	Мягкая	5—10	1,4—1,7	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Полумягкая	5—10	1,2—1,3	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Нормальная	5—10	1,0—1,1	1,85	1,40	1,30	1,50	1,40
	Контрастная	0,8—2,0	1,2—1,3	1,80	—	1,25	1,40	—
«Контабрюм» с государственным Знаком качества	Полумягкая	0,8—2,0	1,0—1,1	1,80	—	1,25	1,40	—
	Нормальная	0,8—2,0	0,8—0,9	1,80	—	1,25	1,40	—
	Контрастная	1,0—2,0	1,2—1,3	1,85	—	1,30	1,50	—
«Контабрюм» с государственным Знаком качества	Мягкая	Не менее 0,2	Не менее 1,4	1,80	—	1,25	1,40	—

Таблица 8. Рецепты некоторых контрастных проявителей

Производитель	Концентрация, г/л раствора							
	гидро-хинон	парафор-мальдегид	сульфит натрия баз.	метабол-сульфит натрия	едкий натр	едкое кали	бронил-каани	борная кислота
A-70a	5	—	—	5	—	10	1	—
D-8	30	—	60	—	25	—	20	—
A-III	20	—	—	20	—	50	4	—
LD-I	22,5	7,5	30	2,5	—	—	1,5	7,5
7D	45,0	15	60	5,0	—	—	3,0	15
D-85	22,5	7,5	30	2,6	—	—	1,6	7,5

использовании проявляющих растворов, содержащих помимо восстановителя ионы или комплексы металлов. Из таких растворов, получивших название физических, происходит осаждение металлов на центры скрытого изображения или на серебряное покрытие. Физическое проявление находит применение для специальных целей — для регистрации следов заряженных частиц в ядерных эмульсиях, при проявлении перезаслонированных фотоматериалов, в фотографическом одноступенчатом процессе, при обработке мало-серебряных фотоматериалов. Физический проявитель может быть «серебряным» и «бессеребряным» — в зависимости от того, присутствуют ли в нем ионы серебра. В качестве примера приведем предложенный Я. М. Венчиком рецепт серебряного физического проявителя:

Глицин 0,17 г Желатина 5 г  
Нитрат серебра 0,16 г Вода до 1 л

Серебряное физическое проявление может осуществляться при обработке фотографических материалов непосредственно после экспонирования или после фиксирования. Серебряные зерна, получаемые в эмульсионных слоях в процессах физического и химического проявления, существенно различаются по структуре. В про-

Таблица 9. Рецепты некоторых быстрых проявителей и рекомендуемые режимы проявления

Производитель	Концентрация, г/л раствора							Время обработки, с	Температура, °C
	метол	фенол	гидро-хинон	сульфит натрия баз.	едкий натр	бронил-каани	бензо-триазол		
SD-26	20	—	20	60	20	10	—	60	20
SD-27	5	—	45	90	40	10	—	3—10	50
D-82	14	—	14	52	17,6	8,8	0,5	30—60	25
Орво-36	5	—	6	40	16	1,5	—	25—45	20
Ультока	—	1,5	30	100	25	3,5	1	30—60	25



Рис. 25. Электронная микрофотография микрокристаллов бромида серебра.

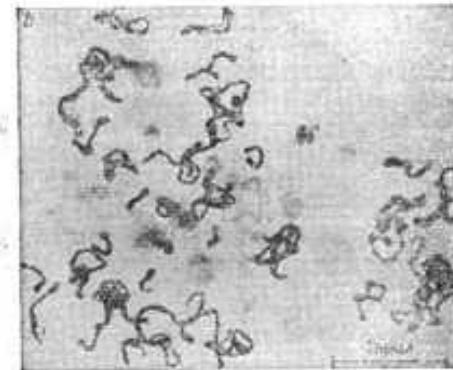


Рис. 26. Электронная микрофотография зерен серебра, полученных в результате химического проявления.

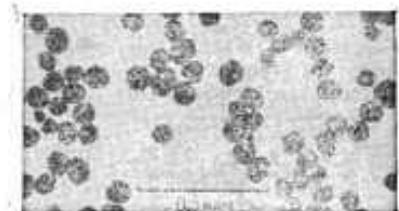


Рис. 27. Электронная микрофотография зерен серебра, полученных в результате физического проявления.

цессе химического проявления обычно образуются интевидные серебряные частицы, тогда как при физическом проявлении возникают зерна, форма которых близка к сферической. На рис. 25—27 представлены полученные с помощью электронного микроскопа снимки микрокристаллов галогенида серебра и серебряных частиц, образованных в процессах химического и физического проявления. О практическом применении процесса физического проявления подробнее рассказано в разделах 7.3 и 7.4.

## Глава 5

### ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ, СЛЕДУЮЩИХ ЗА ПРОЯВЛЕНИЕМ

Каждая из операций, составляющих процесс получения фотографических изображений, в той или иной степени определяет качество изображения. Некоторые, например фиксирование и промывка, необходимы во всех случаях. Другие, например усиление или ослабление, применяются в специальных случаях, когда требуется исправление изображений. Ниже рассмотрены основные особенности этих операций и даны рекомендации по их осуществлению.

## 5.1. Остановка проявления

Обычно после проявления материал ополаскивают в воде или обрабатывают в так называемой стоп-ванне. Ополаскивание в воде предотвращает попадание щелочного проявляющего раствора в фиксирующий раствор. Стоп-ванна, помимо этого, останавливает процесс проявления на требуемой стадии. Сущность действия стоп-ванн основана на том, что они снижают pH оставшегося в эмульсионном слое проявляющего раствора и скорость проявления резко уменьшается. Ввиду этого необходимым компонентом стоп-ванн является кислота. Рецепты стоп-ванн приведены в табл. 10.

Таблица 10. Рецепты стоп-ванн

Компоненты	После проявлений с нормальной щелочностью			После проявлений с большой щелочностью			
	СВ-5	СВ-7	СВ-8	СВ-1а	СВ-6а	СВ-7а	СВ-8а
Ацетат натрия безв., г	—	—	20	—	—	—	50
Уксусная кислота 28%-ная, мл	—	48	—	125	—	—	—
Лимонная кислота, г	—	—	—	—	—	37,5	—
Серная кислота 5%-ная, мл	—	—	17,5	—	—	—	440
Бисульфит натрия, г	30	—	—	—	75	—	—
Вода	Остальное до 1 литра						

После обработки в проявителях с высокой щелочностью рекомендуется применение стоп-ванн с более кислыми свойствами. В случае, если требуется уменьшить набухание эмульсионного слоя, в состав любой стоп-ванны может быть введен сульфат натрия в количестве 50 г/л. Обычная продолжительность обработки в стоп-ванне — 5—10 с.

Таким образом, для прекращения процесса проявления на требуемой стадии и повышения стабильности получаемых фотографических показателей, после проявления рекомендуется производить обработку фотографического материала в кислой останавливающей ванне.

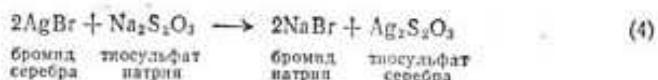
## 5.2. Фиксирование

В главе I говорилось, что фиксирование определяется в первую очередь растворением галогенида серебра и наиболее подходящим фиксирующим веществом является тиосульфат натрия. Здесь мы рассмотрим некоторые особенности механизма процесса фиксирования и рекомендации по его осуществлению.

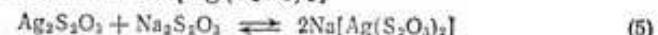
Прежде всего необходимо сказать, что процесс фиксирования протекает в несколько основных стадий. В упрощенном виде эти стадии могут быть представлены следующим образом:

1) взаимодействие тиосульфата натрия с галогенидом серебра (например, с  $\text{AgBr}$ ) с образованием нерастворимого тиосульфата

серебра



2) взаимодействие тиосульфата серебра с тиосульфатом натрия с образованием плохо растворимого в воде, непрочного комплексного соединения  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$



3) взаимодействие  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  с тиосульфатом натрия с образованием водорастворимых прочных комплексных соединений, например  $\text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$



4) удаление (путем диффузии) водорастворимых прочных комплексных соединений серебра из эмульсионного слоя.

Необходимо отметить, что только при условии образования водорастворимых прочных комплексных соединений серебра возможно удаление серебра. С некоторым приближением можно считать, что две первые стадии определяют время осветления. Это тот период обработки в фиксирующем растворе, когда фотографический слой делается прозрачным. Таким образом, время осветления не определяет времени полного завершения процесса фиксирования. Поэтому, например, встречается в справочной литературе рекомендация принимать время фиксирования равным двойному времени осветления. Такое правило, может быть, приемлемо при обработке позитивных пленок. Однако при обработке негативных пленок или каких-либо фотоматериалов, предназначенных для длительного хранения, время фиксирования должно быть по крайней мере втрое больше времени осветления. Такое различие объясняется влиянием толщины слоя, количеством галогенида серебра, размерами микрокристаллов галогенида серебра.

Какие факторы определяют скорость фиксирования и могут быть использованы при проведении этого процесса? Ниже мы кратко их рассмотрим.

**Концентрация тиосульфата натрия.** Как следует из уравнений (4) — (6), для успешного проведения процесса фиксирования концентрация тиосульфата натрия в растворе должна быть достаточно высокой. Только при значительном избытке этого вещества в фиксирующем растворе могут образоваться водорастворимые прочные комплексные соединения с серебром. Чтобы обеспечить достаточную скорость и эффективность фиксирования, для позитивных фотоматериалов рекомендуется концентрация тиосульфата натрия до 25%, для негативных — до 35%. Однако при повышении концентрации тиосульфата натрия сверх оптимальной величины скорость фиксирования не увеличивается, а падает из-за того, что уменьшается набухание эмульсионного слоя и диффузия в него тиосульфата замедляется.

**Вещества, ускоряющие фиксирование.** Значительное ускорение фиксирования наблюдается при введении в фиксирующий раствор

вещества, диссоциирующих с образованием иона аммония  $\text{NH}_4^+$ , или при использовании в качестве комплексообразующего вещества тиосульфата аммония. Максимальная скорость фиксирования в растворах тиосульфата аммония достигается при приблизительно 20%-ном содержании этого вещества, тогда как в случае тиосульфата натрия та же скорость обеспечивается при концентрации 35%.

Среди соединений, образующих в растворе при диссоциации ион  $\text{NH}_4^+$  наиболее эффективным в процессе фиксирования является хлорид аммония. Прибавление этого вещества в количестве 50 г/л в 25%-ный раствор тиосульфата натрия приводит к значительному уменьшению времени фиксирования. Несколько слабее действует нитрат аммония и заметно уступают по действию сульфат и карбонат аммония.

Сильным ускоряющим действием обладает роданид аммония (как уже упоминалось в главе 1, роданиды оказывают растворяющее действие на микрокристаллы галогенида серебра). Добавление в фиксирующий раствор 80 г/л  $\text{NH}_4\text{SCN}$  сокращает время фиксирования позитивной пленки в 3—5 раз. Однако применение роданида аммония в фиксирующих растворах затруднено из-за его разрушающего действия на желатину, и поэтому может быть рекомендовано лишь в случае обработки достаточно задубленных эмульсионных слоев.

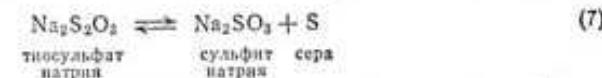
**Условия фиксирования.** Факторы, которые влияют на диффузию, оказывают влияние и на скорость фиксирования. В частности, перемешивание фиксирующего раствора может заметно повысить скорость фиксирования. Отсюда возникает рекомендация перемешивать фиксирующий раствор или покачивать кювету в процессе обработки. Необходимо отметить, что перемешивание фиксирующего раствора приводит к разрушению пограничного слоя жидкости на поверхности эмульсионного слоя. Это также приводит к улучшению диффузионного обмена.

С диффузионными явлениями связана также рекомендация располагать фотографический материал в процессе фиксирования эмульсионным слоем вниз на некотором расстоянии от дна ванны. При этом, как предполагается, комплексные соединения серебра, обладающие большей плотностью, чем растворенный тиосульфат натрия, скорее диффундирует вниз, в фиксирующий раствор. Таким образом, комплексные соединения серебра легче удаляются из слоя, и создаются условия для поступления в слой тиосульфата натрия из фиксирующего раствора.

### 5.3. Основы рецептуры фиксирующих растворов

На основании приведенных выше соображений, а также многочисленных практических рекомендаций созданы рецепты фиксирующих растворов четырех типов — простые, кислые, кислые дубящие и быстро работающие фиксирующие растворы.

Простые фиксирующие растворы — это растворы тиосульфата натрия, 15—25%-ные для позитивных фотоматериалов и 30—35%-ные для негативных. Их достоинство — в простоте приготовления, а недостатком является сравнительно высокая щелочность ( $\text{pH} \approx 8$ ). Именно поэтому их приходится оберегать от попадания проявляющего раствора. Если энергичный проявляющий раствор попадает в фиксирующий раствор, то накопившиеся в последнем комплексные соединения серебра могут восстанавливаться. Возникающее при этом металлическое серебро образует в фотографическом слое так называемую дихроическую вуаль. Для предотвращения этого фотоматериал рекомендуется тщательно промывать после проявления или использовать кислую стоп-ванну. В последнем случае удается сократить промежуточную промывку, однако появляется опасность выпадения серы (сульфуризации) в результате реакции:



Понижение pH в фиксирующем растворе до определенной величины (вследствие попадания кислоты из стоп-ванны) приводит к сдвигу этой реакции вправо и выпадению серы. Чтобы избежать этого в фиксирующий раствор добавляют сульфит натрия, который задерживает разложение тиосульфата, так как является продуктом данной реакции.

Кислые фиксирующие растворы получили широкое распространение прежде всего потому, что позволяют избежать образования дихроической вуали, а применять стоп-ванны не всегда удобно. Кислый фиксирующий раствор представляет собой раствор тиосульфата натрия с добавлением веществ (обычно кислот), спивающих его pH. Кислый фиксирующий раствор должен обеспечивать прекращение проявления (т. е. кислотность должна быть достаточно высокой) и в то же время в нем не должно происходить судьбуризации.

Несколько рецептов приведено в табл. 11.

Таблица II. Рецепты кислых фиксирующих растворов

Компоненты	Р-24	Н-15	8-Р	203	Абстя	Без нанесения	
Тиосульфат натрия, г	240	240	240	240	250	300	250
Сульфит натрия безв., г	10	—	—	—	40	7,5	15
Уксусная кислота 28%-ная, мл	—	—	—	—	—	24	30
Метабисульфит калия, г	—	15	24	34	—	—	—
Бисульфит натрия, г	25	—	—	—	—	—	—
Лимонная кислота, г	—	—	—	—	15	—	—
Вода					Остальное до 1 литра		

Необходимо отметить, что в кислых фиксирующих растворах может происходить растворение металлического серебра изображения, причем тем в большей степени, чем ниже pH раствора.

82 Таблица 12. Рецепты кислых дубящих фиксирующих растворов

Компонента	F-5	F-10	F-16	F-3	H-35	H-17	I-F	3-F	201	202
Тиосульфат натрия, г	240,0	350,0	240,0	240,0	300,0	240,0	240,0	240,0	240,0	275,0
Сульфит натрия безв., г	15,0	7,5	15,0	—	5,0	12,0	15,0	20,0	15,0	17,0
Бисульфит натрия, г	—	—	—	15,0	—	—	—	—	—	—
Серная кислота (плотн. 1,84), мл	—	—	2,0	—	—	—	—	2,6	—	2,2
Уксусная кислота, мл 28%-ная ледянная	48,0	72,0	—	—	—	10,0	—	45,0	—	—
Борная кислота крист., г	7,5	—	—	—	7,5	5,0	—	—	7,5	—
Ацетат натрия безв., г	—	—	—	—	20,0	—	—	—	—	—
Метаборат натрия, г	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Гидросульфат натрия, г алюмокалиевые хромокалиевые	15,0	—	22,5	—	15,0	10,0	—	18,0	15,0	20,0
Вода	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17,0

Остальное до 1 литра

Объясняется это тем, что при низких pH происходит окисление серебра:



и присутствующий в фиксирующем растворе тиосульфат натрия образует с ионом  $\text{Ag}^+$  комплексное соединение и переводит его в раствор.

Поэтому продолжительность фиксирования в кислом растворе не должна сильно отличаться от оптимальной, не превышая 20–30 мин.

Кислые дубящие фиксирующие растворы. В тех случаях, когда необходимо повысить прочность эмульсионного слоя и тем самым устранить возможность его повреждения или уменьшить набухание этого слоя для ускорения сушки, используют кислые дубящие фиксирующие растворы. Это те же самые кислые фиксирующие растворы, в которые добавлено дубящее вещество, обычно алюминиевые или хромовые квасцы.

Дубящее действие фиксирующих растворов зависит от pH раствора и природы используемой кислоты. Оптимальное значение pH с точки зрения условий дубления при использовании алюминиевых квасцов составляет 3,6–4,0. Наиболее широкое распространение благодаря эффективному дубящему действию и стабильности получили дубящие фиксирующие растворы на основе алюминиевых квасцов и уксусной кислоты. Ряд рецептов дубящих фиксирующих растворов приведен в табл. 12.

Быстро работающие фиксирующие растворы служат для ускорения процесса фиксирования, а также находят применение в некоторых специальных процессах химико-фотографической обработки. Их действие основано на использовании очень высоких концентраций комплексообразующих веществ или на введении веществ, ускоряющих процесс фиксирования.

Помимо введения ускоряющих добавок для создания быстро работающих фиксирующих растворов могут быть использованы комплексообразующие вещества, эффективно растворяющие галогенид серебра, например роданиды аммония, калия, натрия, цианиды. В этом случае должны использоваться сильно задубленные эмульсионные слои или перед фиксированием требуется дополнительная обработка в дубящем растворе. Несколько рецептов быстро работающих фиксирующих растворов приведены в табл. 13.

Таблица 13. Рецепты быстро работающих фиксирующих растворов

Компоненты	USASEL	Айес и Кунца	Ускоренный	БКФ-2
Тиосульфат натрия, г	500	—	150	250
Хлорид аммония, г	—	—	60	50
Роданид аммония, г	—	1000	—	17
Метабисульфит натрия, г	—	—	—	—
Вода	—	—	—	—
	Остальное до 1 литра			

Как правило, обработка в быстро работающих фиксирующих растворах производится при повышенных температурах. В случае использования рецептов из табл. 13 при температуре около 70 °С время осветления составляет приблизительно 1 секунду.

Таким образом, в зависимости от используемого фотографического материала, требований к процессу обработки и к готовым изображениям и других факторов могут применяться различные типы фиксирующих растворов. Кислые растворы применяются, когда требуется достаточно быстро прекратить процесс проявления и исключить образование дихроматической пыли. При этом для предотвращения выпадения серы в фиксирующий раствор рекомендуется вводить сульфит натрия. Для обработки недостаточно задубленных фотографических слоев используются кислые дубящие фиксирующие растворы. Для оперативной обработки фотоматериалов применяются быстро работающие фиксирующие растворы. Чтобы повысить скорость процесса фиксирования, рекомендуется в качестве комплексообразующего вещества использовать тиосульфат аммония или смесь тиосульфата натрия и хлорида аммония, повышать температуру фиксирующего раствора и перемешивать его в процессе обработки.

