

17-1336  
4

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

УСПЕХИ  
НАУЧНОЙ  
ФОТОГРАФИИ

IV

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
КОМИССИЯ ПО НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ И КИНЕМАТОГРАФИИ

# УСПЕХИ НАУЧНОЙ ФОТОГРАФИИ

Том IV

ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ СЕНСИТОМЕТРИЯ  
ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА  
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва · 1955

17-1336

✓ 778<sup>4</sup>

89842

У/781

Успехи

научной фотографии  
том IV

17-80к

89842



778.3  
У-781

Редакционная коллегия:

член-корр. АН СССР *К. В. Чибисов* (отв. редактор),  
канд. хим. наук *В. И. Шеберстов* (зам. отв. редактора),  
член-корр. АН СССР *Г. И. Кравец*, проф. *Е. М. Голдовский*,  
проф. *Ю. Н. Гороховский*, проф. *П. В. Коалов*,  
канд. техн. наук *В. Я. Михайлов*, проф. *П. Г. Тагер*,  
проф. *Г. П. Фаерман*

ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий, четвертый том «Успехов научной фотографии» посвящен вопросам фотографической сенситометрии (первая часть сборника) и химико-фотографической обработки светочувствительных материалов (вторая часть сборника).

Статьи, помещенные в первой части сборника, представляют в основном переработанные доклады по вопросам сенситометрии черно-белых фотографических материалов, прочитанные на дискуссии, организованной Комиссией по научной фотографии и кинематографии АН СССР и состоявшейся в Ленинграде с 26 по 28 января 1953 г. Статьи второй части сборника относятся к процессам химико-фотографической обработки светочувствительных материалов и являются переработанными докладами на совещании, созванном Комиссией в Москве с 19 по 23 февраля 1954 г.

Первая статья по фотографической сенситометрии излагает опыт внедрения в промышленности советской сенситометрической системы ГОСТ 2817-50. Далее следуют пять статей, трактующих с разных сторон один из центральных вопросов сенситометрии, — о критерии светочувствительности и о решении экспонометрической задачи. В следующей статье рассматривается вопрос о сенситометрическом контроле в полевых условиях. Далее идут две статьи, касающиеся теории и техники измерений основной и исходной величин сенситометрии — оптической плотности почернения. После этого, в заключение первой части сборника, помещены четыре статьи, относящиеся к методам измерения зернистости и разрешающей способности фотографических материалов.

В начале второй части сборника помещены шесть статей, посвященных теории наиболее важного и ответственного процесса обработки — фотографического проявления. В этих статьях рассматриваются главным образом вопросы механизма и кинетики проявления. Далее идут четыре статьи, рассматривающие отношения между условиями проявления и получаемыми фотографическими и структурными свойствами изображения. Вопросу технологических расчетов процессов обработки киноплёнки посвящена одна статья, а последние пять относятся к обработке многослойных цветофотографических материалов, к вопросам технологии массовой обработки многослойных цветных киноплёнок, методам качественного контроля этой обработки и вопросу сохранности цветных изображений, получаемых при цветном проявлении многослойных плёнок.

В редакционной подготовке материалов настоящего тома принимали участие члены Комиссии по научной фотографии и кинематографии АН СССР проф. Ю. Н. Гороховский (работы по сенситометрии, помещенные в первой части) и проф. Г. П. Фаерман (работы ленинградских авторов по вопросам обработки).

89842  
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ  
БИБЛИОТЕКА  
А. Н. Киргизской ССР

*Часть первая*

**ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ  
СЕНСИТОМЕТРИЯ**

—



С. С. ГИЛЕВ

## ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ГОСТ 2817-50 И ЕЕ ОСОБЕННОСТИ

Наличие разнообразного ассортимента черно-белых фотографических материалов, выпускаемых нашей промышленностью для различных областей применения, вызвало необходимость усовершенствования методов общесенситометрического испытания и аппаратуры, применяемой для его проведения. Основные положения сенситометрической системы Хертера и Дрифилда и ее аппаратура не отвечают возросшим требованиям к методике общесенситометрического испытания. При применении системы Хертера и Дрифилда ряд особенностей в свойствах современных фотографических материалов не оценивается, а получаемые числа светочувствительности не могут быть использованы для экспониметрического расчета при проведении съемок вследствие их несоответствия с относительной практической светочувствительностью материалов. Указанные недостатки применявшейся ранее сенситометрической системы не давали возможности химико-фотографической промышленности контролировать постоянство эксплуатационных свойств выпускаемых фотографических материалов в пределах каждого типа, что является одним из важных требований к материалам со стороны потребителей, и вызвали необходимость перехода промышленности, изготавливающей фотографические материалы, на новый метод испытания по ГОСТ 2817-50 [1, 2].