Процесс фиксирования может считаться завершенным, если время фиксирования не менее чем в 2 раза превышало время осветления позитивных фотоматериалов и не менее чем в 3 раза — негативных. Однако продолжительность фиксирования не должна чрезмерно превышать оптимальную во избежание растворения металлического серебра изображения.

#### 5.4. Промывка

Основная задача промывки после фиксирования заключается в удалении из фотографического слоя тиосульфата натрия и остатков комплексных соединений серебра, не пронифунировавших из слоя в процессе фиксирования. В случае, если промывка была недостаточной и количество указанных соединений превышает 0,00016 г на 1 дм<sup>2</sup> фотоматериала (в пересчете на тиосульфат натрия), на изображениях при хранении возникают дефекты.

Требования к промывке при получении изображений, предназначенных для архивного хранения, еще более жесткие. Поэтому необходимо принимать во внимание ряд факторов, определяющих полноту промывки фотографических изображений.

1. Скорость диффузии соединений из эмульсионного слоя в раствор зависит в первую очередь от различия концентраций вещества в слое и в растворе. Чем больше эта разность концентраций, тем выше скорость диффузии и, следовательно, промывки. Поэтому, если отфиксированный слой оказывается в определенном объеме воды, то вначале диффузия тиосульфата и комплексных соединений серебра будет происходить интенсивно, но по мере накопления этих соединений в растворе скорость диффузии станет уменьшаться. Наконец наступит состояние равновесия, при котором концентрации веществ в слое и растворе будут практически равны и процесс переноса прекратится.

Поэтому для поддержания высокой скорости диффузии рекомендуется 6–7 раз менять воду в ёмкости, в которой производится промывка, или вести ее в проточной воде. В последнем случае концентрация веществ в воде практически равна нулю и промывка происходит достаточно быстро,

2. Учитывая обратимость реакций (4)–(6), легко понять, что в отфиксированном слое могут находиться не только тиосульфат и хорошо растворимые прочные комплексы, но и некоторые количества плохо растворимых в воде непрочных комплексных соединений серебра. Тиосульфат натрия, имеющий меньшую молекулярную массу, чем комплексные соединения серебра, будет диффундировать быстрее. В результате равновесия (4)–(6) будут смещаться влево, так что в слое будет возрастать концентрация плохо растворимых комплексных соединений серебра.

Отсюда понятно, как важно, чтобы в процессе фиксирования весь незэкспонированный галогенид серебра был превращен в прочные хорошо растворимые комплексы. Это необходимо для полного удаления серебра из слоя в процессах фиксирования и промывки. Помимо мер, перечисленных в предыдущем разделе, для этой цели рекомендуется заканчивать фиксирование в свежем растворе, в котором практически отсутствуют соединения серебра. Отпечатки на бумаге при промывке лучше держать эмульсионным слоем вниз: тогда комплексные соединения серебра удаляются из эмульсионного слоя быстрее, чем тиосульфат натрия.

3. Фотографические бумаги промываются медленнее, чем материалы на пленочной основе и стекле (за исключением фотобумаг на бумажной основе с полизтиленовым покрытием). Это объясняется удерживанием удаляемых соединений волокнами целлюлозы.

Ввиду этого промывка фотобумажных отпечатков должна продолжаться не менее 20 мин, а иногда доходит до 1 часа и более.

4. На скорость промывки влияет присутствие некоторых солей. В частности, промывка морской водой протекает в несколько раз быстрее, чем в пресной. Ускорение промывки наблюдается при использовании растворов сульфата калия, сульфита и сульфата натрия, сульфата магния, бикарбоната натрия и др. Предполагают, что в присутствии указанных веществ ускоряется диффузия из слоя тиосульфата натрия и комплексных соединений серебра. Одним из наиболее эффективных ускорителей промывки является сульфит натрия. Присутствие сульфита натрия достаточно в начальной стадии промывки, а продолжать ее можно уже в воде.

Например, рекомендуется отфиксированный фотоматериал промывать 2 минуты в 2 %-ном растворе сульфита натрия, а потом 1 минуту в воде. При этом тиосульфата в эмульсионном слое остается приблизительно в 10 раз меньше, чем при обычной промывке в воде в течение 1 ч.

5. Температура оказывает заметное влияние на скорость промывки. С одной стороны, с повышением температуры возрастает скорость диффузии и усиливается набухание, что также способствует переносу солей из слоя в промывную воду. Это заметно проявляется при 14–15 °С. С другой стороны, при значительном возрастании температуры (более 20–22 °С) и сильном набухании увеличивается толщина эмульсионного слоя, что приводит к удлинению диффузионного пути.

По этим причинам оптимальная температура промывки находится в диапазоне приблизительно 14–20 °С.

## 5.5. Сушка

Процесс сушки заключается в испарении воды из фотографического слоя после промывки. При обычных условиях (температура 18—25 °С) процесс сушки завершается за несколько часов. Сушка отпечатков на бумажной основе из-за удерживания влаги подложкой длится дольше. Отпечатки на полизтиленированной бумаге-основе сушатся быстрее благодаря водонепроницаемости основы.

Ускорить сушку, повышая температуру сушащего воздуха, нельзя. При температуре более 40 °С может подплавиться и испортиться эмульсионный слой. Быстрая и надежная сушка происходит в сушильных шкафах. Заметно ускоряет сушку использование обычных настольных вентиляторов. В этом случае испарение влаги из фотографического слоя и потеря им тепла происходят настолько интенсивно, что допускается некоторое повышение температуры сушки (до 40 °С).

Наиболее оперативной является сушка отпечатков, изготовленных на глянцевых фотографических бумагах, на электроглянцевателях типа АПСО. Она продолжается приблизительно 15 мин.

## 5.6. Ослабление

### Типы ослабления

Цель ослабления заключается в уменьшении оптической плотности переэкспонированных или перепроявленных изображений. В зависимости от характера ослабления больших и малых оптических плотностей изображения существуют следующие типы ослабления.

**Субтрактивное ослабление.** При нем все оптические плотности уменьшаются приблизительно на одну и ту же величину (характеристические кривые исходного и ослабленного таким методом изображений приведены на рис. 28, а). Заметно уменьшается или даже исчезает вуаль  $D_0$ , мало изменяется коэффициент контрастности изображения  $\gamma$  (хотя из-за уменьшения  $D_0$  иногда создается впечатление повышения контраста). Субтрактивное ослабление применяется для исправления переэкспонированных негативов, для уменьшения вуали.

**Пропорциональное ослабление.** Все оптические плотности исходного изображения, кроме самых малых, уменьшаются приблизительно в одинаковое число раз (характеристические кривые исходного и подвергнутого пропорциональному ослаблению изображений представлены на рис. 28, б). Самые малые оптические плотности уменьшаются непропорционально меньше остальных, т. е. снижается коэффициент контрастности. Поэтому пропорциональное ослабление применяется, когда требуется уменьшение контраста изображения.

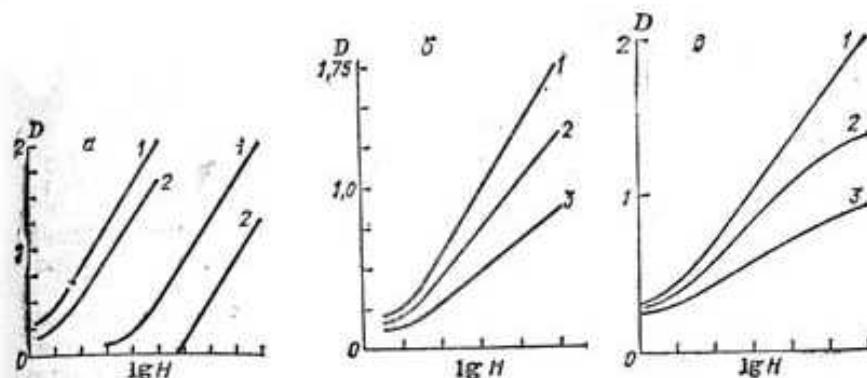


Рис. 28. Ослабление:  
а — субтрактивное; б — пропорциональное; в — суперпропорциональное;  
1 — исходное изображение; 2, 3 — после ослабления.

**Суперпропорциональное ослабление.** Большие оптические плотности ослабляются непропорционально сильнее, чем средние, а малые почти не уменьшаются (рис. 28, в). В этом случае заметно уменьшается коэффициент контрастности изображений. Поэтому суперпропорциональное ослабление используется для смягчения высококонтрастных негативов, для исправления отдельных дефектов изображения.

С точки зрения химизма ослабление является процессом, прямо противоположным проявлению. Если при проявлении проявляющее вещество восстанавливает ионы серебра в экспонированных микрокристаллах, то при ослаблении первая стадия процесса заключается в окислении специальными веществами (окислителями) металлического серебряного изображения по схеме



где  $Ag$  — металлическое серебро изображения;  $Ox$  — окислитель;  $Red^-$  — восстановленная форма, в которую переходит окислитель в результате реакции.

Если образующееся в ходе этой реакции соединение серебра нерастворимо в воде, то осуществляется вторая стадия процесса ослабления. Эта стадия заключается во взаимодействии иона серебра с комплексообразующим веществом, например, тиосульфатом натрия. Эта стадия подобна процессу фиксирования и может протекать, например, в соответствии с реакциями (4) — (6) (см. раздел 5.2).

### Принцип действия и рецептура некоторых ослабителей

Существует довольно много различных ослабителей, однако в фотографическую практику вошли только некоторые из них. Рассмотрим несколько наиболее популярных рецептов.

**Фармеровский ослабитель** один из наиболее распространенных. Основными компонентами являются феррицианид калия (красная

кровяная соль) — окислитель и тиосульфат натрия — комплексообразующее вещество. Ниже приведен один из наиболее удобных вариантов рецептуры.

Составляются два раствора:

Раствор А. Феррицианид калия 10 г  
Вода до 1 л

Раствор Б. Тиосульфат натрия 100 г  
Вода до 1 л

Перед работой раствор А и Б смешивают в соотношении 1 : 1. По отдельности эти растворы сохраняются достаточно хорошо, после смешения — до 10 минут.

Степень ослабления регулируется визуально. Однако поскольку работа ослабителя не прекращается сразу после помещения пленки в воду, ослабление изображения не следует доводить до конца. Характер работы фармеровского ослабителя зависит от типа фотоматериала, на котором получено изображение. Ослабитель Фармера может быть использован и для повышения контраста, и для получения пропорционального ослабления. Однако обычно характер его действия определяют как субтрактивно-пропорциональный.

Повышение концентрации тиосульфата натрия в ослабителе (например, смешением растворов А и Б в соотношении 1 : 2) приводит к еще большему снижению оптических плотностей изображения.

Недостатком фармеровского ослабителя является его низкая стабильность. Сохраняемость раствора можно повысить в несколько раз, вводя в него соду (5—10 г/л) или аммиак (20—40 мл 28 %-ного р-ра на 1 л), однако это не решает проблемы полностью. Высокой стабильностью растворов характеризуется двухрастворный вариант ослабления по Фармеру. В этом случае сперва производится обработка в растворе красной кровяной соли (концентрация 5—15 г/л), а затем в растворе тиосульфата натрия (50—200 г/л). В данной системе тип ослабления приближается к пропорциональному. При введении в первый раствор веществ, уменьшающих концентрацию ионов  $\text{Ag}^+$  (например, бромида калия), ослабление становится более субтрактивным.

**Персульфатный ослабитель.** В этом ослабителе в качестве окисляющего вещества используется персульфат аммония (надсернокислый аммоний) в кислой среде. В процессе ослабления образуется водорастворимый сульфат серебра. Поэтому персульфатный ослабитель существует только в одновалентном варианте. Ниже приводятся два рекомендуемых рецепта:

	I	II
Персульфат аммония (ч. д. а.)	20 г	10 г
Серная кислота (ч. д. а.; плотн. 1,84)	1 мл	2 мл
Вода дистиллированная	до 1 л	до 1 л

После ослабления следует ополаскивание и обработка в 5 %-ном растворе сульфита натрия.

Как правило, персульфатное ослабление носит суперпропорциональный характер. Но на характер ослабления могут оказы-

ваться большое влияние загрязнения. Поэтому для приготовления персульфатного ослабителя должны использоваться дистиллированная вода и химикаты высокой квалификации (чистые для анализа).

**Хиноновый ослабитель.** Хиноновый ослабитель, обладающий, как и персульфатный, суперпропорциональным действием, отличается от последнего более высокой стабильностью и надежностью в работе. Предлагается следующий рецепт:

Хинон	8 г
Серная кислота (плотн. 1,98)	30 мл
Вода	до 1 л

Серную кислоту вводят после полного растворения хинона. Обычно ослабление длится 4—6 мин и контролируется визуально. После ослабления следует обработка в течение 3—5 мин в 5 %-ном растворе метабисульфита калия, где ослабление немедленно прекращается. После этого ослабленное изображение промывается в течение 3—5 мин и высушивается.

**Перманганатный ослабитель,** в котором в качестве окислителя используется перманганат калия (марганцевокислый калий), характеризуется субтрактивным ослаблением. Существуют одно- и двухрастворный варианты, но здесь рассмотрен только одноравнорвенный рецепт, так как при последовательной обработке в двух растворах затруднен контроль. Ослабитель приготавливается слиянием растворов А и Б:

Раствор А. Перманганат калия 5 г Вода 0,5 л	Раствор Б. Серная кислота 10 мл (плотн. 1,98) Вода 0,5 л
--	--

Раствор А после изготовления необходимо профильтровать через вату. Он хорошо сохраняется в посуде из темного стекла. Раствор Б сохраняется неограниченно долго. Для работы растворы А и Б сливают в соотношении 1 : 40 — 1 : 10 (в зависимости от плотности негатива). Рабочий раствор имеет срок действия 20 мин. Этого времени обычно бывает достаточно для обработки любого перезэкспонированного или перепроявленного негатива. В процессе ослабления целесообразно покачивать сосуд с раствором или ослабляемый негатив. Рекомендуемая температура ослабления 18—20 °C.

После ослабления перманганатом не требуется дополнительной операции растворения, так как в процессе ослабления образуется растворимый сульфат серебра.

**Хромовый ослабитель.** Как и перманганатный, хромовый ослабитель по характеру действия является субтрактивным. В литературе рекомендуется рецепт хромового ослабителя, аналогичный перманганатному:

Раствор А. Бихромат калия 1 г Вода 100 мл	Раствор Б. Серная кислота 20 мл (плотн. 1,98) Вода 1 л
--	--

Рабочий раствор получают сливанием 200 мл раствора Б с 5–20 мл раствора А (в зависимости от плотности негатива). Растворы А и Б могут приготавляться на водопроводной воде и сохраняются неограниченно долгое время. Рабочий раствор сохраняется 5–7 суток, причем его можно использовать многократно.

Как и в случае перманганатных ослабителей, при хромовом ослаблении образуется растворимый сульфат серебра, так что нет необходимости в дополнительной операции растворения.

**Ослабление с повторным проявлением.** Суть метода заключается в том, что сперва окислению подвергается все серебро изображения, а потом производится incomplete проявление серебряной соли до желательной степени почернения. При таком способе ослабления достигается высокое постоянство результатов, поскольку степень ослабления определяется проявлением отбеленного изображения, т. е. процессом, который может быть стабилизирован.

Первая стадия процесса — отбеливание — может быть осуществлена в результате обработки в растворе следующего состава:

Феррицианид калия	35 г	Аммиак 28%-ный	3,5 мл
Бромид калия	10 г	Вода	до 1 л

Затем следуют промывка и чернение. Для последней операции рекомендуется использовать разбавленный в несколько раз проявитель D-76 или Н-2. Степень почернения регулируется визуально. В целом по характеру ослабления данный вариант приближается к пропорциональному типу.

Таким образом, ослабитель следует выбирать в зависимости от характера подлежащего ослаблению фотографического изображения. Субтрактивное ослабление (снижение всех оптических плотностей на приблизительно одинаковую величину) происходит в хромовом, перманганатном, фармеровском (с добавлением бромида калия) ослабителях. Для осуществления пропорционального ослабления (уменьшение всех оптических плотностей приблизительно в одно и то же число раз) рекомендуются фармеровский ослабитель и ослабитель с повторным усилением. Применение персульфатных и хиноновых ослабителей позволяет получить суперпропорциональное ослабление (большие оптические плотности ослабляются непропорционально больше малых).

### 5.7. Усиление

Усиление заключается в увеличении оптической плотности фотографических изображений. Сущность процесса усиления заключается в отложении на серебряном почернении нерастворимых и непрозрачных соединений. В большинстве случаев усилию подвергаются негативные изображения.

#### Типы усиления

Наиболее распространено пропорциональное усиление, при котором оптические плотности исходного изображения увеличиваются в одно и то же число раз. Исключение составляют самые малые оптические плотности, которые почти не усиливаются. На

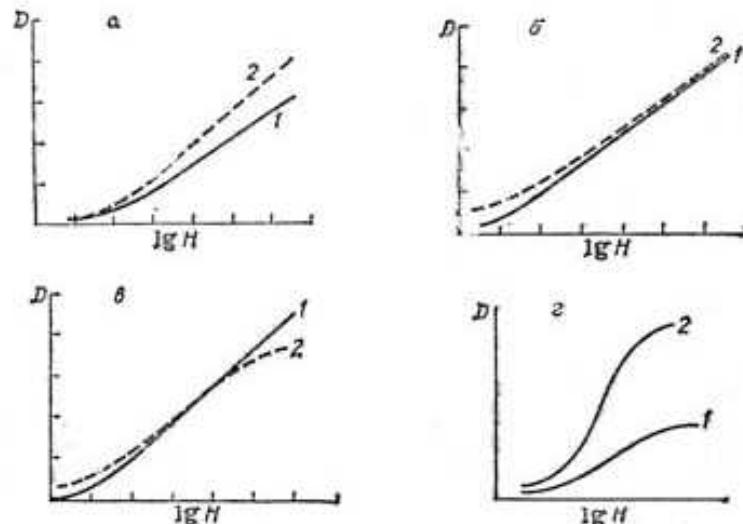


Рис. 29. Усиление:  
а — пропорциональное; б и в — субпропорциональное; г — суперпропорциональное;  
1 — до усиления; 2 — после усиления.

рис. 29, а представлены характеристические кривые исходных и подвергнутых пропорциональному усилению серебряных изображений. Пропорциональное усиление используется, когда необходимо повысить оптическую плотность и контраст негативных или позитивных изображений.

Субпропорциональное усиление заключается в том, что малые оптические плотности увеличиваются непропорционально больше средних и больших (рис. 29, б и в). Коэффициент контрастности при этом обычно уменьшается. Субпропорциональное усиление может использоваться для увеличения оптической плотности изображения на слабоэкспонированных участках. Суперпропорциональное усиление предусматривает резкое увеличение оптической плотности изображений в области больших экспозиций, тогда как слабоэкспонированные участки усиливаются в меньшей степени (рис. 29, г). При таком методе усиления существенно возрастают коэффициент контрастности и максимальная оптическая плотность.

#### Принцип действия и рецептура некоторых усилителей

**Хромовый усилитель.** Это один из самых распространенных усилителей, дающий пропорциональное усиление. Работа с ним осуществляется в две стадии. На первой стадии фотографический слой обрабатывают раствором бихромата калия в присутствии соляной кислоты. При этом металлическое серебро превращается в хлорид серебра и одновременно образуются нерастворимые окислы типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$ . Они откладываются в месте образования, и

это повышает оптическую плотность почернения. Во второй стадии обработки происходит восстановление хлорида серебра до металлического серебра в каком-либо черно-белом проявителе. В результате получается усиленное изображение, оптические плотности которого складываются из оптической плотности проявленного серебра и оптической плотности окислов хрома.

Предлагается следующий вариант хромового усиления. Производится отбеливание негатива в растворе:

Бихромат калия	25 г
Соляная кислота (плотн. 1,19)	15 мл
Вода	100 мл

После полного отбеливания негативы ополаскивают и осветляют в течение нескольких минут в 10%-ном растворе метабисульфита калия. Затем следует 10—15-минутная промывка в проточной воде, чернение в проявителе Чибисова (см. табл. 4) в течение 4—6 мин, окончательная промывка 15—20 мин и сушка.

**Хинон-иодидный усилитель.** Особенностью этого усилителя является его способность повышать очень малые оптические плотности в начале области недодержек и контраст в этой области, а также общую светочувствительность. Хинон-иодидное усиление осуществляется, по-видимому, за счет образования окрашенных продуктов конденсации хинона в присутствии серебряного почернения. Предлагается следующий рецепт:

Раствор А. Хинон	5 г	Раствор Б. Иодид калия	50 г
Вода	1 л	Вода	1 л

Оба раствора можно приготовлять на водопроводной воде. Перед работой смешивают равные количества раствора А и Б. Раствор А в посуде из темного стекла может сохраняться неограниченно долго. Рабочий раствор сохраняется до 5—7 суток.

Негатив размачивают в воде 5 мин и затем погружают в усиливающий раствор. Продолжительность усиления составляет обычно 3—8 мин и контролируется визуально. После усиления следует промывка 5—8 мин и сушка.

Во время хинон-иодидного усиления происходит сильное дубление слоя.

**Хинон-тиосульфатный усилитель.** Из всех известных усилителей хинон-тиосульфатный дает наибольшее усиление изображения. Однако большое усиление плотности изображения (до десятикратного) возможно для негативов, полученных на крупнозернистых высокочувствительных слоях. Степень усиления мелкозернистых негативов значительно меньше (до двухкратного).

Действие хинон-тиосульфатного усилителя заключается в том, что в результате протекающих реакций образуются продукты, имеющие коричневатую окраску и вследствие этого высокую эффективную плотность изображения при печати.

Хинон-тиосульфатный усилитель готовится из следующих запасных растворов:

Раствор А. Бихромат калия	22,5 г	Раствор Б. Бисульфат натрия	3,8 г
Серная кислота	30,0 г	Гидрохинон	15 г
(плотн. 1,84)		Вода	до 1 л

К этому раствору желательно добавление смачивающих (поверхностно-активных) веществ.

Раствор В. Тиосульфат натрия	22,5 г
Вода	до 1 л

Рабочий раствор готовится перед употреблением: к одной части раствора А добавляют при перемешивании две части раствора Б, затем две части раствора В и, наконец, еще одну часть раствора А.

Промытые негативы предварительно задубливают в течение 5 мин в растворе формальдегида с содой (формалин 40%-ный — 5 мл, сода безводная — 5 г, вода — до 1 л), затем промывают в течение 5 мин, после чего погружаются в приготовленный раствор усилителя (при 20°). Наибольшая степень усиления достигается при продолжительности обработки 10 минут. После усиления негативы промываются в течение 10—20 минут и высушиваются.

Для предупреждения образования различных дефектов изображения кювету с раствором усилителя необходимо покачивать. Наилучшие условия усиления достигаются при использовании возможно меньшего объема раствора, достаточного лишь для покрытия обрабатываемого негатива.

**Кобальтовый усилитель.** Особенностью работы кобальтового усилителя является то, что при малых временах усиления он действует как субпропорциональный, а при длительной обработке — как суперпропорциональный. В частности, это характерно для описанного ниже кобальтового усилителя УК-3. Усиленное в кобальтовом усилителе изображение имеет коричневый или черно-красный цвет вследствие образования в процессе усиления феррицианида кобальта (железисто-синеродистого кобальта).

Рецепт усилителя УК-3:

Раствор А. Цитрат калия дву-	50 г	Раствор Б. Хлорид кобальта	25 г
или трехзамещен-		Лимонная кислота	10 г
ный		Вода	500 мл
Вода	500 мл		
Раствор В. Феррицианид калия	10 г		
Вода	500 мл		

Все эти растворы можно приготавливать на водопроводной воде. Эти растворы хорошо сохраняются до 6—8 месяцев. Если в растворе А при хранении образуется хлопьевидный белый осадок, то его перед работой необходимо отфильтровать. Для приготовления рабочего раствора сливают 100 мл раствора А, 40 мл раствора Б и 40 мл раствора В.

Негативы, предназначенные для усиления, предварительно размачивают в воде 5—10 мин, затем следует усиление, которое может продолжаться от 10 до 60 мин. После усиления негативы промывают в проточной воде 10 мин, протирают ватным тампоном, ополаскивают и сушат.

Как уже отмечалось, в зависимости от продолжительности усиления можно добиться различных результатов. При сравнительно малых временах усиления (до 20 мин) в первую очередь усиливаются малые оптические плотности и повышается светочувствительность. При длительной обработке (40—60 мин) происходит интенсивное усиление больших оптических плотностей и резко возрастает коэффициент контрастности изображения.

Таким образом, обработка в усиливающих растворах может существенно изменить сенситометрические параметры фотографических изображений (в первую очередь оптические плотности и контраст).

Для пропорционального усиления (при котором оптические плотности увеличиваются в одинаковое число раз) рекомендуются хромовые усилители. Суперпропорциональное усиление (предполагающее резкое увеличение оптической плотности изображений в области больших экспозиций) обеспечивают хинон-тиосульфатный и кобальтовый (при длительной обработке) усилители. Субпропорциональное усиление (при котором возрастают оптические плотности на слабоэкспонированных участках) позволяют получить хинон-иодидный и кобальтовый (при малом времени обработки) усилители.

### 5.8. Тонирование

Обычно тонированию (или, как его иногда называют, виртированию) подвергаются позитивные изображения, чаще отпечатки на бумажной основе. В литературе по фотографии нет пока достаточно четкого разделения процессов усиления и тонирования. Например, процесс образования железистосинеродистой соли меди  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , придающей изображению теплый оттенок, рассматривается в одних работах как усиление, а в других как тонирование. То же самое относится и к процессу с использованием уранилнитрата, позволяющему получить  $(\text{UO}_2)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  красного или коричневого цвета. В данном разделе мы будем исходить из того, что цель процесса тонирования — добиться определенного художественного эффекта при обработке фотографических изображений, а не изменить их сенситометрические показатели. Существуют четыре основные группы методов тонирования черно-белых фотографических изображений: замещение серебряного изображения окрашенным соединением серебра или другого металла, осаждение на серебряном изображении некоторых органических красителей, цветное проявление с диффундирующими компонентами, метод, основанный на разбавлении проявителя.

Наиболее распространены методы, основанные на замещении серебра окрашенными соединениями. Рассмотрим несколько таких способов тонирования.

**Сульфидное тонирование.** Принцип этого метода основан на превращении серебра в сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ , придающий изображению коричневый оттенок (сепия). Существует два основных

варианта сульфидного тонирования — двухстадийный и одностадийный.

При двухстадийном тонировании на первой стадии фотографическое изображение отбеливают в растворе следующего состава:

Феррицианид калия	30 г
Бромид калия	15 г
Вода	до 1 л

Отбеливание должно пройти полностью.

В результате этой операции образуется бромид серебра. После ополаскивания в воде отбеленное изображение помещается в тонирующий раствор следующего состава:

Сульфид натрия $\text{Na}_2\text{S}$ [или сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ]	10 г
Вода	до 1 л

В тонирующей ванне бромид серебра превращается в сульфид серебра.

При одностадийном сульфидном тонировании серебро превращается в сульфид серебра непосредственно в результате действия коллоидной серы. С этой целью, например, приготавляется раствор следующего состава:

Тиосульфат натрия	200 г
Алюмокалиевые квасцы	45 г
Вода	до 1 л

Затем раствор нагревают до 50—60 °C. При этом в нем образуется сера в коллоидном состоянии. В приготовленном таким образом растворе происходит тонирование фотографических изображений, причем контроль за процессом тонирования осуществляется визуально.

**Тонирование органическими красителями.** Серебряное изображение сперва подвергают окислению (например, в растворе феррицианида калия), а затем обрабатывают в 0,1%-ном растворе основного красителя (родамина Б, малахитового или бриллиантового зеленого, метиленового синего, кристаллического фиолетового). Время тонирования определяется визуально и может составлять от 10 мин до нескольких часов.

После тонирования отпечатки тщательнейшим образом промывают, чтобы удалить красители с пробельных участков изображения.

**Тонирование изображений, полученных на фотобумаге «Контабром».** Полученные на фотобумаге «Контабром» изображения могут быть различного оттенка. Тон изображения зависит от степени разбавления проявляющего раствора следующего состава:

Сульфит натрия	75,0 г	Бромид калия	2,0 г
Гидрохинон	20,0 г	Вода	до 1 л
Карбонат натрия	170,0 г		

Степени разбавления проявляющего раствора и соответствующие времена экспонирования, продолжительности проявления и тон изображения приведены в табл. 14.

Таблица 14. Режим тонирования в разбавленном растворе

Степень разбавления проявляющего раствора	Время экспозиции при печати, мин	Продолжительность проявления, мин	Тон проявленного изображения
Неразбавленный	a	1	Черно-коричневый
1:3	a + б	2,5 — 3	Зеленовато-коричневый
1:6	a + 2б	3,5 — 4	Коричневый
1:12	a + 3б	6,5 — 8	Красно-коричневый
1:15	a + 4б	11 — 15	Желто-коричневый

Примечания: 1. а — время экспозиции при проявлении в неразбавленном растворе проявителя; б — величина, на которую увеличивается время экспозиции при проявлении в растворе, разбавленном третью частями воды.  
2. Промежуточные тона можно получить, применяя раствор проявителя, разбавленный в соотношении 1 : 4, 1 : 6, 1 : 7 и т. д.

Неразбавленный проявляющий раствор можно хранить в темной герметической закрытой стеклянной посуде. Разбавленный раствор хранению не подлежит.

Отпечатки промывают проточной водой и сушат подогретым воздухом в сушильном шкафу или в естественных комнатных условиях.

В отличие от фотобумаги «Контабром», на фотобумаге «Иодоконт» при стандартной химико-фотографической обработке получаются изображения зеленого тона.

Таким образом, можно получить фотографические изображения различного цветового тона. Изображения коричневого оттенка (сепия) получаются методом сульфидного тонирования. Изображения различных цветов могут быть получены при помощи основных красителей. Применяя фотографическую бумагу «Контабром» в сочетании с проявителями различной степени разбавления, получают изображения коричневого, зеленовато-коричневого, красно-коричневого тона. На фотографической бумаге «Иодоконт» при стандартной обработке получаются изображения зеленого тона.

## Глава 6 ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ХИМИИ ПРОЦЕССОВ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ ФОТОМАТЕРИАЛОВ

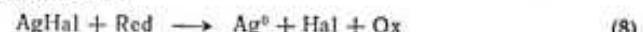
### 6.1. Принцип получения цветных фотографических изображений

Получение цветных фотографических изображений основано на трехцветной теории зрения. Согласно этой теории светочувствующий глаз состоит из трех типов элементов, имеющих разную светочувствительность. Элементы одного типа чувствительны главным образом к синим лучам спектра, второго — к зеленым и третьего — к красным. Красные лучи вызывают возбуждение в красночувствительных элементах, создавая впечатле-

ние красного цвета, и т. д. Смесь лучей различных цветов способна возбуждать в равной степени все светочувствительные элементы глаза и вызывает у нас ощущение белого цвета. В результате различных комбинаций степени возбуждения трех типов светочувствительных элементов глаза получается ощущение всех существующих цветов и всевозможных цветовых оттенков.

При получении цветных фотографических изображений вначале осуществляют разделение оптического изображения на три составляющие, в спектральном отношении соответствующие зонам чувствительности трех приемников световой энергии. Этот процесс называется цветоделением. Далее следует градационный процесс, в ходе которого регистрируются оптические плотности каждого из цветоделенных изображений. В заключительном процессе синтеза цвета оптические плотности цветоделенных изображений управляют в трех цветовых зонах интенсивностью света. Таким образом, для каждой из цветовых зон формируется свое изображение, а их совмещение обеспечивает цветное воспроизведение объекта съемки.

В цветной фотографии цветоделенные изображения формируются из красителей, цвет которых является дополнительным к основным цветам. Наиболее распространенный способ образования красителей основан на принципе цветного проявления. В упрощенном виде процесс цветного проявления может быть представлен следующей схемой:



где Red — цветное проявляющее вещество; Ox — окисленная форма цветного проявляющего вещества;  $\text{Ag}^0$  — металлическое серебро.

Легко заметить, что первая стадия процесса (8) практически совпадает с реакцией черно-белого проявления (1). Отличие заключается в том, что в данном случае применяются цветные проявляющие вещества. (Особенности их действия рассмотрены в следующем разделе.) Компоненты, или, как их еще называют в литературе, цветные либо цветообразующие компоненты, могут находиться в растворе проявителя (диффундирующие компоненты) или вводятся в светочувствительный слой (закрепленные компоненты). В зависимости от химического строения компоненты при взаимодействии с окисленной формой проявляющего вещества образуют желтые, пурпурные или голубые красители.

Реакции, соответствующие уравнениям (8) и (9), протекают в фотографическом слое в процессе цветного проявления практически одновременно. Краситель образуется в количестве, пропорциональном количеству выделившегося металлического серебра. Таким образом, в светочувствительном слое формируются два совмещенные изображения, состоящие из серебра и из красителей. В процессах обработки, следующих за проявлением, серебряное изображение и неэкспонированный галогенид серебра удаляются, после чего в фотографическом слое остается изображение, состо-

ящее только из красителя.

Для получения цветных изображений необходим специальный многослойный цветной фотоматериал, содержащий обычно вспомогательные компоненты. На рис. 30 показаны как строение такого материала, так и способ формирования изображения в нем. Основа может представлять собой пленку (например, триакетатную, полизилентерефталатную) или бумагу (с баритовым или полизиленовым покрытием). Фильтровый слой представляет собой коллоидное серебро, диспергированное в желатине. В некоторых цветных фотоматериалах этот слой отсутствует. Зато есть такие материалы, где между нижним эмульсионным слоем и основой помещается противоореольный слой. Благодаря подбору соответствующих компонент в светочувствительных слоях возникают изображения, по цвету дополнительные лучам той зоны спектра, которую воспринимает данный слой. Так, в верхнем светочувствительном слое образуется желтый краситель; в среднем слое, воспринимающем зеленые лучи (синие поглощаются фильтровым слоем) образуется пурпурный краситель; подобным образом в нижнем красночувствительном слое возникают голубые красители. Порядок расположения слоев может быть иным. Однако везде неизменным остается принцип формирования цветного изображения в трех слоях, в которых возникают соответствующие условия цветоделения красителя.

Для каждого из трех красочных изображений может быть построена характеристическая кривая, представляющая собой зависимость оптической плотности соответствующего красителя от логарифма экспозиции (см. раздел 2.3). По этим характеристическим кривым могут быть определены значения светочувствительности, коэффициента контрастности, максимальной оптической плотности, оптической плотности вуали, полезного интервала экспозиций. Для характеристики соотношения сенситометрических параметров отдельных слоев цветных фотоматериалов введено понятие баланса. Баланс по чувствительности  $B_k$  определяется соотношением величин светочувствительности для наиболее и наименее чувствительного слоев:

$$B_k = S_{\text{крас}}/S_{\text{жел}}$$

В оптимальном случае  $B_k = 1$ , а в соответствии со стандартом величина  $B_k$  не должна превышать 2,0–2,5 для цветных негативных пленок и 1,6–1,8 для обращаемых. Разбалансировка по чувствительности как негативных, так и позитивных фотоматериалов исправляется с помощью корректирующих светофильтров.