### 1. Особенности аппаратуры и метода ГОСТ 2817-50

В сенситометре ФСР-4, применяемом в системе ГОСТ, реализована давно назревшая необходимость дозировки количеств освещения, действующих на материал при испытании, по шкале освещенности. При этом время освещения, применяемое при испытании материалов, приближается к временам освещения, применяемым при практическом использовании материалов в ряде важнейших областей фотографии. Отказ от дозировки количеств освещения по шкале времени с прерывистым освещением, как это имело место в применявшихся до 1951 г. приборах Хертера и Дрифилда, является существенным шагом вперед в направлении приближения условий испытания материалов к условиям их практического использования.

Важной особенностью самой методики сенситометрического испытания и определения свойств материалов по ГОСТ 2817-50, выгодно отличающей ее от других известных методов, является отказ от основной пред-



поскольку системы Хертера и Дрифилда, заключающейся в том, что фотографическая светочувствительность материала не зависит от условий проявления. Уже давно рядом авторов была отмечена зависимость светочувствительности от условий проявления. Однако точка инерции продолжала применяться в качестве критерия светочувствительности, определяемой по результатам испытания материала при одном времени проявления. Это могло объясниться лишь тем, что предпосылка Хертера и Дрифилда о независимости фотографической светочувствительности от условий проявления продолжала существовать, как основное предположение о свойствах фотографических материалов.

Многочисленными экспериментальными работами, результаты которых явились основой метода ГОСТ, были не только подтверждены ранее наблюдавшиеся факты о зависимости фотографической светочувствительности от условий проявления, но было показано, что диапазон изменения светочувствительности с изменением времени проявления различен для разных материалов.

Было доказано, что большее или меньшее изменение светочувствительности материалов в зависимости от условий проявления весьма важно для их практического применения. Наблюдаемое различие фотографических свойств материала в зависимости от типа применяемого проявителя также подтверждает невозможность определять эти свойства вне зависимости от условий проявления.

Второй и наиболее важной особенностью метода ГОСТ, отличающей его от других сенситометрических систем, является определение зависимости фотографической светочувствительности, коэффициента контрастности и вуали от времени проявления.

Поскольку точка инерции, как критерий светочувствительности, обосновывалась независимостью светочувствительности от условий проявления, оказалось необходимым пересмотреть вопрос о критерии светочувствительности. При выборе этого критерия учитывались требования, предъявляемые к фотографическому воспроизведению яркости объектов в разных областях применения фотографии, и возможность использования полученных чисел светочувствительности для экспониметрического расчета по освещенности изображения темных частей объекта. В результате экспериментальных работ по сопоставлению относительной светочувствительности материалов, определенной по различным критериям, с относительной практической светочувствительностью их при получении фотографического изображения, в качестве критерия светочувствительности была выбрана плотность  $D = D_0 + 0,2$ , лежащая в нижней части характеристической кривой, всегда используемой для получения изображения [1]. Данный критерий светочувствительности является второй важной особенностью метода ГОСТ.

Как показали исследования разнообразных образцов фотографических материалов, градиент кривой, соответствующий этой плотности, для большинства материалов колеблется в пределах от 0,6 до 0,8. Использование этой плотности в качестве критерия светочувствительности позволяет с достаточной точностью определять относительную практическую светочувствительность фотографических материалов различной степени контрастности.

Относительные величины светочувствительности материалов, определенные при помощи этого критерия, дали удовлетворительное соответствие с относительной практической светочувствительностью материалов для воздушного фотографирования, фотографических съемок и киносъемок, проведенных в условиях естественного и павильонного освещения.

Удовлетворительность этого критерия для материалов, используемых при воздушном фотографировании, подтверждается данными В. Я. Михайлова [4], который в итоге обследования большого числа аэронегативов нашел, что  $D_{\text{мин}} - D_0$  для хороших негативов составляет от 0,2 до 0,4.

Работы по проверке соответствия относительной светочувствительности, определенной по этому критерию, и относительной практической светочувствительностью материалов для киносъемок производились совместно с киностудией Ленфильм в 1950 г. Эта работа была проведена на шести различных типах кинонегативных пленок, а именно: тип А, МЗ, тип В-II, тип В-II, Финопан, Суперпан. Для всех этих пленок были сопоставлены относительные светочувствительности, определенные по ГОСТ и по действовавшей тогда системе Хертера и Дрифилда, с относительной практической светочувствительностью этих пленок, определенной по данным киносъемок в условиях павильонного и естественного освещения.