Весьма важной характеристикой цветных фотоматериалов является баланс по контрасту  $B_k$ , определяемый как разность наибольшего и наименьшего коэффициентов контрастности отдельных слоев:

$$B_k = U_{\text{крас}} - U_{\text{жел}}$$

В оптимальном случае  $B_k = 0$ , однако на практике этого не удается достигнуть. Поскольку исправить разбалансировку по

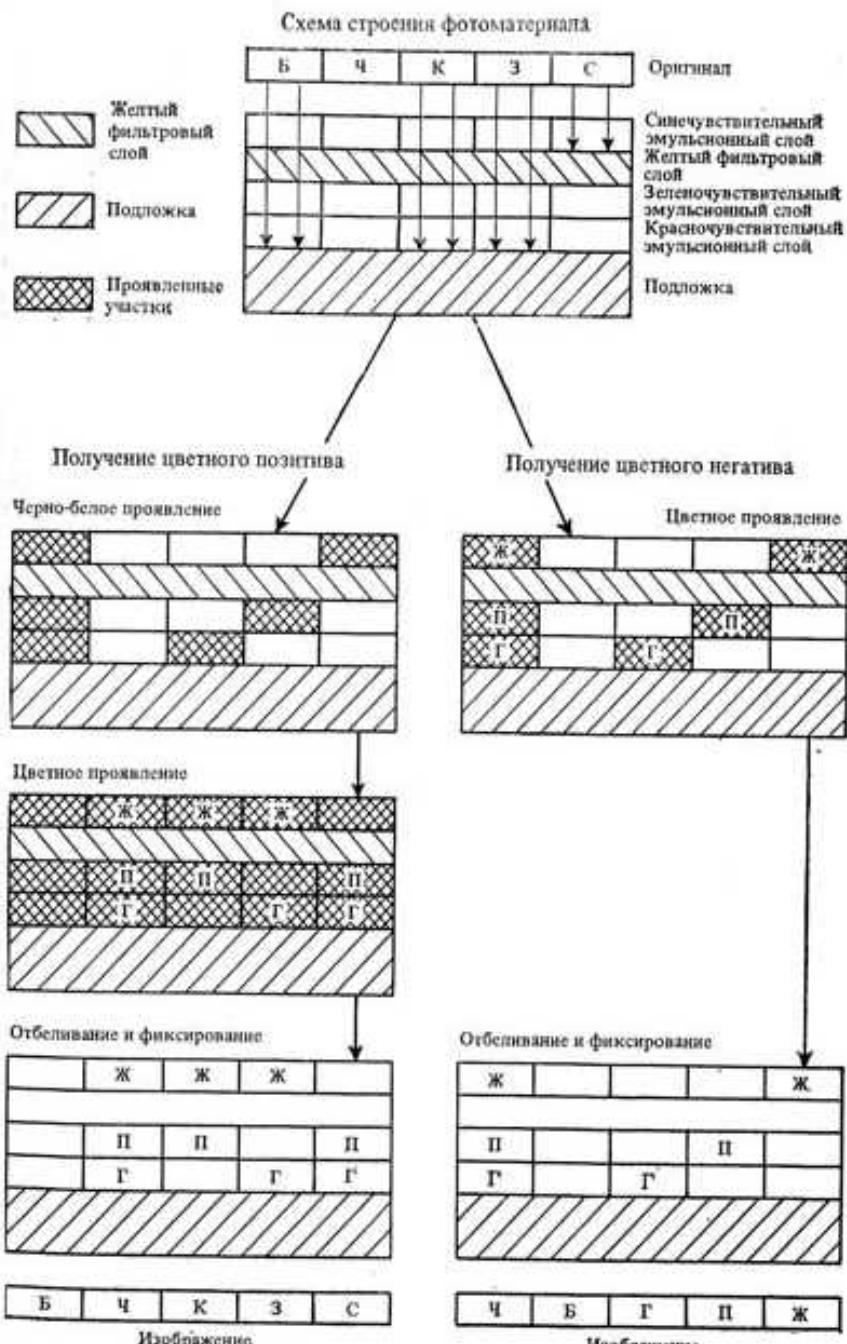


Рис. 30. Схема строения многослойного цветного фотоматериала и получения позитива и негатива на нем:  
Б — белый; Ч — черный; К — красный; З — зеленый; С — синий; Ж — желтый; П — пурпурный; Г — голубой.

контрасту очень трудно, величина  $B_n$  не должна превышать 0,1 для цветных негативных пленок, 0,3 — для цветных обращаемых пленок, 0,5 — для цветных фотобумаг.

Изготовление цветных фотоматериалов стараются осуществлять таким образом, чтобы разбалансировка слоев по чувствительности и контрасту была наименьшей. При экспонировании цветных фотоматериалов необходимо не только учитывать общий уровень освещенности (как для черно-белых фотоматериалов), но и регламентировать спектральный состав освещения. Наконец, для обеспечения баланса следует строго соблюдать рекомендации по химико-фотографической обработке цветных фотоматериалов.

## 6.2. Цветные проявляющие вещества и компоненты

Основным элементом цветных проявителей (так же, как и черно-белых) является проявляющее вещество. К нему помимо обычных требований (см. раздел 4.1) предъявляются следующие специфические требования.

1. Продукты окисления проявляющего вещества должны вступать в реакцию с цветными компонентами и образовывать в фотографическом слое различные красители в зависимости от химического строения компонент.

2. Спектральные характеристики (цвет) образующихся в процессе проявления красителей должны удовлетворять требованиям цветотовоспроизведения.

3. Образующиеся в процессе проявления красители должны быть светостойкими и долговечными.

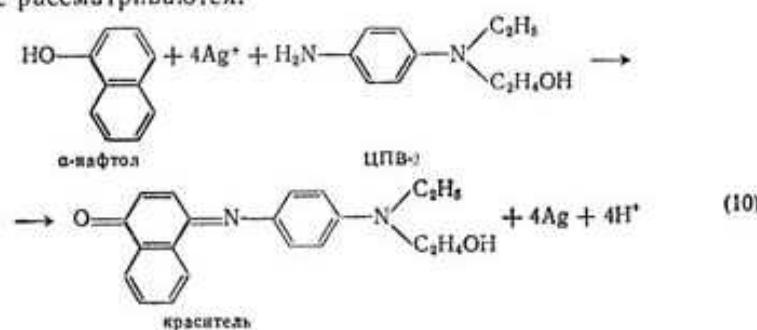
Имеется ряд веществ, которые в той или иной мере отвечают этим основным требованиям. К ним относятся производные парофенилендиамина (табл. 15).

Различные вещества имеют различную скорость образования красителей в процессе цветного проявления. Так, диэтилпарафенилендиамин (ЦПВ-1) обеспечивает большую эффективность цветного проявления, чем этилгидроксиэтилпарафенилендиамин (ЦПВ-2), но зато он характеризуется значительно более высокой аллергической активностью, т. е. способностью вызывать экзему у людей, соприкасающихся с цветным проявителем. Поэтому в проявителях для цветных фотобумаг обычно используется менее токсичный ЦПВ-2. Чтобы повысить эффективность проявления можно увеличить концентрацию ЦПВ-2 в проявителе. Это приводит к некоторому повышению скорости проявления и коэффициента контрастности. Такой прием может оказаться полезным при изготовлении отпечатков с малоконтрастных цветных негативов. Однако чрезмерное увеличение концентрации проявляющего вещества может привести к падению фотографической широты, росту вуали и ухудшению баланса. Обычно оптимальные концентрации составляют 2,5—3,0 г/л для ЦПВ-1 и 4,5—5,0 г/л для ЦПВ-2.

Таблица 15. Некоторые свойства наиболее употребительных цветных проявляющих веществ

Название общепринятое	Химическая структура	Молекулярная масса	Внешний вид
Парафенилендиамин	Соли кислоты соль 1,4-диаминобензола	181 свободное основание 108,08	Белый или слабо-желтый порошок
Диэтилпарафенилендиамин (ЦПВ-1)	Сернокислая соль диэтокси-1,4-диаминобензола	262	Белый или слабо-желтый порошок (допустим оттенок)
Этилгидроксиэтилпарафенилендиамин (ЦПВ-2)	Сернокислая соль этилгидроксиэтил-1,4-диаминобензола	278	Белый или золотистый порошок

Основные требования, предъявляемые к компонентам,— отсутствие собственной окраски и способность образовывать краситель при взаимодействии с продуктами окисления цветных проявляющих веществ. В качестве компонент часто используют производные  $\alpha$ -нафтола (образуют голубые красители) и вещества, содержащие активную метиленовую группу (образуют пурпурные и желтые красители). Пример суммарной реакции цветного проявления с участием ЦПВ-2 и  $\alpha$ -нафтола, протекающей с образованием голубого индоанилинового красителя, приводится ниже [уравнение (10)]. Для простоты промежуточные стадии этой реакции не рассматриваются:



$\alpha$ -Нафтол вводится в проявляющий раствор и представляет собой так называемую диффундирующую компоненту. Однако обычно используются не диффундирующие компоненты, а закрепленные, т. е. находящиеся в трех светочувствительных слоях цветного фотоматериала. Эти компоненты бывают двух основных типов — недиффундирующие и гидрофобные.

Недиффундирующие компоненты отличаются от диффундирующих прежде всего наличием алифатического остатка, например  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ . Это приводит к уменьшению диффузионной подвижности как компоненты, так и образующегося из них красителя. В то же время недиффундирующие компоненты благодаря наличию гидрофильных групп достаточно растворимы в водных растворах, что обеспечивает их введение в фотографическую эмульсию.

Гидрофобные (или защищенные) компоненты нерастворимы или очень плохо растворимы в воде. Такие компоненты растворяют в органических растворителях и диспергируют в желатиновой галогенидосеребряной эмульсии перед нанесением на основу.

### 6.3. Особенности рецептуры цветных проявителей

В состав цветного проявителя помимо проявляющих веществ обязательно вводятся и другие добавки. Некоторые из них аналогичны добавкам, используемым в черно-белых проявителях. К ним относятся щелочи и антигуалирующие вещества. При цветном

проявлении, как и при черно-белом, с ростом pH увеличивается скорость проявления. Однако при цветном проявлении большую роль играет также природа щелочи. Наилучшие результаты достигаются при использовании поташа. Поэтому в большинстве рецептов цветных проявителей в качестве щелочи рекомендуется поташ, а не сода, используемая в большинстве черно-белых проявителей.

Назначение противогуалирующих веществ в цветных проявителях, как и в черно-белых, состоит в уменьшении оптической плотности вуали и повышении избирательности проявления. В качестве антигуалирующего вещества обычно используется бромид калия, значительно реже — бензотриазол. Последний несколько увеличивает контраст изображения и поэтому находит применение в некоторых специальных процессах. Концентрация бромида калия составляет обычно 0,5—2,0%, бензотриазола 0,001—0,1 г/л.

Если проблема стабильности черно-белых проявителей решается использованием сульфита натрия, то при цветном проявлении дело обстоит несколько сложнее. Объясняется это тем, что сульфит натрия, связывая продукты окисления цветного проявляющего вещества, тем самым уменьшает количество образующегося красителя. Поэтому в цветные проявители его вводят обычно не более 4 г/л. Этого недостаточно, чтобы в необходимой мере предотвратить окисление проявляющих веществ кислородом воздуха. Для повышения сохраняемости цветных проявителей в их состав дополнительно вводится гидроксиламин сульфат  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$  или гидроксиламин хлорид  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . В составе цветных проявителей это вещество окисляется в первую очередь, и только после окисления гидроксиламина начинается окисление сульфита натрия и проявляющего вещества. Обычно в состав проявителей вводят 1—3 г/л гидроксиламина. Недостатком гидроксиламина является то, что будучи сам проявляющим веществом, он может восстанавливать до 15% галогенида серебра без образования красителя. Данное обстоятельство определяет верхний предел концентрации гидроксиламина в проявителе.

На окисление цветных проявителей сильное влияние оказывают примеси металлов, например ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Эти примеси, которые могут содержаться как в воде, так и в используемых химикатах, вызывают окисление сульфита натрия и тем самым ускоряют окисление проявляющего вещества. Для предотвращения вредного влияния ионов металлов в состав цветных проявителей рекомендуется вводить комплексообразующее вещество с целью связывания этих ионов в комплексное соединение. В качестве комплексообразующего вещества обычно используется динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) в концентрации 2—3 г/л. В некоторых случаях для повышения прочности цветных многослойных фотоматериалов в процессе обработки, в состав цветных проявителей вводят вещества, уменьшающие

набухание эмульсионных слоев (например, сульфаты натрия или магния в количестве 100—200 г/л).

В табл. 16 приведены рецепты некоторых цветных проявителей и сведения о температурно-временном режиме проявления.

**Таблица 16. Некоторые рецепты цветных проявителей и режимы их обработки**

Температура проявления 18—20 °С.

№ рецепта	Назначение проявителя	Трилон Б	Гидроком- амин сульфат	ЦПБ-1	ЦПВ-2	Сульфит нат- рия бези.	Карбонат кал- ция бези.	Карбонат натрия бези.	Бромид калия	Бензотриазол	Время прояв- ления, мин
1	Проявление цветных нега- тивных пленок	2,0	1,2	3,3	—	2,0	60,0	—	2,0	—	5—8
2	То же	2,0	1,2	2,7	—	2,0	60,0	—	2,0	—	5—7
3	»	2,0	1,2	2,8	—	2,0	65,0	—	2,5	—	6
4	»	—	—	2,8	—	2,4	—	45,0	2,5	—	6—8
5	»	—	—	4,5	—	3,0	50,0	—	2,5	—	6
6	»	—	—	4,0	—	2,0	—	40,0	0,2	0,003— 0,009	8
7	Быстрое проявление цвет- ных негативных пленок	—	—	5,0	—	4,0	60,0	—	2,5	—	1—3
8	Проявление цветных фото- бумаг	2,0	2,0	—	4,5	0,5	80,0	—	0,5	—	1—6
9	Быстрое проявление цвет- ных фотобумаг	2,0	1,2	—	9,0	3,6	60,0	—	0,5	0,015	2—4

Фотографические характеристики цветных изображений изменяются с продолжительностью проявления. При более длительном проявлении возрастают оптические плотности, светочувствительность, коэффициент контрастности. Однако, поскольку эти изменения происходят в различной степени для различных слоев, параллельно может увеличиваться разбалансировка по светочувствительности, контрасту и другим показателям.

Поэтому время цветного проявления должно быть оптимальным. Обычно рекомендуемое время проявления при температуре 18—20 °С составляет для цветных негативных пленок 5—8 мин, для цветных позитивных пленок 8—12 мин, для цветных фотобумаг 4—6 мин.

#### 6.4. Процессы обработки, следующие за цветным проявлением

Остановка проявления, фиксирование, промывка цветных фотоматериалов в целом подобны применяемым для обработки черно-белых фотоматериалов. Принципиально иная операция в случае обработки цветных фотоматериалов связана с отбеливанием серебряного изображения. В настоящем разделе рассмотрены некоторые особенности химизма процессов обработки цветных фотоматериалов после проявления.

Останавливающие растворы благодаря кислой среде, как и при обработке черно-белых фотоматериалов, прежде всего должны прекращать процесс проявления. Однако помимо этого кислые останавливающие растворы способствуют переходу проявляющего вещества из формы основания, в которой они находятся в проя-

вителе и в фотографическом слое, в форму соли. Это облегчает вымывание проявляющего вещества из фотографического слоя.

Рекомендуемое значение pH растворов, останавливающих цветное проявление, составляет 4—5 (обычно это растворы слабых кислот или кислых солей). Если кислотность окажется более высокой ( $\text{pH} < 3$ ), возможно разрушение красителей цветного изображения. Например, рекомендуемый рецепт останавливающей ванны содержит ледяную уксусную кислоту (5 мл/л) и ацетат натрия (30 г/л). Другой останавливающий раствор содержит ортофосфат калия однозамещенный в количестве 100 г/л. Обычно останавливающие растворы используются при обработке цветных позитивных фотоматериалов. Время обработки в останавливающих ваннах составляет 1—3 мин, т. е. значительно превышает рекомендуемую продолжительность стоп-вани для черно-белых фотоматериалов.

В некоторых случаях после цветного проявления следует длительная промывка (до 5 мин), при которой происходит допроявление изображения и удаление из фотографического слоя проявляющего вещества.

#### Отбеливание и фиксирование

Фиксирование проявленных цветных фотографических материалов преследует ту же цель, что и в случае черно-белых фотоматериалов, а именно: перевести неэкспонированный галогенид серебра в растворимые комплексные соединения, чтобы удалить их из эмульсионного слоя. Вопросы, связанные с химизмом процесса фиксирования, а также с рациональной рецептурой простых кислых, дубящих и быстро работающих фиксирующих растворов, рассмотрены в разделе 5.2.

Для удаления из фотографического слоя металлического серебра, образованного в процессе цветного проявления, используются отбеливающие растворы. По своей химической сущности процессы, протекающие в этих растворах, аналогичны ослаблению черно-белых изображений. В обоих случаях происходит окисление металлического серебра и его последующее растворение с помощью комплексообразующих соединений (см. раздел 5.5). Имеются два основных метода отбеливания серебра в цветных фотоматериалах. Первый включает окисление серебряного изображения феррицианидом калия и растворение образующегося иона  $\text{Ag}^+$  тиосульфатом натрия. Например, цветные позитивные пленки (ЦП-8Р, ЦП-10) после цветного проявления и фиксирования в кислом растворе обрабатывают в отбелывающем и втором фиксирующем растворах. Ниже приводятся рецепты этих растворов:

Отбелывающий раствор.	Феррицианид калия	30 г
	Бромид калия	15 г
	Вода	до 1 л
Второй фиксирующий раствор.	Тиосульфат натрия	200 г
	Сульфит натрия бези.	5,0 г
	Метабисульфит натрия	2,0 г
	Вода	до 1 л

В результате обработки в двух этих растворах и промывки серебро удаляется из фотографического слоя.

Недостатком этого способа является необходимость нескольких операций для удаления серебра, вызванная тем, что растворы, содержащие одновременно тиосульфат натрия и феррицианид калия, нестабильны.

Второй способ, получающий все большее распространение в последнее время, основан на использовании совмещенных отбеливающе-фиксирующих растворов, содержащих тиосульфат натрия, соли железа и этилендиаминтетрауксусной кислоты. Они позволяют уменьшить количество операций и продолжительность обработки. Ниже приводится рецепт отбеливающе-фиксирующего раствора такого типа, предназначенного для обработки цветных фотобумаг:

Трилон Б	25 г	Ортофосфат калия однозамещенный	15 г
Железная соль трилона Б	60 г		
Сульфит натрия безв.	2 г	Тетраборат натрия	30 г
Тиосульфат натрия	280 г	Тиомочевина	3 г
		Вода	до 1 л

В таком растворе  $\text{pH} = 6,0 \pm 0,3$ .

#### Промывка

Необходимо предотвращать попадание в отбеливающие и отбеливающе-фиксирующие растворы проявляющих веществ во избежание их окисления и образования цветной вуали (вследствие взаимодействия продуктов окисления с цветными компонентами). С этой целью проводится сравнительно длительная промывка после цветного проявления или обработка в останавливающих ваннах.

Окончательная промывка цветных изображений в значительной степени определяет качество цветных изображений и их стабильность. Если в промывной воде имеются окислители (например, кислород, хлор), то оставшееся в фотографическом слое проявляющее вещество переходит в окисленную форму и образует с цветными компонентами так называемую вуаль промывки. Чтобы этого избежать, рекомендуется использовать для промывки дистиллированную воду. С другой стороны, необходимо обеспечить вымывание из фотографического слоя тиосульфатно-серебряных комплексов и тиосульфата натрия, так как эти соединения могут способствовать обесцвечиванию красителей цветного изображения. Время промывки должно быть не менее 15—20 мин при температуре воды 10—15 °C. Еще более длительной должна быть обычно промывка фотобумаги, так как в этом случае подложка сильно впитывает растворы и требуется больше времени для удаления из нее вредных примесей.

#### Стабилизация

Необходимость повысить стабильность цветных изображений вызвала появление еще одной операции — стабилизации, которая обычно используется при обработке цветных фотобумаг. Это связано со склонностью красителей цветного изображения обесцвечиваться под действием света, причем тем сильнее, чем выше влажность. Поэтому, чтобы сделать цветной фотоматериал менее гигроскопичным при хранении, его подвергают специальной обработке в стабилизирующих ваннах. В этих ваннах содержатся вещества, оказывающие дубящее действие на желатину и тем самым уменьшающие ее способность впитывать атмосферную влагу. Ниже для примера приводится рецепт стабилизирующей ванны для обработки цветной фотобумаги «Фомаколор ПН»:

Раствор 1. Ацетат натрия крист.	15 г
Формальдегид (40%-ный раствор)	30 мл
Оптический отбеливатель ОOB-2132	3 г
(или типонал 2Б — фирмы «Фома»)	
Вода	до 1 л

Присутствие оптического отбеливателя приводит к повышению белизны на неэкспонированных участках отпечатка и к поглощению части ультрафиолетового излучения, воздействующего на цветное изображение и вызывающего его обесцвечивание.

Иногда стабилизирующие ванны содержат буферную смесь, которая обеспечивает в фотографическом слое уровень  $\text{pH}$ , оптимальный с точки зрения хранения цветных изображений. Для связывания металлов, способных катализировать образование цветной вуали при хранении, в стабилизирующую раствор может вводиться комплексообразующее вещество (например, трилон Б). Ниже приводится пример стабилизирующего раствора, содержащего буферную смесь и комплексообразующее вещество:

Раствор 2. Трилон Б	2,0 г
Ортофосфат натрия двузамещенный	1,5 г
Ортофосфат калия однозамещенный	4,0 г
Оптический отбеливатель ОOB-2132	4,0 г
(или типонал 2Б — фирмы «Фома»)	
Вода	до 1 л

#### 6.5. Схема процессов химико-фотографической обработки цветных фотоматериалов

В зависимости от типа обрабатываемого материала рекомендуются как различные рецепты обрабатывающих растворов (например, цветных проявителей), так и несколько различные схемы процесса химико-фотографической обработки. Нередко для конкретного цветного фотоматериала предлагается индивидуальная схема. Однако в целом можно выделить несколько основных вариантов, соответствующих следующим видам фотографических материалов: цветным негативным пленкам, цветным позитивным пленкам, цветным обращаемым пленкам и цветным фотобумагам.

Схема обработки цветных негативных пленок представлена в табл. 17.

Таблица 17. Схема и режим обработки цветных негативных пленок  
ДС-4, ЦИД-32, ПИЛ-32, ЦИЛ-65

№ операции	Операция	Рецепт раствора*	Продолжительность обработки, мин	Температура, °C
1	Цветное проявление	Проявитель I в табл. 16	5—8	20±0,3
2	Допроявление	Метабисульфит натрия 2 г	5	20±0,3
3	Ф一样化	Тиосульфат натрия 200 г Сульфит натрия безв. 5 г Метабисульфит натрия 2 г Уксусная кислота ледянка 1,5 мл	4—7	18±2
4	Промывка	—	10—12	11±3
5	Отбеливание	Феррицианид калия 30 г Бромид калия 15 г Ортофосфат калия однозамещенный 17 г	4	20±1
6	Промывка	—	10—15	11±3
7	Ф一样化	Тиосульфат натрия 200 г Сульфит натрия безв. 5 г Метабисульфит натрия 2 г	4	19±3
8	Промывка	—	10—15	11±3

\* В каждом из рецептов воды до 1 л.

Таблица 18. Схема и режим обработки цветных позитивных пленок ЦП-8Р

№ операции	Операция	Рецепт раствора*	Продолжительность обработки, мин	Температура, °C
1	Цветное проявление	Проявитель 2 в табл. 16	8—10	20±0,3
2	Промывка	—	0,5—1,0	11±3
3	Ф一样化	Тиосульфат натрия 200 г Сульфит натрия безв. 5 г Метабисульфит натрия 2 г Уксусная кислота ледянка 1,5 мл	6—8	19±3
4	Промывка	—	10—12	11±3
5	Отбеливание	Феррицианид калия 30 г Бромид калия 15 г	4	19±3
6	Промывка	—	3	11±3
7	Ф一样化	Второй фиксирующий раствор (см. раздел 6.4)	4	19±3
8	Промывка	—	10—15	11±3

\* В каждом из рецептов воды до 1 л.

Суммарная продолжительность обработки составляет 52—70 мин. В случае обработки цветной негативной пленки NC-19 MASK фирмы «Орво» операции 2 и 3 можно исключить; суммарная продолжительность обработки составляет в этом случае 51—53 мин.

Цветные позитивные пленки ЦП-8Р могут быть обработаны по следующей схеме (табл. 18).

Суммарная продолжительность обработки пленки ЦП-8Р составляет 46—57 мин. Обработка пленки ЦП-10 осуществляется по аналогичной схеме и продолжается 47—56 мин.

В принципе подобная схема обработки используется и в случае цветных фотографических бумаг (табл. 19).

Таблица 19. Схема и режим обработки цветных фотографических бумаг «Фотоцвет-2» и «Фотоцвет-4»

№ операции	Операция	Рецепт раствора	Продолжительность обработки, мин	Температура, °C
1	Цветное проявление	Проявитель 8 в табл. 16	5	20±0,5
2	Промывка	—	0,5	10—20
3	Остановка проявления	Сульфит натрия безв. 20 г Метабисульфит калия 24 г Воды до 1 л	3	18—20
4	Промывка	—	0,5	10—20
5	Отбеливание — фиксирование	Отбеливающе-фиксирующий раствор (см. раздел 6.4)	7	18—20
6	Промывка	—	7	10—20
7	Стабилизация	Стабилизирующий раствор 2 (см. раздел 6.4)	3	18—20

Принципиально иная схема обработки цветных обращаемых фотоматериалов. В качестве первой операции она включает черно-белое проявление. Оставшийся непроявленным галогенид серебра подвергается засвечиванию, цветному проявлению и другим операциям, вместе обеспечивающим формирование обращенного цветного изображения. Засвечивание производится поочередно со стороны эмульсии и подложки электрической лампой накаливания мощностью 500 Вт, расположенной на расстоянии 1 м от пленки.

Схема процесса формирования позитивного (обращенного) цветного изображения представлена на рис. 30.

Черно-белое проявление в значительной степени определяет фотографические характеристики окончательного цветного изображения. Этот процесс, который проводится в полной темноте, должен быть очень интенсивным, чтобы превратить весь экспонированный галогенид серебра в металлическое серебро. Помимо этого, черно-белый проявитель должен быть практически невуалирующим и должен обеспечивать протекание процесса восстанов-

ления галогенида серебра во всех трех слоях цветной обращаемой пленки. Естественно, что энергичным должен быть и цветной проявитель. Ниже приводятся рецепты черно-белых и цветных проявителей, предназначенных для обработки цветных обращаемых пленок (табл. 20).

Таблица 20. Рецепты проявителей  
(в г вещества на 1 л раствора)

Вещество	Для отечественных пленок		Для пленок производства ГДР	
	черно-белый	цветной	черно-белый	цветной
Трилон Б	2,0	2,0	2,0	3,0
Гидроксиламин сульфат	—	1,2	—	1,5
ЦПВ-1	—	4,0	—	4,0
Тетраборат натрия	15,0	—	15,0	—
Сульфит натрия безв.	40,0	2,0	40,0	3,0
Гидрохинон	4,5	—	4,5	—
Фенидон	0,25	—	0,25	—
Поташ	20,0	75,0	25,0	75,0
Бромид калия	2,0	2,0	2,0	2,0
Роданид калия	2,5	—	2,0	—
Иодид калия	0,01	—	0,007	—

Для увеличения прочности фотографического слоя в раствор для остановки проявления вводят дубитель (алюмокалиевые квасцы 20 г/л). С той же целью при обработке отечественных пленок в фиксирующий раствор вводится вещество, уменьшающее набухание (80 г/л сульфата аммония). Пленки производства ГДР рекомендуется обрабатывать в простом фиксирующем растворе (тиосульфат натрия — 200 г/л). Поскольку при обработке цветных обращаемых фотоматериалов металлическое серебро образуется как на экспонированных, так и на неэкспонированных участках, отбеливающие растворы содержат большое количество феррицианида калия (табл. 21).

Таблица 21. Рецепты отбеливающих растворов  
(в г вещества на 1 л раствора)

Компонент	Для отечественных пленок	Для пленок производства ГДР
Феррицианид калия	100,0	100,0
Бромид калия	35,0	15,0
Ортофосфат калия однозамещенный	5,8	25,0
двузамещенный	4,3	—

Общая схема обработки цветных обращаемых пленок приведена в табл. 22.

Таблица 22. Схема и режим обработки цветных обращаемых пленок

Операция	Продолжительность обработки, мин	Температура растворов, °С	Примечания
Черно-белое проявление	6—14	25±0,3	Продолжительность проявления зависит от типа пленки; в случае отечественных пленок указывается на упаковке Для пленок ГДР 1 мин
Промывка	2	15±3	—
Остановка проявления	2—3	20±1	—
Промывка	5	15±3	Для пленок ГДР 5 мин
Засвечивание	2—3	—	Для пленок ГДР 10 мин; продолжительность проявления отечественных пленок указана на упаковке
Цветное проявление	8—10	25±0,3	—
Промывка	20	15±3	—
Отбеливание	5	20±1	—
Промывка	5	15±3	—
Фиксирование	5	20±1	—
Окончательная промывка	15	15±3	—

Таким образом, получение цветных изображений зависит от большого числа факторов, связанных как с рецептурой, так и с режимом химико-фотографической обработки. Поэтому при работе с цветными фотопленками и фотобумагами для получения хороших воспроизводимых результатов необходимо особенно тщательно соблюдать рекомендации заводов-изготовителей или фирм.

## 6.6. Перспективы развития цветных фотоматериалов и процессов их химико-фотографической обработки

В настоящее время цветные фотоматериалы получают все более широкое распространение, например в США объем выпуска цветных фотобумаг превышает 90% от общего объема производства фотобумаг. Подобная тенденция имеет место и в отношении других видов фотографических материалов. Объясняется это в первую очередь большими художественными и информационными возможностями цветных фотоматериалов по сравнению с черно-белыми, а также экономическим фактором. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что в настоящее время потребление серебра в различных областях техники намного превышает добывчу этого металла. Острый дефицит серебра на мировом рынке привел к тому, что цены на него непрерывно повышаются. При использовании цветных фотоматериалов окончательное изображение состоит только из красителей, а первоначально входившее в состав эмульсий серебро может быть полностью удалено из слоя и регенерировано. Особенно благоприятные условия для регенерации и возврата серебра создаются при массовом, централизованном изготовлении цветных изображений. Таким образом, воз-

можность рационального использования серебра в значительной степени определяется перспективность цветной фотографии.

Основные направления работ в области создания новых цветных фотоматериалов связаны с улучшением их структурных характеристик (резкости и зернистости); с повышением степени задубленности фотографических слоев, что позволит повысить температуру обрабатывающих растворов и сократить продолжительность обработки; с повышением светочувствительности. Кроме того, разрабатываются новые усовершенствованные цветные фотоматериалы с улучшенным цветовоспроизведением.

Необходимо также отметить наметившуюся в последнее время тенденцию не только и не столько развивать производство обращающихся цветных фотопленок, но и (в большей степени) усовершенствовать материалы для негативно-позитивного процесса. Достаточно сказать, что к началу семидесятых годов в Европе количество изготовленных цветных отпечатков на непрозрачной основе превысило количество цветных диапозитивных изображений. Это в свою очередь является дополнительным стимулом к усовершенствованию цветных фотобумаг. Ряд фирм, и в том числе «Фома» (ЧССР) и «Форте» (Венгрия), выпускают цветные фотографические бумаги, бумажная основа которых покрыта с обеих сторон слоями полиэтилена. Это предотвращает попадание воды и реактивов в бумагу-основу во время обработки, что приводит к сокращению продолжительности химико-фотографической обработки и сушки, к улучшению сохраняемости отпечатков. Отпечатки благодаря полимерному покрытию имеют высокий глянец и не нуждаются в дополнительном глянцевании. Повышенная прочность и малая деформация цветных фотобумаг на основе с полиэтиленовым покрытием открывают возможность их использования в прикладных областях при измерительной обработке снимков. В СССР выпускается аналогичная бумага «Фотоцвет-9».

В целом необходимо отметить интенсивное развитие цветных фотоматериалов и процессов их обработки, которые безусловно будут находить все более широкое применение в практике фотолюбителей.

## Глава 7

### ХИМИЯ СКОРОСТНЫХ, СОВМЕЩЕННЫХ И НЕОБЫЧНЫХ ПРОЦЕССОВ

В трех предыдущих главах были рассмотрены вопросы, связанные с химией основных фотографических процессов — черно-белого и цветного проявления, фиксирования, а также некоторых вспомогательных процессов, например ослабления и усиления. Все эти процессы уже давно находят применение в профессиональной и любительской практике, в научной и прикладной фотографии, и поэтому могут быть названы традиционными. Однако далеко не всегда с помощью традиционных процессов можно выполнить

те требования, которые предъявляются к современным методам регистрации информации и приобретают все большую актуальность в фотографии. Перечислим их:

1. Высокая скорость и оперативность химико-фотографической обработки (предполагающие как сокращение продолжительности отдельных операций, так и уменьшение их числа).
2. Сухой или полусухой характер процесса с целью избежать использования при обработке жидких растворов.
3. Улучшение фотографических характеристик, например светочувствительности, контраста.
4. Снижение содержания серебра в фотографических материалах.

Конечно, эти требования не предъявляются все одновременно к той или иной фотографической системе (включающей светочувствительный материал и способ его обработки). В зависимости от специфики конкретной системы и области ее применения одно из них оказывается наиболее важным. В соответствии с этим осуществляется создание новых фотографических материалов и процессов их обработки. Часто новые процессы разрабатываются на базе традиционных, например черно-белого проявления и фиксирования. В частности, совмещение этих процессов лежит в основе одновального фотографического процесса. Некоторые процессы строятся по принципиально новым схемам, например одноступенный диффузионный процесс или каталитическое образование красителей. Говоря о скоростных фотографических процессах, мы имеем в виду не методы увеличения скорости обработки вследствие повышения температуры или концентрации реагентов (эти вопросы рассмотрены в предыдущих разделах), а использование нетрадиционных способов обработки фотографических материалов. Нетрадиционные методы получения изображений находят применение и в так называемых сухих и полусухих фотографических процессах.

Рассмотрению всех этих разнообразных процессов и посвящена настоящая глава.

#### 7.1. Одновальный фотографический процесс

Идея создания одновального процесса (монованны, одновременного проявления и фиксирования) зародилась еще в конце XIX века. Действительно, представляется очень заманчивым заменить одной операцией три — проявление, остановку проявления и фиксирование. Это открывает возможность сокращения продолжительности обработки, создания компактной и высокопроизводительной аппаратуры для обработки фотоматериалов, автоматического прекращения процесса проявления, уменьшения влияния условий перемешивания и температуры на фотографические показатели. Однако долгое время исследователям не удавалось добиться сколько-нибудь удовлетворительных результатов. Основные недостатки одновального процесса (вплоть до конца 1950-х

годов) заключались в значительном понижении уровня светочувствительности и коэффициента контрастности, в высоком уровне оптической плотности вуали, в загрязнении раствора в процессе работы из-за выпадения осадка металлического серебра. Если рассмотреть химию одновалентного процесса, сразу становятся понятны причины этих недостатков. Практически одновременно протекают три основные реакции.

1. Химическое проявление экспонированного галогенида серебра:



2. Растворение галогенида серебра с образованием комплексных соединений серебра;



Здесь AgL — комплексное соединение серебра; L — комплексообразующее вещество.

Подробнее об этом процессе сообщается в разделе 6.2.

### **3. Восстановление комплексных соединений серебра.**



Этот процесс проходит в фотографическом слое или в растворе.

Одна из основных особенностей одновального процесса связана с конкуренцией процессов химического проявления и растворения галогенида серебра (первая и вторая реакции). Если растворение опережает процесс проявления, это приведет к уменьшению оптической плотности, светочувствительности и контраста. Чтобы воспрепятствовать этому, необходимо использовать высокоактивные проявляющие вещества и их смеси, которые быстро начинают и завершают процесс восстановления. Наиболее эффективной оказалась смесь фенилдона и гидрохинона.

Большую роль в одновалентном процессе играет реакция восстановления комплексных соединений серебра. Как уже упоминалось выше, эта реакция может происходить в фотографическом слое или в растворе. Если восстановление происходит в фотографическом слое на зернах проявленного металлического серебра, мы имеем фактически дело с процессом физического проявления. Образующееся при физическом проявлении металлическое серебро осаждается на серебряных зернах и таким образом принимает участие в формировании почернения. Некаталитическое восстановление комплексных соединений серебра в фотографическом слое на неэкспонированных участках приводит к образованию «дихроической» вуали. Для предотвращения этого явления используются комплексообразующие вещества в количествах, обеспечивающих образование стабильных комплексов, не восстанавливающихся под действием проявляющих веществ. Обычно используется тиосульфат натрия в концентрации 100—200 г/л. Устранению вуали способствуют и такие вещества, как иодид калия, б-нитробензимидазол нитрат,

Таблица 27. Рентгенограммы некоторых одновалентных растворов и режимы обработки в них фотоматериалов

Назначение	Содержание, г/л раствора	Примечания			
		Temperatura, °C	Temperatura, °C	Temperatura, °C	Temperatura, °C
1 Для фотопленок «Фото-32», «Фото-61»	—	0,4	6,0	30	6,0
2 Для фотобумаги «Фото-250»	—	0,4	6,0	30	6,0
3 Для фотобумаги «МВ-315» для негативной пленки «Супер-ХХ» фирм «Кодак»	—	0,2	40,0	50	35,0
4 Для фотобумаги «МВ-433» для негативной пленки «Планатомик» фирм «Кодак»	10	—	40,0	50	35,0
5 Для фотобумаги «МВ-433» для негативной пленки «Планатомик» фирм «Кодак»	10	—	—	50	18,0

Документы на конфиденциальную информацию, полученные в ходе автоматизации

Назначение	Содержание, г/л раствора						Температура, °С
	Пищевая крахмал	Гидролизованный крахмал	Гидролизованный крахмал с добавкой азота	Гидролизованный крахмал с добавкой азота и фосфора	Гидролизованный крахмал с добавкой азота, фосфора и магния	Гидролизованный крахмал с добавкой азота, фосфора и магния и сорбированной цинком	
Для обработки фотопленок	31,5	—	—	—	—	—	20
То же	20,0	—	—	—	—	—	20
Для обработки фотобумаг	20,0	—	—	—	—	—	20
Для скоростной обработки фотобумаг	30	—	75	—	—	20 (лед.)	20
То же	—	10	300	15	45	40	—
	—	100-600	—	15	—	—	—

Значительную проблему представляет восстановление комплексных соединений серебра в растворе, что приводит к осаждению серебра из обрабатывающего раствора на дно и на стеки сосудов. До сих пор не сообщалось, что этот дефект одновальных процессов устранен полностью. Тем не менее удалось подтвердить ряд достоинств этого процесса: возможность получения сенситометрических характеристик, не уступающих или близких традиционному процессу обработки; высокую скорость обработки и ее независимость от условий перемешивания и температуры; удовлетворительную резкость изображения. В табл. 23 приведены рецепты некоторых одновальных растворов и режимы обработки в них различных фотоматериалов.