Для определения относительной практической светочувствительности, при постоянных условиях освещения, контролируемых фотоэлектрическим люксметром, на каждой из пленок были получены серии снимков при различных относительных отверстиях объектива. Из полученных после проявления серий негативов выбирался наилучший. Этот выбор производился статистическим методом на основании оценки негативов, произведенной десятью контролерами ОТК и установщиками света студии Ленфильм.

Правильность и однозначность выбора негативов контролировались теми же наблюдателями путем просмотра полученных с негативов позитивных копий на экране. Относительная практическая светочувствительность определялась отношением квадратов относительных отверстий объектива, при которых были получены наилучшие негативы на каждой из применявшихся пленок. Результаты сопоставления относительной практической светочувствительности с сенситометрическими определениями светочувствительности по критерию  $D = D_0 + 0,2$  и по действовавшей тогда системе Хертера и Дрифилда дали лучшее соответствие для критерия  $D_0 + 0,2$ .

Результаты измерения плотностей изображений на признанных лучшими негативах показывают, что при получении их используется нижний участок характеристической кривой.

Аналогичным методом производилась проверка соответствия чисел светочувствительности, определенных по критерию  $D_0 + 0,2$ , с относительной практической светочувствительностью материалов для фотографических съемок. В этом случае выбор лучшего негатива производился статистическим методом оценки отпечатков на бумаге, полученных с различных негативов. Светочувствительность по критерию  $D_0 + 0,2$  определяется по формуле

$$S = \frac{1}{H_{D=D_0+0,2}}$$

Помимо критерия  $D_0 + 0,2$ , применяемого для определения светочувствительности различных типов материалов, ГОСТ 2817-50 предусматривает для определения светочувствительности аэропленок критерий  $D = D_0 + 0,85$ , причем число светочувствительности определяется по формуле

$$S_{0,85} = \frac{10}{H_{D=D_0+0,85}}$$

В связи с этим для большого числа разнообразных материалов были проведены определения светочувствительности, пользуясь тем и другим



критерием. Для аэропленок, коэффициент контрастности которых колеблется от 1,4 до 2,2, соотношение светочувствительности  $\frac{S_{0,85}}{S_{0,2}}$  составляет около 3.

Для других материалов, сильно отличающихся по коэффициенту контрастности, это соотношение изменяется значительно. На рис. 1 приведена зависимость этого соотношения от величины коэффициента контрастности, причем точки кривой представляют средние значения соотношения, полученного при испытании ряда различных материалов, соответствующих каждому из значений коэффициента контрастности. При этом следует заметить, что для материалов, сильно отличающихся по степени контрастности, определения относительной светочувствительности по критерию  $D_0 + 0,85$  дают худшее соответствие с относительной практической светочувствительностью по сравнению с определениями светочувствительности таких материалов по критерию  $D_0 + 0,2$ .

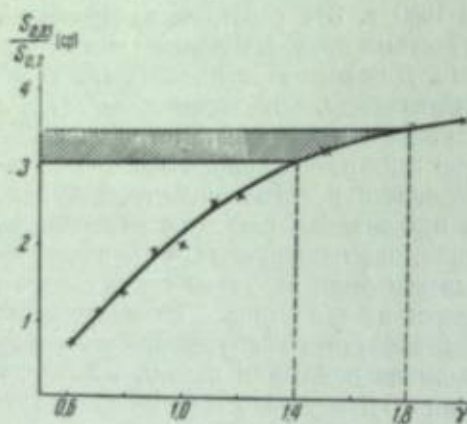


Рис. 1. Зависимость соотношения  $\frac{S_{0,85}}{S_{0,2}}$  от коэффициента контрастности материалов  $\gamma$

Полное испытание фотографического материала по ГОСТ 2817-50 заключается в получении семейства характеристических кривых, соответствующих различным временам проявления в принятом для испытания данного типа материала проявителе. По этим кривым определяются числа светочувствительности  $S$ , коэффициента контрастности и вуали. На стандартном бланке строит зависимости этих сенситометрических характеристик от времени проявления, представляющие итог полного общесенситометрического испытания материала. Результаты полного испытания кинонегативной пленки типа А приведены на рис. 2.