## 7.2. Стабилизация фотографического изображения

Одновальные процессы не единственный путь создания оперативных методов обработки. Другое направление, довольно широко распространившееся, связано с процессом стабилизации. Стабилизация фотографических изобретений заменяет процесс фиксирования, но основана на совершенно ином принципе. Если задача фиксирования — перевести галогенид серебра в растворимые комплексы для последующего удаления из фотографического слоя, то при стабилизации неэкспонированный галогенид серебра превращается в бесцветные и прозрачные комплексные соли. Эти соли должны быть достаточно стойки к действию света, влаги и атмосферных примесей. Обычно в качестве стабилизирующих веществ используются тиомочевина и ее производные, образующие комплексные соли; тиосульфаты и роданиды щелочных металлов. Наиболее распространены тиомочевина и ее производные. При воздействии на микрокристаллы бромида серебра тиомочевина образует сперва соединение состава  $\text{AgBr} \cdot \text{CSN}_2\text{H}_4$ , а затем  $\text{AgBr} \cdot 2\text{CSN}_2\text{H}_4$ . Стабильные комплексы образуются при взаимодействии тиомочевины с бромидом серебра в кислой среде. В щелочной среде реакция протекает до образования сульфида серебра.

Рецепты некоторых стабилизирующих растворов и режимы обработки в них приведены в табл. 24.

В случае недостаточной задубленности фотопленок в стабилизирующий раствор № 2 рекомендуется вводить хромокалиевые квасцы (10 г/л). Стабилизирующий раствор с роданидом аммония (№ 5) не позволяет получить достаточно светоустойчивых изображений. Серебряные изображения, полученные при стабилизации тиомочевиной, не рекомендуется хранить при высокой температуре и высокой влажности во избежание ослабления. Хорошие результаты могут быть получены при использовании стабилизирующих растворов на основе смеси тиомочевины и роданида аммония (№ 4).

Стабилизация применяется при обработке различных фотографических материалов, например «Рапидопринт» (фирма «Агфа-Геверт»), «Ильфопринт» (фирма «Ильфорд»), «Кодак-автоматик» (фирма «Кодак»).

Обычно подвергшиеся стабилизации изображения не нуждаются в промывке. Однако для уменьшения содержания в фотографическом слое стабилизирующих веществ и образующихся комплексных соединений рекомендуется ополаскивание подвергнутого стабилизации материала в воде или в растворе тетрабората натрия или удаление излишков раствора с поверхности слоя фильтровальной бумагой.

## 7.3. Фотографический одноступенчатый процесс с диффузионным переносом

Основные принципы фотографического одноступенчатого процесса с диффузионным переносом стали известны в 40-х гг. XX века. Этот процесс стал быстро развиваться в различных странах и в настоящее время достиг высокой степени совершенства. Сущность фотографического одноступенчатого процесса заключается в том, что одновременно с формированием негативного изображения в светочувствительном слое из последнего происходит диффузия тех или иных веществ в несветочувствительный слой-приемник, где и формируется позитивное изображение. В качестве примера рассмотрим в первую очередь черно-белый одноступенчатый процесс, для осуществления которого необходимы три основные элемента — светочувствительный галогенидосеребряный материал, обрабатывающий раствор, содержащий проявляющие и комплексообразующие вещества, и материал-приемник, содержащий частицы катализатора физического проявления. После экспонирования светочувствительного материала все три элемента приводятся в контакт, как показано на рис. 31. На экспонированных участках светочувствительного слоя идет химическое проявление и образуется металлическое серебро. На неэкспонированных участках слоя происходит растворение галогенида серебра благодаря присутствию комплексообразующего вещества (обычно тиосульфата натрия). Образующиеся комплексные соединения серебра диффундируют в материал-приемник.

Материал-приемник состоит из основы, вспомогательных слоев и полимерного слоя, содержащего частицы катализатора физического проявления. В присутствии этого катализатора проникшие в приемный слой комплексные соединения серебра восстанавливаются, и образующееся металлическое серебро осаждается на катализаторе. Таким образом, практически одновременно в светочувствительном слое возникает негативное изображение, а в материале-приемнике — позитивное (см. рис. 31).

Существует два основных варианта черно-белого одноступенчатого процесса, которые несколько условно могут быть названы «жидким» и «полусухим». Жидкий одноступенчатый процесс

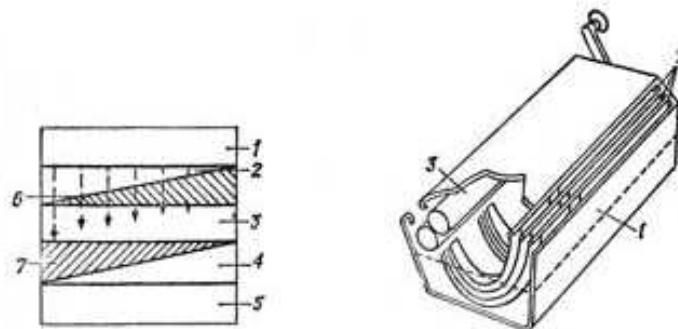


Рис. 31. Схема черно-белого одноступенного процесса:

1—основа светочувствительного материала; 2—эмulsionионный слой; 3—обрабатывающий раствор; 4—приемный слой; 5—основа материала-приемника; 6—негативное изображение; 7—позитивное изображение. Стрелки—направление диффузии комплексных соединений серебра.

Рис. 32. Схема прибора для копировально-множительных работ методом диффузионного переноса:

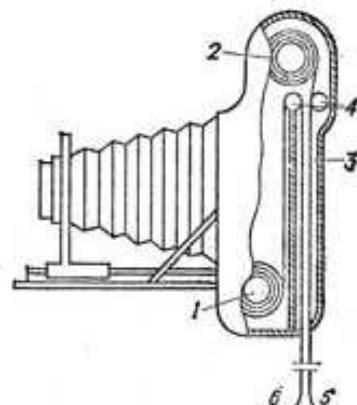
1—бачок с определенным объемом проявляюще-фикссирующего раствора; 2—планки, к которым прикреплены изогнутые полосы для направления материалов; 3—прижимные резиновые ролики для осуществления контакта негативного материала и материала-приемника.

характеризуется применением водного обрабатывающего раствора. Этот вариант процесса находит применение преимущественно в копировально-множительных системах. Например, фирма «Агфа-Геверт» выпускает аппаратуру и комплект фотоматериалов, предназначенный для изготовления отдельных копий со штриховых оригиналов, а также офсетных форм. В Советском Союзе создан комплект материалов «Технокопир», предназначенный для получения единичных копий со штриховых оригиналов.

На рис. 32 показан прибор для диффузионного переноса. После экспонирования негативный материал вместе с материалом-приемником (так что эмульсионный слой негативного материала и приемный слой материала-приемника обращены друг к другу) пропускаются между изогнутыми направляющими полосами. При этом оба материала проходят через обрабатывающий раствор, содержащий проявляющее вещество, тиосульфат натрия, щелочь, антигуалирующее вещество и другие добавки. В результате контакта негативного материала и материала-приемника осуществляется процесс диффузионного переноса. В негативном материале возникает негативное изображение, а в материале-приемнике — позитивное. Негативный материал, используемый для этой цели, имеет низкую светочувствительность и позволяет осуществлять съемку со штриховых оригиналов методом рефлексной печати при слегка затемненном дневном свете. После разделения негативного материала и материала-приемника на последнем получается четкая копия оригинала. Повторяя несколько раз операцию диффузионного переноса по вышеописанной схеме, можно с одного негатива в течение 1 мин получить несколько копий.

Рис. 33. Схема обработки различных фотокомплектов в фотоаппарате:

1—катушка с рулоном светочувствительного материала; 2—катушка с рулоном материала-приемника, к которому прикреплены струйки с обрабатывающим раствором; 3—камера для контактной обработки; 4—прижимные ролики для распределения обрабатывающего раствора между материалом-приемником 5 и светочувствительным материалом 6.



Аналогичным образом на специальном гидрофильном материале можно получить офсетную форму и с ее помощью изготовить несколько тысяч оттисков на офсетной машине.

При осуществлении полусухого варианта одноступенного фотографического процесса используются вязкие обрабатывающие растворы, загустителями в которых обычно являются водорасторимые эфиры целлюлозы — гидроксиэтилцеллюлоза или натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы. Остальные компоненты те же, что в жидких обрабатывающих растворах. Применение вязких обрабатывающих растворов (называемых иногда обрабатывающими пастами) требует специальной аппаратуры и специальных методов монтажа светочувствительного материала, материала-приемника и обрабатывающего раствора. На рис. 33 представлена схема обработки в фотоаппарате фотокомплектов одноступенного процесса ролльного типа. В этих фотокомплектах негативный материал и материал-приемник свернуты в рулончики, причем к рулончику материала-приемника прикреплены струйки (тубы) с вязким обрабатывающим раствором. После экспонирования производится совместное протаскивание через валики светочувствительного материала и материала-приемника. При этом струйки раздавливаются и выделяющийся из них вязкий обрабатывающий раствор распределяется между негативным материалом и материалом-приемником. После завершения обработки эти материалы разделяют и получают готовый отпечаток. Для стабилизации полученного позитивного изображения на последнее обычно наносится стабилизирующий состав, который быстро высыхает и образует на поверхности глянцевое защитное покрытие. Это покрытие обеспечивает хорошую сохраняемость полученных



Рис. 34. Схема обработки фильmpака в фотоаппарате:

а—положение фильmpака в кассете в момент экспонирования; б—положение фильmpака в кассете в момент приведения в контакт и начала обработки; 1—зажим для закрепления фильmpака; 2—ролики; 3—фильmpак; 4—светочувствительный материал; 5—материал-приемник; 6—струйка с обрабатывающим раствором.

изображений. Каждый ролльный фотокомплект позволяет получить несколько снимков.

Другой вариант упаковки фотокомплектов основан на использовании не рулончиков, а плоских форматных материалов (фильмпаков). Однокадровый фильмпак вводится в специальную кассету, которая подходит к большинству стандартных фотоаппаратов 9×12 см. После экспонирования светочувствительного материала в кассете (рис. 34, а) фильмпак вытягивают из кассеты, причем ролики раздавливают струю, и обрабатывающий раствор распределяется между материалами (рис. 34, б). После окончания обработки, которую осуществляют вне кассеты, готовый позитив отделяют от обработанного негатива.

Фирмой «Полароид» выпускается широкий ассортимент фотокомплектов одноступенного процесса. Характеристики некоторых из них приведены в табл. 25. Следует отметить разнообразие параметров выпускаемых фотокомплектов (особенно в отношении интегральной и спектральной светочувствительности). Эти фотокомплекты находят самое широкое применение в любительской и профессиональной практике — там, где требуется быстрое получение отпечатков. Большой интерес представляет одновременное получение негатива и позитива. Фотокомплект 55Р/Н позволяет получить высокую разрешающую способность при уровне светочувствительности 55 ед. ASA (1 ед. ASA приблизительно равна 0,9 ед. ГОСТ). Широко применяются фотокомплекты черно-белого одноступенного процесса в радиографии, радиационной дозиметрии, тонкослойной радиохроматографии, астрономии, рентгеноструктурном анализе, медицине, осциллографии. Используемые для осциллографической записи фотокомплекты типа 410 имеют рекордную в фотографии светочувствительность — 10000 ед. ASA.

В аэрофотосъемке и в космических исследованиях находят применение материалы «Бимат» фирмы «Кодак». Материал-приемник из комплекта «Бимат» имеет гидрофильтрный полимерный слой с центрами физического проявления, который пропитывается в проявляюще-фиксирующем растворе. Подготовленный таким образом материал хранят при низкой температуре (обычно в холодильнике). После экспонирования светочувствительного материала и обработки его в контакте с материалом-приемником в последнем может быть получено позитивное изображение с разрешающей способностью до 100  $\text{мм}^{-1}$ . Продолжительность обработки в процессе «Бимат» при высоких температурах может составлять 10 с.

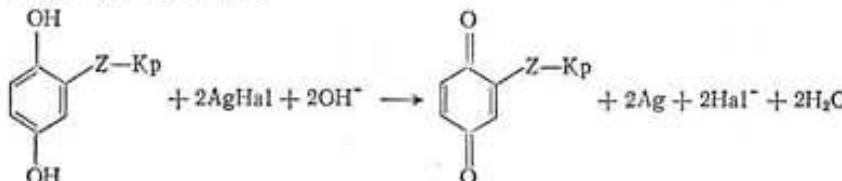
Одним из крупнейших достижений в области фотографии является создание цветного одноступенного процесса. Первый промышленный цветной комплект фотоматериалов, основанный на принципе одноступенного диффузионного процесса, был выпущен фирмой «Полароид» в 1963 г. В этом процессе для образования красителя используются вещества, сочетающие свойства красителей и проявляющих веществ (Кр-ПВ). Это обычно производные гидрохинона, несущие заместители с желтой, пурпурной или голубой окраской. Эти вещества вводятся в отдельные слои, расположенные

Таблица 25. Основные характеристики фотокомплектов черно-белого одноступенного процесса фирмы «Полароид»

Тип фотокомплекта	Назначение	Основные характеристики					Способ монтажа	Размеры отпечатка, см
		$S_e$ , ед. ASA	$D_{\text{чек.}}$	$D_b$	$R, \text{мм}^{-1}$	$t_{\text{обраб.}}, \text{с}$		
42	Для изготовления позитивов отпечатков	200	1,6	0,02	22—28	650	15	Ролльфильм
47	То же	3000	1,6	0,02	22—28	640	15	•
87*	•	3000	—	—	—	640	30	•
32	•	400	1,6	0,02	22—28	650	15	•
37	•	2000	1,6	0,02	22—28	670	15	Фильмпак
107	•	3000	1,6	0,02	22—28	640	15	8,3×10,8
52	•	400	1,6	0,02	22—28	650	15	10,4×12,7
57	•	2000	1,6	0,02	22—28	670	15	•
55Р/Н	Для одноступенного получения позитива и негатива	50	1,7	0,02	14—17	670	29	•
55Р/Н**	То же	50	1,5	0,13	150—165	670	20	Ролльфильм
46-L	Для изготовления позитивов диапозитивов	200	2,4	0,05	32—35	650	120	8,3×10,4
146-L	Для изготовления штриховых диапозитивов	200	2,5	0,04	32—35	520	15	•
413	Для съемки в инфракрасных лучах и спектрального анализа	320	1,6	0,02	22—28	920	15	8,3×10,8
410	Для регистрации с экранов осциллографов	10000	1,6	0,02	22—28	670	15	Фильмпак
TLX	Для регистрации рентгеновских лучей	3000	—	—	—	—	45	25,4×30,5

\* Не требует стабилизации. \*\* Применима к характеристикам негатива.

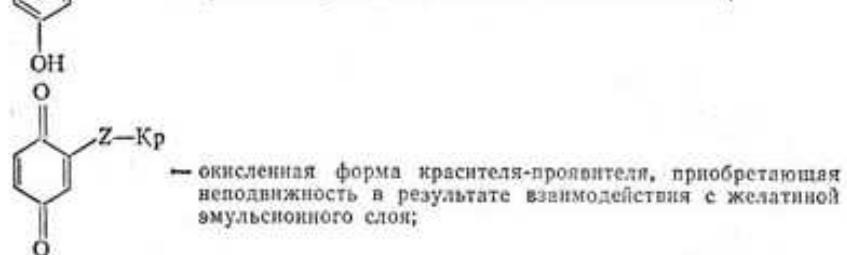
ложенные соответственно под синечувствительным, зеленочувствительным и красночувствительным слоями. Схема цветной многослойной системы для получения цветных изображений методом диффузионного переноса показана на рис. 35. После экспонирования негативного материала производится его обработка в контакте с материалом-приемником в вязком обрабатывающем растворе, содержащем загущающее вещество, щелочь, краситель-проявитель, антигуалирующее вещество и др. В эмульсионных слоях негативного материала на экспонированных участках происходит следующая реакция:



146



— краситель-проявитель, обладающий подвижностью,



$Z$ -группа, связывающая краситель с проявителем;  $\text{OH}^-$  — щелочь.

В результате этой реакции краситель-проявитель восстанавливается галогенид серебра в соответствующем эмульсионном слое и связывается на экспонированных участках этого слоя, а на неэкспонированных участках диффундирует через слой негативного материала и обрабатывающего раствора и попадает в материал-приемник. В материале-приемнике содержатся вещества, нейтрализующие щелочь (попадающую из обрабатывающего раствора) и связывающие (закрепляющие) диффундирующий краситель. Таким образом красители-проявители оказываются в материале-приемнике в количестве, обратно пропорциональном величине экспозиции, и формируют в нем цветное позитивное изображение. Полученное изображение не требует стабилизации. Продолжительность цветной диффузионной обработки составляет 1 мин. Светочувствительность цветного фотокомплекта вышеописанного типа — 75 ед. ASA.

Но это не единственное решение проблемы быстрого получения цветных изображений. Одним из наиболее популярных за

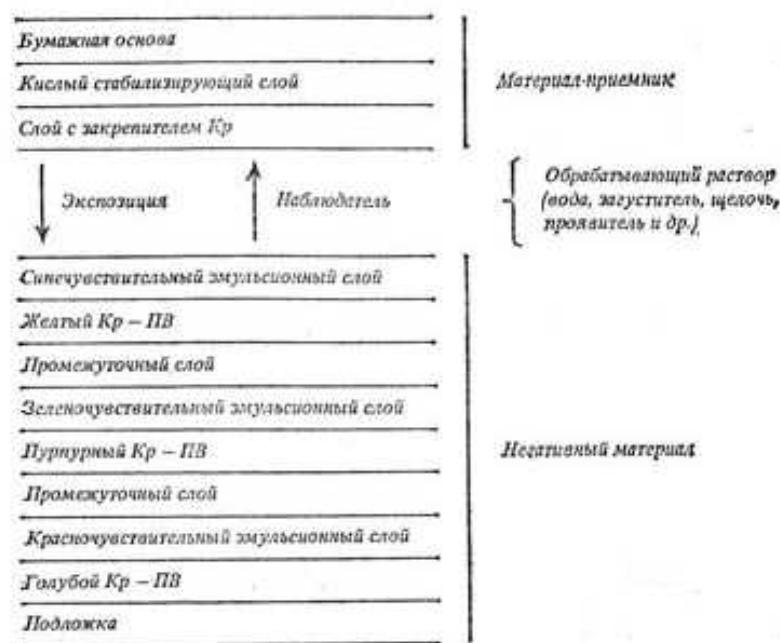


Рис. 35. Схема цветного одноступенного фотографического процесса с отделением материала-приемника после диффузионной обработки.

рубежом является фотокомплект SX-70, который фирма «Полароид» впервые выпустила на рынок в 1972 г. и который в рекламных сообщениях был назван «совершенным одноступенным процессом». После экспонирования из специального фотоаппарата выходят совмещенные негативный и позитивный материалы, которые используются в виде такого «сэндвича» и не требуют ни разделения, ни какой-либо другой дополнительной обработки. Сам принцип формирования цветного изображения в этих материалах в целом подобен описанному выше. Цвет здесь также образуется благодаря диффузии в материал-приемник красителей-проявителей, однако последние характеризуются наличием комплексов хрома или меди. Схема получения цветных изображений в «совершенном одноступенчатом процессе» представлена на рис. 36. Совмещенные в процессе диффузионного переноса негативный материал и материал-приемник, как уже упоминалось, остаются в таком положении, и наблюдатель рассматривает полученное позитивное изображение сквозь прозрачную подложку материала-приемника. Поскольку комплект материалов экспонируют и рассматривают с одной стороны, фотографический аппарат содержит обращающую оптическую систему для получения правильного фотографического изображения. После извлечения из аппарата совмещенных материалов изображение «допроявляется» на свету. Допроявление включает два основных процесса: диффузию и закрепление в материале-приемнике красителей-проявителей и обес-



Рис. 36. Схема цветного одноступенного процесса SX-70.

цвечивание индикаторных красителей в обрабатывающем растворе. Эти процессы делятся около 2 мин. Индикаторные красители предотвращают засветку фотографического материала в начальной стадии диффузионной обработки, но обесцвечиваются по мере нейтрализации щелочи. Содержащаяся в обрабатывающем растворе двуокись титана препятствует засветке фотографического слоя в процессе обработки, и служит отражающим экраном, на фоне которого рассматривается готовое позитивное изображение.

В настоящее время уже не только «Полароид», но и фирма «Кодак» выпускает комплекты фотоматериалов и аппаратуру для цветного одноступенного процесса. По-видимому, этот процесс будет находить все более широкое применение в различных сферах регистрации информации.

#### 7.4. Фотографические системы с многостадийным усилением

В настоящее время существует большое количество различных бессеребряных светочувствительных систем, например, дназотипия, электрофотография, термография и др. Подробнее о них можно

прочесть в статье Л. В. Красного-Адмони «Серебряная и бессеребряная фотография» (Сов. фото, 1982, № 12, с. 40 и 1983, № 1, с. 40).

Все же по-прежнему ведущую роль во многих областях фотографии сохраняют традиционные галогенидосеребряные фотографические материалы. Объясняется это прежде всего их высокой светочувствительностью и хорошими градационными свойствами.

Однако нередко возникает задача достижения еще более высоких, чем на существующих фотоматериалах, значений светочувствительности и контраста. С другой стороны, острый дефицит серебра на мировом рынке заставляет исследователей изыскивать пути снижения содержания этого металла в фотографических материалах. Эти обстоятельства являются причиной того, что одно из основных направлений работ в области современной фотографии связано с созданием комбинированных светочувствительных систем. Обычно светочувствительные материалы в таких системах содержат сравнительно небольшое количество галогенида серебра, обеспечивающего необходимый уровень светочувствительности, а в процессе химико-фотографической обработки помимо проявленного серебряного изображения получают дополнительно одно или несколько изображений из красителей, неблагородных металлов или других визуализирующих средств. Это позволяет получить высокие значения оптической плотности и контраста. Поскольку сам процесс проявления скрытого изображения представляет собой усиление, то в данном случае мы имеем две или более стадий усиления. Поэтому рассматриваемые светочувствительные системы получили название фотографических систем с многостадийным усилением.

Основной характеристикой такой системы является коэффициент усиления  $K_y$ , представляющий собой отношение оптической плотности усиленного изображения к оптической плотности соответствующего исходного серебряного изображения.

Весьма важным параметром является также коэффициент, характеризующий уменьшение содержания серебра:

$$K_c = C_0/C_{yc}$$

где  $C_0$  — содержание серебра в фотографическом материале, предназначенном для традиционной обработки;  $C_{yc}$  — содержание серебра (как правило в несколько раз меньшее) в фотографическом материале, предназначенном для процесса усиления.

Значение  $K_c$  определяется при условии, что обе системы обеспечивают практически идентичные сенситометрические показатели (светочувствительность, коэффициент контрастности и др.).

Наиболее перспективны фотографические системы, вторая стадия усиления в которых осуществляется красителями или неблагородными металлами. Рассмотрим некоторые из них.

В основе одной из светочувствительных систем с усилением красителями лежит принцип цветного проявления. В процессе проявления галогенида серебра паряду с металлическим серебром

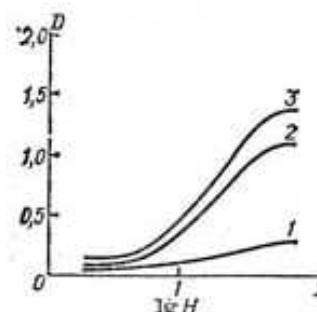


Рис. 37. Характеристические кривые изображений:  
1—исходного серебряного; 2—соответствующего изображения на красителе; 3—красочно-серебряного.

возникают продукты окисления проявляющего вещества, взаимодействующие с цветными компонентами с образованием красителей (подробнее см. в главе 6). Отличие от описанного выше процесса проявления цветных многослойных фотоматериалов заключается прежде всего в том, что фотографические системы с многостадийным усилением предполагают получение не только цветных, но и монохромных (одноцветных) изображений. Поэтому химико-фотографическая обработка в последнем случае обычно упрощается за счет исключения процесса удаления серебра (если желательно полностью извлечь из фотографического материала серебро, используются отбеливающие-фиксировочные растворы).

На рис. 37 показаны характеристические кривые исходного серебряного, а также усиленных методом цветного проявления изображений.

Коэффициент усиления в этой системе может достигать уровня  $K_y = 10 \div 15$ . Эти значения, как и приводимые в дальнейшем, получены в модельных условиях и характеризуют предельные возможности системы. Значение  $K_y$  можно существенно повысить, если вводить цветную компоненту в проявляющий раствор и после вышеуказанной обработки повторять многократно операции окисления серебряного изображения, промывки, цветного проявления, промывки, окисления серебряного изображения и т. д. Однако это приводит к значительному усложнению обработки, уменьшению стабильности проявляющего раствора и возрастанию вуали. Поэтому в большинстве случаев более целесообразным оказывается вводить в светочувствительный слой закрепленные компоненты (недиффундирующие или гидрофобные). В такой системе химико-фотографическая обработка ни по числу операций, ни по их продолжительности не уступает традиционной обработке, тогда как содержание серебра в фотографическом материале может быть снижено в несколько раз ( $K_e = 2 \div 10$ ).

Можно назвать несколько примеров практической реализации фотографических систем с многостадийным усилением, основанных на применении фотографических материалов с закрепленными компонентами в сочетании с цветным проявлением. Так, фирма «Ильфорд» выпустила на рынок и широко рекламировала негативную фотопленку XP-1. Эта фотопленка имеет светочувствительность 400 ед. ASA, однако по качеству изображения (и в первую очередь по зернистости) она не уступает черно-белой фотопленке обычного типа с уровнем светочувствительности 125 ед. ASA. В результате химико-фотографической обработки, включающей операции цветного проявления, остановки проявле-

ния, отбеливания-фиксирования и промывки, получается изображение черно-коричневого цвета. Фотопленка XP-1 рекомендована для использования в профессиональной и любительской практике, в астрономии. В зависимости от того, производится ли отбеливание серебра при обработке или используется красочно-серебряное изображение, на этой фотопленке могут быть получены изображения различного контраста.

Подобного типа фотопленку выпустила фирма «Агфа-Геверт» (фотопленка «Агфа Верно/XL»). На этом же принципе основана и другая фотопленка фирмы «Агфа-Геверт» — «Медихром».

Таблица 25. Сенситометрические и эксплуатационные характеристики фотографических бумаг «Осциллографная» и «Осциллография МС»

Показатели	«Осцилло-графия»	«Осцилло-графия МС»
Светочувствительность	600—1000	600—1000
Полезный интервал экспозиций	1,3—1,6	1,3—1,6
Максимальная оптическая плотность	1,2—1,3	1,2—1,4
Максимальная скорость записи, м/с	700—800	700—800
Рекомендуемая продолжительность, мин		
проявления	2	2
фиксирования	10—15	3—4
промывки	20—30	3—4

Фотопленка «Медихром», предназначенная для рентгенографии, получила высокую оценку потребителей.

В Советском Союзе выпускается фотографическая бумага с малым содержанием серебра, предназначенная для записи с экранов светолучевых осциллографов («Осциллография МС»). Эта фотобумага с цветными недиффундирующими компонентами содержит в несколько раз меньше галогенида серебра, чем обычная фотографическая бумага того же назначения. Однако по сенситометрическим показателям и максимальной скорости записи на светолучевом осциллографе Н117/1 оба материала находятся на одном уровне (табл. 26). Уменьшение содержания галогенида серебра позволяет сократить продолжительность операций фиксирования и промывки. Это особенно существенно при обработке большого числа осциллограмм. Рекомендации по продолжительности обработки также даны в табл. 26.

Увеличение скорости химико-фотографической обработки оказывается еще более эффективным при повышении температуры, что делает новую фотобумагу особенно перспективной в процессе машинной обработки осциллограмм.

Фотографическая бумага «Осциллография МС» была испытана и показала хорошие результаты записи на различных светолучевых осциллографах при регистрации самых разнообразных процессов, включая получение кардиограмм и работу на полевой сейсморазведочной аппаратуре,

В другой фотографической системе, основанной на усилении красителем, серебро изображения используется в качестве катализатора образования окрашенных продуктов. В общем случае этот метод включает следующие операции:

- 1) черно-белое проявление;
- 2) фиксирование;
- 3) промывка;
- 4) усиление в растворе, содержащем окислитель и вещества, которые в присутствии серебра и окислителя подвергаются превращениям с образованием красителя;
- 5) промывка.

Первые три операции практически ничем не отличаются от тех, что приняты в традиционной обработке.

В процессе усиления на поверхности серебра происходит окисление содержащихся в системе ароматических соединений с образованием красителя. Поскольку этот процесс носит каталитический характер, небольших количеств серебра достаточно для получения высоких значений оптической плотности. Предельные значения  $K_y$  и  $K_c$  в этой системе могут достигать  $10 - 10^2$ . Подобный процесс может найти применение при создании цветных многослойных, рентгенографических и других материалов с предельно малым содержанием серебра и методик их химико-фотографической обработки.

Гетерогенно-кatalитические реакции лежат также в основе процесса усиления серебряных изображений неблагородными металлами. В этом случае фотографический материал после экспонирования подвергается следующим основным операциям:

- 1) черно-белое проявление;
- 2) фиксирование;
- 3) промывка;
- 4) активация;
- 5) бессеребряное физическое проявление;
- 6) промывка.

Операция активации состоит в обработке серебряного изображения окислителями с целью повышения каталитической активности серебра. Основные компоненты бессеребряных физических проявителей — энергичный восстановитель и соль (или комплекс) неблагородного металла. Например, весьма эффективны физические проявители на основе соли никеля и гидразинборана  $N_2H_4 \cdot BH_3$  или соли меди и боргидрида натрия  $NaBH_4$ . В процессе физического проявления происходит адсорбция этих соединений на серебре, а затем гетерогенно-кatalитическая реакция восстановления неблагородных металлов и их осаждение на первичном серебряном изображении. Как и в рассмотренном выше случае, предельные величины  $K_y$  и  $K_c = 10 - 10^2$ . Применение фотографических систем с усилением неблагородными металлами рекомендуется как для создания черно-белых фотографических пленок и бумаг с предельно малым содержанием серебра, так и для получения офсетных форм.

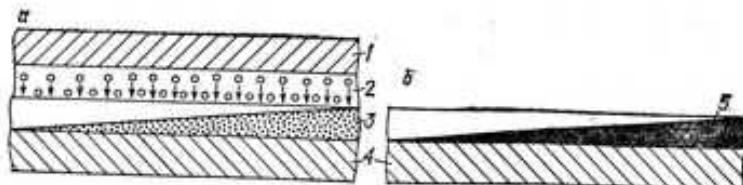


Рис. 38. Схема усиления серебряного изображения методом диффузионного переноса:  
а—серебряное изображение в процессе диффузионной обработки; б—усиленное серебряное изображение;  
1—подложка; 2—галогенидосеребряный слой; 3—серебряное изображение; 4—подложка;  
5—усиленное серебряное изображение; стрелки—направление диффузии комплексных соединений серебра.

Вторая стадия усиления может осуществляться не только неблагородными металлами, но и серебром. Этот метод может использоваться в некоторых специальных случаях. Рассмотрим два примера такого усиления.

Первый вариант использует принцип диффузионного переноса. Фотографический материал с уменьшенным содержанием серебра подвергается обработке по следующей схеме:

- 1) черно-белое проявление;
- 2) фиксирование;
- 3) промывка;
- 4) активация серебряного изображения;
- 5) диффузионная обработка активированного серебряного изображения в контакте с проявляюще-фиксирующими раствором и неэкспонированным низкочувствительным галогенидосеребряным материалом.

В результате диффузионной обработки (рис. 38) комплексные соединения серебра, образующиеся в неэкспонированном галогенидосеребряном материале, диффундируют в проявленный фотографический слой, где восстанавливаются на активированном серебре. Таким образом, на первичном серебряном изображении осаждается вторичное, характеризующееся высокой кроющей способностью (т. е. отношением оптической плотности изображения к концентрации серебра). Это позволяет уменьшить содержание серебра в фотографическом материале в 5–10 раз при сохранении необходимых фотографических показателей.

Другой метод усиления серебром, который может быть использован в фотографических системах с многостадийным усилением, основан на применении «сухой» термической обработки. За рубежом эта система получила название «процесс с сухим серебром». Сущность данного процесса состоит в том, что светочувствительное вещество состоит из микрокристаллов галогенида серебра и серебряных солей органических кислот (обычно стеариновой или бегеновой). Изготовление светочувствительной композиции, в которой в качестве связующего обычно используются поливинилбутират или поливинилацетат, производится в среде органических растворителей. В состав полученного на основе такой композиции светочувствительного слоя вводятся проявляющее

вещество, стабилизатор и другие добавки. Обработка производится нагреванием до 90–160°C в течение 0,5–20 с. При этом происходит расплавление серебряной соли органической кислоты и восстановление ионов серебра из расплава на центрах скрытого изображения. Поскольку центры скрытого изображения формируются в галогениде серебра, уровень общей и спектральной светочувствительности материалов в «процессе с сухим серебром» близок к соответствующим характеристикам обычных галогенидосеребряных материалов. В то же время расход серебра в таких материалах значительно сокращен по сравнению с аналогичными традиционными материалами (в 2–3 раза). Основное достоинство системы с термическим проявлением заключается в быстрой обработке, что делает такие материалы особенно перспективными в тех случаях, когда требуется оперативная запись информации. Фирма «ЗМ» (США) выпускает целый ассортимент термопроявляемых фотоматериалов и аппаратуру для их обработки.

Перечисленные выше системы не исчерпывают всех возможных методов усиления серебряных изображений. Можно упомянуть способы усиления газообразными продуктами (за счет разложения перекиси водорода на поверхности проявленного серебра и образования пузырьков кислорода в результате термической обработки), окрашенными полимерными продуктами (полученными в результате радикальной полимеризации).

Следует также напомнить, что в разделе 5.7 были приведены некоторые сведения о хинон-тиосульфатных, хромовых, кобальтовых и других усилителях. Однако существует ряд отличий этих и подобных им, уже ставших традиционными, усилителей от рассматриваемых в данном разделе систем. Прежде всего традиционно известные усилители применяются исключительно для исправления слабых фотографических изображений. В то же время фотографические системы с многостадийным усилением предполагают создание и применение специальных фотографических материалов, отличающихся обычно уменьшением содержанием галогенида серебра и некоторыми другими параметрами (например, наличием цветных компонент). Кроме того, традиционные усилители в большинстве случаев характеризуются сравнительно малым коэффициентом усиления ( $K_y \ll 2$ ).

В целом следует отметить, что обилие публикаций в рекламной, патентной и периодической литературе свидетельствует о перспективности фотографических систем с многостадийным усилением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, книга окончена. Какой она получилась, судить не нам. Но какой бы она ни была, одно, вероятно, читатель заметил: мы все время старались выявить, так сказать, интимную, внутреннюю сторону фотографического процесса, существа тех химиче-

ских и физических явлений в отдельном микрокристалле и в эмульсии в целом, которые определяют возможность осуществить фотографический процесс, получить сначала скрытое, а затем и видимое изображение. Вероятно, читатель заметил также, что по ходу изложения нам не раз пришлось коснуться уникальных свойств галогенидов серебра. Каждое из них, правда, встречается и у других веществ, чаще в более слабой степени, но сочетание таких свойств и в таких соотношениях бесспорно уникально.

Вот они, эти свойства: высокая ионная темновая проводимость, причем (это очень важно) только катионная; высокая фотопроводимость, причем преимущественно электронная, т. е. связанная с движением зарядов, по знаку противоположных подвижным катионам; концентрирование в немногих местах и высокая стабильность образующихся частиц фотолитического металла, причем то и другое в немалой степени обусловлено преднамеренным и эффективным созданием примесных частиц и возрастанием стабильности с каждым новым атомом, добавляемым к этим частицам; исключительно высокая каталитическая активность частиц фотолитического металла по отношению к реакции восстановления галогенидов серебра до металла. Последнее свойство — наиболее редкое из перечисленных и приводит к получению серебра с коэффициентом усиления до миллиардов раз, т. е. на один поглощенный квант приходится в конечном счете до нескольких миллиардов атомов серебра; такого коэффициента усиления действия света ни у каких других веществ и реакций пока не найдено.

Подстать галогенидам серебра и другой компонент фотоэмulsion — желатина: ее свойства столь же уникальны, а особенно тем, что удивительно согласуются с «потребностями» галогенидов серебра в эмульсии. Напомним основные из этих свойств: способность предотвращать слипание микрокристаллов, что позволяет каждому из них действовать при экспонировании по отдельности и тем создавать резкую границу между экспонированными и неэкспонированными участками фотоматериала; присутствие в желатине малых примесей, способных реагировать с поверхностью микрокристаллов галогенида серебра и создавать на них примесные частицы, в дальнейшем концентрирующие на себе фотолитическое серебро, вместо того чтобы позволить ему распылиться (как это происходит с галогеном); способность связывать газообразный галоген, выделяющийся под действием света одновременно с серебром и могущий это серебро вновь перевести в галогенид (т. е. уничтожить основной результат фотохимической реакции), если его не связать. Поэтому читатель теперь не удивится фразе, сказанной в начале книги, что аналога комбинации из галогенидов серебра нет и в обозримом будущем не предвидится. Конечно, не исключается появление принципиально иного процесса, но поскольку надо не просто зафиксировать непосредственное воздействие света, но и усилить его в миллиарды раз, и обеспечить высокие фотографические и эксплуатационные показатели системы,

надежды на полную замену галогенида серебра невелики. Перспективным представляется сокращение расхода серебра посредством создания малосеребряных фотоматериалов и процессов их обработки, основанных на усилении слабых серебряных изображений. Такие материалы уже появились, и сфера их применения будет расширяться, поэтому мы в разделе 7.4 уделили им внимание.