По полученным кривым изменения светочувствительности, коэффициента контрастности и вуали от времени проявления определяется число светочувствительности, указываемое на упаковке материала. Это число светочувствительности определяется для условий проявления, принятых в той области применения фотографии, для которой предназначен данный материал. Так, например, если проявление кинонегативных пленок

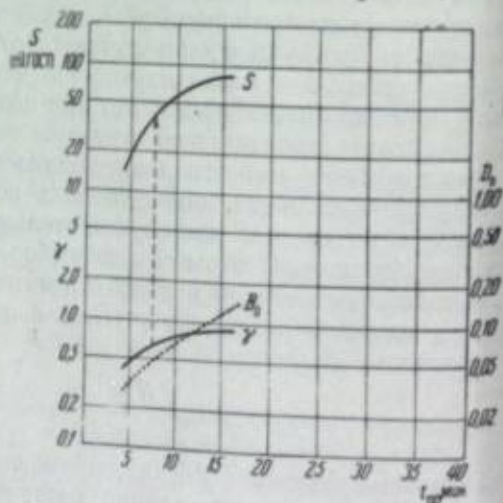


Рис. 2. Результаты полного испытания кинонегативной пленки типа А

ведется до получения  $\gamma = 0,65$ , то и число светочувствительности этих пленок указывается для этих условий проявления. Значения  $\gamma_{рен}$ , применяемые при определении числа светочувствительности материалов различного назначения, приведены в табл. 1. В последней графе таблицы

Таблица 1

Фотографический материал $\gamma$	$\gamma_{рен}$	$\pm \Delta \gamma_{рен}$ при определении $S_{0,2}$ (ГОСТ 2818-45 и ГОСТ 2819-45)	Предлагаемые значения $\gamma_{рен}$ на основании опыта применения ГОСТ на фабриках
Кинонегативные пленки для изображения (съемочные и контрастные) . . . . .	0,65	0,05	0,7
Кинонегативные (фонограммные) пленки для витневсивной звукозаписи . . . . .	0,40	0,03	—
Кинонегативные (фонограммные) пленки для поперечной звукозаписи . . . . .	2,0	0,2	—
Кинопозитивные экранные пленки . . . . .	1,8	0,2	2,0
Кинопозитивные контрастные пленки . . . . .	1,5	0,1	—
Пленки для любительской фотографии . . . . .	1,0	0,1	—
Негативные фотографические пластинки и плоские пленки . . . . .	1,3	0,1	—
Полутоновые фототехнические материалы . . . . .	1,5	0,1	} См. примечание
Штриховые фототехнические материалы . . . . .	2,0	0,2	

Примечание. Значения  $\gamma_{рен}$  различных типов фототехнических материалов, спектральных и диапозитивных пластинок предусматриваются техническими условиями.

и в примечании приводятся предлагаемые уточнения значений  $\gamma_{рен}$ , вытекающие из опыта применения нового метода в промышленности.

Определение числа светочувствительности при условиях проявления до рекомендуемого значения коэффициента контрастности, различного для материалов разного назначения, является третьей особенностью метода ГОСТ. Только для отдельных типов материалов, как это следует из ГОСТ 2817-50, указывается светочувствительность, полученная для наибольшего времени проявления, при котором вуаль не превышает установленное для данного типа материалов значения.

Ниже приводятся два примера, показывающие различия в свойствах материалов, определяемых по результатам полного испытания.

На рис. 3 приведены результаты испытания двух материалов (I, II), для которых изменение коэффициента контрастности ( $\gamma$ ) от времени проявления одинаково. Однако зависимость светочувствительности ( $S$ ) этих

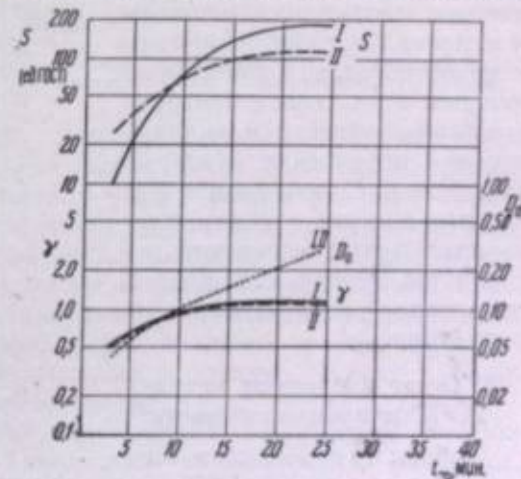


Рис. 3. Результаты полного испытания двух фотографических материалов (I, II) с различным изменением светочувствительности в зависимости от времени проявления.



материалов от времени проявления выражается различными по форме кривыми. При времени проявления, соответствующем точке пересечения этих кривых, материалы имеют

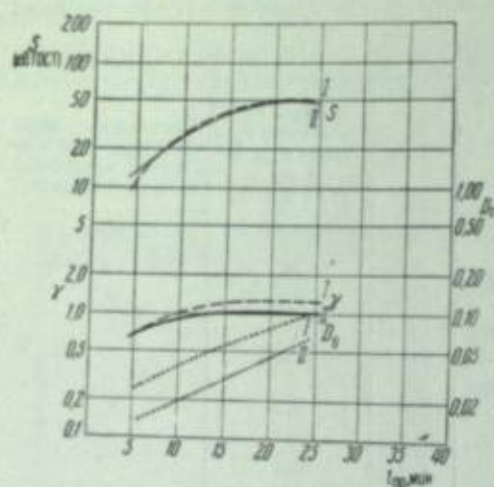


Рис. 4. Результаты полного испытания двух фотографических материалов, отличающихся по коэффициенту контрастности и его изменению в зависимости от времени проявления.

Указанные различия в свойствах материалов, весьма существенные для их практического использования, могут быть определены лишь по данным полного испытания. В связи с этим технические требования к отдельным типам выпускаемых материалов должны определяться не только числами светочувствительности и максимального коэффициента контрастности, но и кривыми изменения этих сенситометрических характеристик и вуали от времени проявления. Контроль выпускаемых материалов по данным полного испытания позволяет лучше обеспечить постоянство свойств выпускаемых материалов в пределах каждого типа.

## 2. Опыт внедрения метода ГОСТ в промышленности

Работы по освоению и внедрению метода ГОСТ 2817-50 в киноленточной промышленности были проведены в течение 1950—1951 гг. С. С. Гилевым, Л. В. Андрушенко, Е. М. Шишиловой и большим коллективом сенситометристов всех фабрик, выпускающих фотографические материалы на прозрачной подложке. Этому предшествовали работы, проведенные совместно с промышленностью, по серийному выпуску сенситометрической аппаратуры, обеспечившему применение метода ГОСТ в промышленности.

При больших временах проявления материал I оказывается более чувствительным, чем материал II, а при малых временах наблюдается обратная картина: материал II оказывается чувствительнее, чем материал I. На рис. 3 приведена также кривая зависимости вуали ( $D_0$ ) от времени проявления.

На рис. 4 приводится пример двух материалов, различающихся по коэффициенту контрастности при одинаковой их светочувствительности.

Наконец, на рис. 5 приводятся данные полного испытания одного материала в двух различных проявителях: кривые I получены в проявителе № 1 (ГОСТ 2817-50), а кривые 2 — в проявителе № 2.

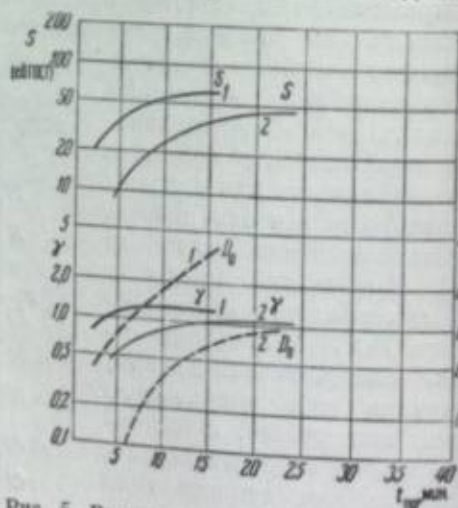


Рис. 5. Результаты полного испытания одного материала в двух различных проявителях.

При внедрении метода на фабриках пришлось преодолеть ряд неизбежных технических затруднений, обусловленных аппаратурой и особенностями нового метода, несколько увеличивающего объем работ по контролю качества выпускаемой продукции. При внедрении нового метода необходимо было пересмотреть не только методику испытания готовой продукции, но и связанные с ним методы межцехового и цехового контроля производства фотографических материалов. Необходимо было собрать экспериментальные данные для составления технических условий на весь многочисленный ассортимент материалов, выпускаемых фабриками.

При проведении этих работ выявился ряд особенностей выпускаемых материалов, а также возможностей метода для контроля технологических процессов при производстве материалов.

В результате сопоставления данных полного испытания фотографических материалов с данными их практического использования в различных областях применения фотографии могут быть отмечены некоторые специфические особенности в свойствах материалов различного назначения.

На рис. 6 приведены результаты полного испытания трех типов пленок, показавших хорошие эксплуатационные свойства в той области фотографии, для которой они предназначены.

Как следует из рис. 6, основным различием в свойствах этих трех материалов являются максимальные значения коэффициента контрастности и разница в форме кривых зависимости светочувствительности и коэффициента контрастности от времени проявления. Для репродукционного материала (фототехнической пленки) эти кривые имеют почти одинаковую форму, для материала же, предназначенного для разнообразных съемок (фотопленка), коэффициент контрастности, достигнув практически максимальной для данного материала величины, почти не меняется, в то время как светочувствительность продолжает существенно изменяться с увеличением времени проявления. Аналогичная картина наблюдается для нормальных кинонегативных пленок: с увеличением времени проявления медленно изменяется коэффициент контрастности, наряду с более крутой кривой роста светочувствительности.