Но малосеребряные фотоматериалы все равно являются галогенидосеребряными. Таким образом, еще очень долго фотолюбителям предстоит работать с галогенидосеребряными фотоматериалами. А коль скоро это так, то полезно понять основные механизмы, определяющие получение изображений на таких материалах, научиться судить о результатах и применять те или иные приемы, понимая сущность происходящих процессов. Поэтому авторы, отнюдь не пренебрегая практическими советами, сосредоточили внимание читателя на физико-химических аспектах фотографического процесса и будут рады, если читатель воспримет этот подход и применит его в своей практике.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Список приводится для тех, кто хочет углубить knowledge, полученные из этой книги.
- Неблит К. Б. *Фотография*. М.: Искусство, 1958.  
Шашлов Б. А. *Теория фотографических процессов*. М.: Книга, 1981.  
Основы технологии светочувствительных фотоматериалов/Под ред. В. И. Шефферстова. М.: Химия, 1977.  
Джеймс Т. *Теория фотографического процесса*. Л.: Химия, 1980.  
Калинский И. М., Леви С. М. *Технология производства кинофотопленок*. Л.: Химия, 1973.  
Кириллов Н. И. *Проблемы фотографии*. М.: Искусство, 1965.  
Блюмберг И. Б. *Технология обработки фотокиноматериалов*. М.: Искусство, 1967.  
Зернов В. А. *Фотографическая сенситометрия*. М.: Искусство, 1980.  
Тамицкий Э. Д., Горботов В. А. *Цветная фотография*. М.: Легкая промышленность, 1979.  
Шор М. И. *Светочувствительные бумаги и их применение*. М.: Искусство, 1967.

## Приложение 1. ОСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРА

Только часть галогенида серебра, содержащегося в фотоматериалах, расходуется на формирование изображения. Например, при использовании фотобумаг и фотопластинок только 25% содержащегося в этих материалах серебра остается в изображении, а при обработке негативных фотопленок — около 10%. Все остальное серебро переходит в обрабатываемые растворы, в первую очередь в фиксирующий, — это значит, что из негативной фотопленки 90% всего содержащегося в эмульсии серебра переходит в раствор. Заметные количества комплексов серебра могут накапливаться в первых (после фиксирования) промывных водах. Поэтому выделение серебра из использованных фиксирующих растворов и первых промывных вод, особенно в условиях массовой обработки, приобретает большое значение.

Следует отметить, что во всем мире ведутся работы по поиску новых и усовершенствованию старых методов регенерации серебра. Например, регенерация серебра из отбеливающе-фиксирующих растворов, в которых происходит обработка цветных фотоматериалов, проводится с помощью металлического железа. Эффективное извлечение серебра обеспечивается при использовании

боргидрида натрия. Это вещество восстанавливает соединения серебра до металлического серебра. При этом последнее имеет более высокую степень чистоты, чем при других методах регенерации. Метод, основанный на применении ионообменных смол, не обеспечивает такой чистоты выделяемого серебра, но является простым и недорогим. Особенно перспективно (судя по патентным данным) использование ионообменных смол, полученных модификацией поливинилового спирта фенилтиомочевиной. Предлагается также для извлечения серебра из использованных растворов вводить в них протеолитические ферменты. Созданы автоматические системы электролитической регенерации серебра из использованных фиксирующих растворов с выходом серебра 99,9% и степенью его чистоты 95—98%. Число публикаций, посвященных этому вопросу, не уменьшается.

В целом можно констатировать, что предпринимаются большие усилия для возврата дефицитного металла. Например, в настоящее время в США возврат серебра из регенерации превышает его добычу и составляет ежегодно около 1800 т. Для решения задачи возврата серебра в нашей стране необходимы усилия как предприятий, имеющих дело с обработкой фотоматериалов, так и фотолюбителей.

Выделение серебра из отработанных растворов в домашних условиях или в небольшой лаборатории может быть осуществлено различными методами. Рассмотрим несколько наиболее важных.

## Сульфидное осаждение

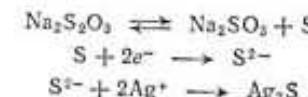
Осаждение серебра в виде сульфида серебра основано на очень малой растворимости сульфида серебра, что обеспечивает полноту осаждения. Осаждение производится путем добавления к отработанному фиксажу 5—10%-ного раствора сульфида натрия (из расчета 1 г  $\text{Na}_2\text{S}$  на 1 г Ag в растворе). Процесс осаждения сульфида серебра обычно длится около суток. Рекомендуется периодически перемешивать раствор. Через сутки проверяют полноту осаждения сульфида серебра. Для этого в стеклянную пробирку из емкости с отстоявшимся раствором наливают 5—10 мл раствора и добавляют такое же количество 5%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}$ . Если сульфид серебра осадился полностью, раствор остается прозрачным. Напротив, черный осадок свидетельствует о наличии в растворе соединений серебра. В последнем случае в раствор добавляют новую порцию раствора сульфида натрия и вновь отстаивают. Когда осаждение сульфида серебра будет завершено, раствор сливают. Для накопления серебра емкость заполняют новой порцией раствора и процесс повторяют. После 3—4 циклов осаждения накопившийся осадок отфильтровывают, высушивают и в таком виде отправляют для дальнейшей переработки.

## Электролитическое осаждение

Электролитическое осаждение серебра из фиксирующих растворов и промывных вод основано на восстановлении иона  $\text{Ag}^+$  электрическим током:



Ионы  $\text{Ag}^+$  в растворе присутствуют благодаря диссоциации тиосульфатно-серебряных комплексов. Вследствие непрерывного восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  реакция идет в сторону их образования. Наряду с восстановлением иона  $\text{Ag}^+$  на катоде могут происходить восстановление тиосульфата натрия до сульфида натрия и следующие реакции:



Таким образом, процесс восстановления  $S^{2-}$  конкурирует с процессом восстановления  $Ag^+$ , и это обстоятельство определяет технологию электролитического осаждения. Для получения при электролизе металлического серебра рекомендуется вводить в раствор сульфит натрия, поддерживать низкий уровень pH, проводить интенсивное перемешивание раствора. В некоторых случаях при проведении электролиза не стремятся получить на катоде только металлическое серебро, а используют осадок из смеси серебра и сульфида серебра.

Московский завод вторичных драгоценных металлов производит аппараты М-1 и М-2 для осуществления электролиза. В них процесс электролиза проводится до полного выделения серебра из раствора. Ниже приводятся некоторые характеристики этих аппаратов:

	M-1	M-2
Сила тока, А	15—20	7—10
Напряжение, В	5—6	5—6
Емкость электролизных ванн, л	50	15
Производительность, г серебра/ч	50—60	25—30

#### Осаждение серебра цинковой пылью

В отработанные фиксирующие растворы и первые промывные воды добавляют металлическую цинковую пыль (из расчета 2 г Zn на 1 г Ag). Раствор с цинковой пылью перемешивают не менее 2—3 раз в сутки. Постепенно серебро из раствора переходит в осадок. Полноту осаждения серебра проверяют после 1—2 суток выстаивания. Если серебро еще присутствует в растворе, процесс обработки продолжают с добавлением новой порции цинковой пыли. После полного осаждения серебра раствор через фильтр сливают в стоки. Для накопления серебра в осадке повторяют в той же емкости с новой порцией раствора. После 3—4 циклов осаждения накопившийся осадок отфильтровывают, высушивают и отправляют для дальнейшей переработки.

#### Выпаривание

Если количество отработанных фиксирующих растворов незначительно и отсутствуют условия для осаждения серебра указанными выше методами, растворы могут быть подвергнуты полному выпариванию в металлических или керамических сосудах до образования сухих соединений серебра.

#### Осаждение проявляющим раствором

Одни из наиболее простых способов осаждения основаны на использовании гидрохинонового или метол-гидрохинонового проявителей. Для этой цели можно применить старые, отработанные проявляющие растворы, которые смешивают в равном соотношении с фиксирующими растворами. К этой смеси добавляют щелкий натр или соду (2—3 г на 1 л смеси). После перемешивания раствора дают отстояться в течение суток, затем осветленный раствор сливают с осадка. Емкость с осадком заполняют новой порцией смеси и процесс повторяют.

Выше уже отмечалось, что целесообразно извлекать серебро не только из фиксирующих растворов, но и из первых промывных вод. Чтобы уменьшить потери серебра, первую промывку отфиксированных отпечатков рекомендуется проводить в непроточной воде при соотношении количества воды к раствору, в котором фиксировались отпечатки, равном 2 : 1.

Первая промывная вода, предназначенная для извлечения серебра из нее, слиивается одновременно с отработанным фиксирующим раствором.

Эффективность промывки в непроточной воде повышается при добавлении к ней уксусной кислоты до концентрации приблизительно 1%.

Извлекать серебро следует и из растворов, в которых производилось отбеливание обращаемых фотографических материалов. В таких растворах сереб-

ро содержится как в растворенном виде, так и в виде самопроизвольно образующегося осадка. Для выделения серебра к раствору добавляют хлористый натрий и раствор нагревают до 80—100 °C. Серебро выделяется в виде белых хлопьев, представляющих собой хлорид серебра. Полученный осадок отфильтровывают и высушивают.

В заключение сообщаем, что серебряный шлам принимает Московский завод вторичных драгоценных металлов. Адрес завода: 141100, г. Щелково Московской области, ул. Заречная, 103а.

Для приемки лома и отходов драгоценных металлов от предприятий существует специальное положение министерства. Фотолюбители могут персыывать отходы по указанному адресу цепными посылками не чаще одного раза в год с таким расчетом, чтобы они поступали не позднее 15 ноября. Посыпка на завод шлам должна быть хорошо высушена. Отходы должны быть упакованы в тару, которая обеспечивает их сохранность при транспортировке. Не допускается смешивание отходов, имеющих различное содержание драгоценного металла, например шламов, полученных различными методами осаждения. Не следует также сплавлять шлам в слиток. В посылку нужно вложить сопроводительное письмо и в нем указать фамилию, имя, отчество, паспортные данные (серия, номер, кем и когда выдан), подробный домашний адрес отправителя, вид отходов, их вес (брутто и нетто). О получении посылки со шламом завод уведомляет отправителя приемным актом. Из присланных отходов берутся пробы, затем в лаборатории завода проводится анализ, на основании которого определяется содержание в отходах серебра. Данные анализа вписываются в паспорт, который служит основным документом для расчета с фотолюбителем. Оплата производится по установленным ценам на серебро. Деньги перечисляются почтовым переводом по указанному адресу.

Следует помнить, что на выполнение всех этих операций необходимо 2—3 месяца со дня поступления посылки. Необходимо также иметь в виду, что истинное содержание серебра в шламе редко превышает 65—70%.

#### Приложение 2. СПИСОК НАИБОЛЕЕ ЧАСТО УПОМИНАЕМЫХ В КНИГЕ РЕАКТИВОВ (С СИНОНИМАМИ)

Структурные формулы органических веществ, отмеченных звездочкой, приведены в таблицах I и III.

Адуорол \* (хлоргидрохинон, 1,4-дигидрокси-2-хлорбензол или бромгидрохинон, 1,4-дигидрокси-2-бромбензол)

Аминдол \* (1-гидрокси-2,4-диаминофенол)

Аммония

гидроксид  $NH_4OH$  (аммиак водный)

карбонат  $(NH_4)_2CO_3$

персульфат  $(NH_4)_2S_2O_8$  (дипероксосульфат, аммоний падсерниокислый)

роданид  $NH_4SCN$  (аммоний роданистый)

сульфат  $(NH_4)_2SO_4$  (аммоний серниокислый)

тиосульфат  $(NH_4)_2S_2O_3$

хлорид  $NH_4Cl$  (аммоний хлористый)

Бензотриазол \*

Бренникатехин см. Пирокатехин

Борная кислота  $H_3BO_3$

Гидроксиламин

сульфат  $NH_2OH \cdot H_2SO_4$

хлорид  $NH_2OH \cdot HCl$

Гидрохинон  $C_6H_4(OH)_2$  (*p*-дигидроксибензол)

Глицин \* (парагидроксифениламиноуксусная кислота, гидроксифенилглицин)

Калия

бикарбонат  $KHCO_3$  (гидрокарбонат)

бихромат  $K_2Cr_2O_7$  (дихромат, калий двухромовокислый)  
 бромид  $KBr$  (калий бромистый)  
 гидроксид  $KOH$  (едкое кали)  
 иодид  $KI$  (калий иодистый)  
 карбонат  $K_2CO_3$  (калий углекислый, поташ)  
 метабисульфит  $K_2S_2O_5$  (дисульфит, пиросульфит)  
 ортоfosфат (калий фосфорнокислый)  
     однозамещенный  $KNH_2PO_4$  (дигидроортоfosфат)  
     двузамещенный  $K_2HPO_4$  (гидроортоfosфат)  
 перманганат  $KMnO_4$  (калий марганцевокислый)  
 роданид  $KSCN$  (калий роданистый)  
 сульфат  $K_2SO_4$  (калий сернокислый)  
     феррицианид  $K_3[Fe(CN)_6]$  (гексациано-(III)феррат, калий железосинеродистый, красная кровяная соль)  
     цитрат двузамещенный  $HOC(COOH)(CH_2COOK)_2$   
**Квасцы**  
     алюмокалиевые  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$  (алюминиевые, алюминий-калий сульфат)  
     хромомагниевые  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$  (хромовые, хром-калий сульфат)  
**Кобальт хлорид**  $CoCl_2$  (cobальт хлористый)  
**Лимонная кислота**  $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$   
**Магния сульфат**  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (магний сернокислый кристаллический)  
**Метол \*** (монометилпарааминофенол-1-метиламино-4-гидроксибензол)  
**Натрия**  
     ацетат  $NaCH_3COO$  (натрий уксуснокислый)  
     бикарбонат  $NaHCO_3$  (гидрокарбонат, сода питьевая)  
     бисульфит  $NaHSO_3$  (гидросульфит)  
     боргидрид  $NaBH_4$   
     гидроксид  $NaOH$  (едкий натр)  
     гидросульфат  $NaHSO_4$   
     карбонат безводный  $Na_2CO_3$  (натрий углекислый, сода)  
     метаборат  $NaBO_2$   
     нитрат  $NaNO_3$  (натрий азотистокислый)  
     ортогоfosфат (натрий фосфорнокислый)  
         однозамещенный  $Na_2HPO_4$  (дигидроортоfosфат)  
         двузамещенный  $Na_2HPO_4$  (гидроортоfosфат)  
         трехзамещенный  $Na_3PO_4$   
     сульфат  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (натрий сернокислый)  
     сульфид  $Na_2S$  (натрий сернистый)  
     сульфит  $Na_2SO_3$  (натрий сернистокислый)  
     тетраборат  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  (натрий тетраборнокислый, бура)  
     тиосульфат  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (натрий серноватистокислый, гипосульфит)  
     цитрат (натрий лимоннокислый)  
         однозамещенный  $HOC(COOH)(CH_2COOH)(CH_2COONa)$   
         двузамещенный  $HOC(COOH)(CH_2COONa)_2$   
     Парааминофенол \* (1-амино-4-гидроксибензол)  
     Парафенилендиамина \* (1,4-диаминообензол)  
     Параформалдегид (параформ, поликсиметилен)  
     Пирогаллол \* (1,2,3-тригидроксибензол)  
     Пирокатехин \* (*o*-дигидроксибензол)  
     Тиомочевина  $NH_2OSNH_2$  (тиокарбамид, диамид тиоугольной кислоты)  
     Трилон Б  $C_{10}H_{18}O_10N_2Na_2$  (диватриевая соль этилендиаминететрауксусной кислоты, комплексон III)  
     Уксусная кислота  $CH_3COOH$  (этановая кислота)  
     Уранилнитрат  $UO_2(NO_3)_3$  (уранил азотнокислый)  
     Фенилон \* (1-фенил-3-пиразолидон)  
     Формальдегид  $CH_2O$  (муравьиный альдегид, метаналь)  
     Хинон \* (бензохинон)  
     ЦПВ-1 \* (диэтилпарафенилендиамина, *n*-аминодиэтилпиперазинсульфат)  
     ЦПВ-2 \* (этилгидроксизтилпарафенилендиамина, *n*-аминоэтилгидроксизтиланизсульфат)

## ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Введение	5
<b>Глава 1. Физические и химические свойства галогенидов серебра, важные для фотографии</b>	8
1.1. Кристаллическая решетка галогенидов серебра	8
1.2. Электропроводность галогенидов серебра	12
1.3. Некоторые химические свойства и реакции галогенидов серебра	17
<b>Глава 2. Светочувствительность галогенидов серебра и фотографических эмульсий</b>	20
2.1. Природа светочувствительности галогенидов серебра	20
2.2. Приготовление светочувствительных материалов, роль желатины и некоторых добавок	22
2.3. Численное выражение светочувствительности. Основы сенситометрии	28
<b>Глава 3. Образование и природа скрытого фотографического изображения</b>	36
3.1. Основная реакция при действии света на галогениды серебра и ее продукты	36
3.2. Скрытые фотографическое изображение и механизм его образования	39
3.3. Фотографические эффекты и их роль в практической фотографии Соляризация (47). Эффект Кабана — Гофмана (49). Невзамозаместимость (50). Температурные эффекты (54). Латенсификация (56). Гиперсенсибилизация (58). Эффект Гершеля (59). Регрессия (61)	46
<b>Глава 4. Химия процесса проявления</b>	62
4.1. Проявляющие вещества и другие компоненты проявителей	62
4.2. Основы рациональной рецептуры проявителей	69
<b>Глава 5. Химия процессов, следующих за проявлением</b>	77
5.1. Остановка проявления	78
5.2. Фиксирование	78
5.3. Основы рецептуры фиксирующих растворов	80
5.4. Промывка	84
5.5. Сушка	86
5.6. Ослабление Типы ослабления (86). Принцип действия и рецептура некоторых ослабителей (87)	86
5.7. Усиление Типы усиления (90). Принцип действия и рецептура некоторых усилентелей (91)	90
5.8. Тонирование	94
<b>Глава 6. Основные сведения о химии процессов обработки цветных фотоматериалов</b>	96
6.1. Принцип получения цветных фотографических изображений	96
6.2. Цветные проявляющие вещества и компоненты	100
6.3. Особенности рецептуры цветных проявителей	102
6.4. Процессы обработки, следующие за цветным проявлением Отбеливание и фиксирование (105). Промывка (106). Стабилизация (107)	104
6.5. Схема процессов химико-фотографической обработки цветных фотоматериалов	107
6.6. Перспективы развития цветных фотоматериалов и процессов их химико-фотографической обработки	111
<b>Глава 7. Химия скоростных, совмещенных и необычных процессов</b>	112
7.1. Однованный фотографический процесс	113
7.2. Стабилизация фотографического изображения	116
7.3. Фотографический одноступенный процесс с диффузионным переносом	117
7.4. Фотографические системы с многостадийным усилением	124
Заключение	130
Рекомендуемая литература	132
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Осаждение серебра</b>	132
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Список наиболее часто упоминаемых в книге реагентов (с синонимами)</b>	135