В результате полного испытания одноименных материалов, изготовляемых различными фабриками, выявились существенные различия, которые не могли быть обнаружены при испытании материалов при одном времени проявления.

В качестве примера на рис. 7 приведены результаты полного испытания двух образцов (I и II) кинонегативной пленки типа А, выпускавшейся двумя различными фабриками. Из приведенных на рис. 7 результатов видно, что пленка, обозначенная индексом I, имеет существенные для практики отличия в свойствах от пленки, обозначенной индексом II. Последняя обладает большим максимальным коэффициентом контраст-

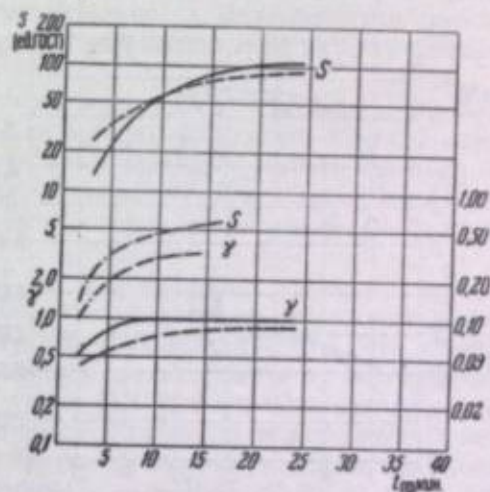


Рис. 6. Результаты полного испытания трех типов пленок различного назначения:

— фото пленка; --- кинонегативная пленка; ..... фототехническая пленка.



ности и более быстрым его ростом с увеличением времени проявления. В результате испытания кинопозитивных пленок оказалось, что они могут быть разбиты на две основные группы, отличающиеся по времени проявления, необходимому для получения принятой величины коэффициента контрастности.

Полученные данные позволили корректировать технологический процесс, устранив неблагоприятные выпадения в свойствах, и предусмотреть указание на особенности пленок при маркировке соответствующих материалов.

Результаты проведенных работ показали, что особенностью некоторых современных типов материалов является значительное изменение их светочувствительности с увеличением времени проявления при очень малом, практически незаметном изменении коэффициента контрастности. Такие материалы являются удобными при практических съемках, так как позволяют компенсировать отклонения в экспозициях при съемке соответствующим изменением времени проявления. Поскольку при этом не наблюдается существенного изменения коэффициента контрастности, это позволяет получать негативы в пределах нужного интервала плотностей. При сенситометрическом испытании таких материалов наблюдается практически параллельное смещение характеристических кривых при увеличении времени проявления.

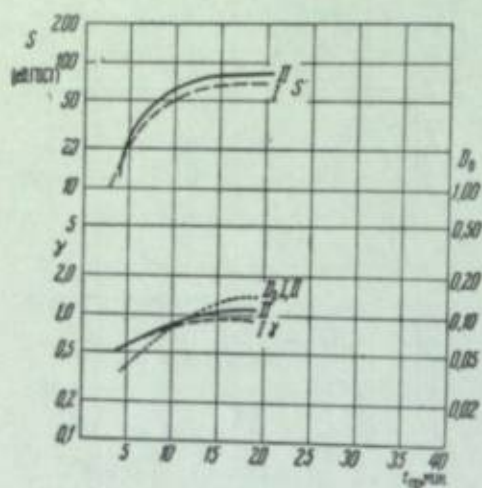


Рис. 7. Результаты полного испытания двух образцов кинонегативной пленки типа А, выпущенной двумя различными фабриками.

Для различных материалов наблюдается большее или меньшее смещение характеристических кривых, соответствующее изменению их светочувствительности при практически постоянном значении коэффициента контрастности. В числе выпускаемых промышленностью материалов имеются такие, для которых светочувствительность изменяется в 2—3 раза. К этому типу относятся кинонегативные пленки Б-II и В-II, особенности в свойствах которых должны учитываться при сенситометрическом контроле проявления этих материалов в студиях. При применяемом методе контроля по величине коэффициента контрастности светочувствительность этих материалов используется не полностью.

Возможность применения сравнительно длительного проявления связана с применением стабилизаторов при изготовлении фотографических материалов. Отсюда следует существенный вывод, что значение стабилизации заключается не только в более длительной сохранности материалов, но и в изменении их эксплуатационных свойств. Поэтому при сенситометрическом исследовании влияния процессов стабилизации на свойства материалов должно применяться несколько времен проявления.

Параллельное смещение кривых позволяет получать одинаковые по интервалу плотностей негативы путем компенсации отклонений в экспозициях при съемке соответствующим изменением времени проявления. Имеющиеся в литературе указания о том, что возможные вариации в экс-

позициях при съемке определяются соотношением проекции характеристической кривой и интервала яркостей фотографируемого объекта, не подтверждаются на практике, так как при этом получаются негативы, существенно отличающиеся по плотности и качеству. В связи с этим применение понятия фотографической ширины материала должно быть дифференцировано. Фотографическая ширина, т. е. проекция характеристической кривой на ось логарифмов экспозиций, определяет возможность воспроизведения того или иного интервала освещенностей изображения при различающихся количествах освещения определяется не столько фотографической шириной, сколько параллельным смещением характеристических кривых при изменении времени проявления, вызывающем соответствующее изменение светочувствительности. Это зависит от свойств применяемого материала и проявителя и определяется по данным полного испытания по ГОСТ.

В процессе применения межцехового и цехового контроля производства материалов по методу ГОСТ были освоены упрощенные способы сенситометрического испытания и определения основных свойств без построения характеристических кривых, позволяющие ускорить проведение контрольных испытаний в отдельных стадиях цехового и межцехового контроля.

В период освоения метода ГОСТ на всех фабриках в течение некоторого времени проводились параллельные испытания всех материалов по методу ГОСТ ( $S_{0,2}$ ) и методу Хертера и Дрифилда ( $S_i$ ). Эти данные могут быть использованы для определения ориентировочного соотношения между числами светочувствительности по ГОСТ и числами светочувствительности Хертера и Дрифилда. В табл. 2 приводятся эти соотношения для различных групп материалов. В третьей графе этой таблицы приводятся средние величины этих соотношений, а во второй графе — наблюдавшиеся крайние значения для отдельных образцов материалов в каждой группе.

Таблица 2

Фотографический материал	$\frac{S_i}{S_{0,2}}$ (ед. ГОСТ)	
	Крайние значения	Средние значения
Кинонегатив . . . . .	15—45	30
Кинопозитив . . . . .	8—20	12
Кинолента ЗТ-4 . . . . .	5—8	6
Фотопленка (общего назначения) . .	10—30	20
Фотопластинки (универсальные) . .	12—30	20
Фототехнические пластинки . . . .	7—20	12
Диапозитивные * . . . . .	5—15	9

В первый период перехода на новый метод эти ориентировочные данные оказывались полезными, хотя, как известно, между числами светочувствительности по той и другой системе не может быть постоянного переходного коэффициента, что видно из приведенных соотношений светочувствительности для различных групп материалов и колебаний соотношения в пределах каждой группы.



Новая аппаратура и методика испытания позволили поставить опыты сенситометрического контроля отдельных стадий технологического процесса изготовления фотографических материалов, в частности, процесса полива, первого созревания и контроля влияния толщины полива на конечные свойства материалов.

Опыт первого года применения метода ГОСТ показал, что он позволяет более детально оценивать практические свойства современных материалов и контролировать процессы их изготовления. Это позволяет надеяться, что дальнейшее освоение метода ГОСТ в промышленности будет содействовать решению основной задачи улучшения качества и ассортимента выпускаемых нашей промышленностью фотографических материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 2817-50. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
2. С. С. Гилев. Руководство к пользованию стандартной сенситометрической аппаратурой, Оборонгиз, 1952.
3. С. С. Гилев. ЖТФ, 1946, 16, 159.
4. В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАиК, вып. 82, Геодезиздат, 1951.

Г. А. ИСТОМНИ

#### ВОСПРОИЗВЕДЕНИЕ МЕЛКИХ И КРУПНЫХ ДЕТАЛЕЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СЛОЯМИ

Как известно, основные характеристики фотографических материалов, в частности, светочувствительность, коэффициент контрастности и фотографическая широта, получаются на основе анализа характеристической кривой. Для данных условий проявления исходной характеристической кривой служит крутизна характеристической кривой, определяемая градиентом  $g = \frac{dD}{d \lg H}$ , а в прямолинейном участке величиной  $\gamma$  — коэффициентом контрастности. Прямолинейный участок характеристической кривой считается равноценным на всем его протяжении. На этом основана оценка весьма важного свойства светочувствительного слоя — фотографической широты. Она определяется проекцией прямолинейного участка на ось абсцисс, т. е. разностью логарифмов количеств освещения, в пределах которой свойства фотографического материала в отношении тоновоспроизведения остаются неизменными.

Полученные автором экспериментальные данные [1] показывают, однако, что эти основные положения современного сенситометрического метода являются только первым приближением к оценке фотографических материалов, не учитывающим некоторых существенных свойств. Они полностью применимы только к идеальному, не рассеивающему свет беззернистому светочувствительному слою. Для реальных светочувствительных слоев образование визуально воспринимаемого изображения мелких и крупных деталей связано с зернистой структурой фотографических материалов, рассеянием и ослаблением света и рядом других факторов, влияние которых не может быть учтено обычным анализом характеристической кривой.

Основной задачей всякого фотографического процесса в научно-технической фотографии и кинематографии является воспроизведение мелких и крупных деталей в определенном интервале яркостей. Эти детали могут в большей или меньшей степени отличаться по яркости от окружающего фона, на котором они располагаются. Под контрастностью понимается, как обычно, величина

$$K = \frac{B_1 - B_2}{B_1},$$

где  $B_1$  и  $B_2$  — соответственно яркости объекта и фона. Интервал яркостей

$$l_0 = \lg \frac{B_{\max}}{B_{\min}}$$

89842.



определяется отношением наибольшей и наименьшей яркости фотографируемых объектов. Внутри этого интервала могут иметь место различные сочетания элементов яркости, и величина контрастности детали по отношению к фону может меняться от нуля до предельного значения  $l_0$ .

Для практики являются весьма существенными свойства слоя в отношении воспроизведения мелких и крупных деталей при малой контрастности относительно окружающего фона в некотором интервале яркостей фотографируемых объектов.

Исследование свойств различных светочувствительных фотографических материалов с изложенной точки зрения производилось в сопоставлении с их характеристическими кривыми. Для этого применялись специальные тест-объекты, позволявшие оценить воспроизведение мелких и крупных деталей заданной контрастности в широком интервале экспозиций.

Тест-объекты состояли из решеток с переменной частотой штрихов, что давало возможность определять разрешающую способность фотографических материалов в пределах от 20 до 2,5  $\text{мм}^{-1}$ . Кроме того, на тест-объектах для оценки воспроизведения крупных деталей имелись прямоугольники и квадраты со стороной 2,5; 1,25 и 0,8 мм. Использовались тест-объекты с контрастностью от  $K_1 = 0,99$  до 0,024. Кроме того, применялся специальный тест-объект для крупных деталей, в котором размер деталей был постоянным — 4 мм, а контрастность их изменялась от 0,20 до 0,025.

Светочувствительный слой в контакте с тест-объектами экспонировался при помощи сенситометра НИКФИ. Ступенчатый клин этого сенситометра с полями  $8 \times 30$  мм и константой 0,15 позволяет экспонировать тест-объекты с изменением интенсивности освещения в широком интервале до 1:30 000. Применялся стандартный источник света с цветовой температурой  $5000^\circ$  и  $2850^\circ$  К, соответственно, для негативных и позитивных слоев.

В результате экспонирования и обычной фотографической обработки на светочувствительном слое получались изображения мелких и крупных деталей тест-объекта заданной контрастности, полученные при различном количестве освещения для любого участка характеристической кривой. Используемая методика позволяла измерять оптическую плотность почернения для данного поля сенсирезольвограммы<sup>1</sup> и оценивать визуально воспроизведение деталей фотографическим материалом. Воспроизведение мелких деталей определялось визуально по наибольшему значению разрешающей способности при заданной контрастности тест-объекта для различных полей сенсирезольвограммы. Воспроизведение крупных деталей оценивалось наименьшей контрастностью тест-объекта, при которой в данных условиях деталь визуально воспринимается. Используемая методика позволяла построить обычную характеристическую кривую и соответствующие ей кривые, характеризующие воспроизведение светочувствительным слоем мелких и крупных деталей.

Серия таких кривых для киноплёнки типа Б при проявлении в течение 4 и 14 мин. в проявителе Чибисова показана на рис. 1. На рисунке представлены также характеристические кривые для различных (а и б) времен проявления, из которых видно, что с точки зрения обычного сенситометрического метода при более длительном проявлении имеется лишь

<sup>1</sup> Сенсирезольвограммой условимся называть ряд изображений тест-объекта заданной контрастности и соответствующих почернений, получаемых при действии закономерного ряда количеств освещения. Сенсирезольвограмма используется для получения сравнимых кривых зависимости разрешающей способности и почернения светочувствительного слоя от логарифма количества освещения.

увеличение светочувствительности. Коэффициент контрастности в данном случае изменился незначительно. Воспроизведение деталей видно из кривых, показывающих зависимость разрешающей способности от логарифма количества освещения при различной контрастности тест-объектов, а также воспроизведение крупных деталей. Как следует из рисунка, наименьшее значение контрастности тест-объекта при воспроизведении крупных деталей и наибольшая величина разрешающей способности достигаются в средней части характеристической кривой, где оптическая плотность приблизительно равна единице.

Этот участок характеристической кривой обладает наилучшими возможностями в отношении воспроизведения наиболее мелких или наименее

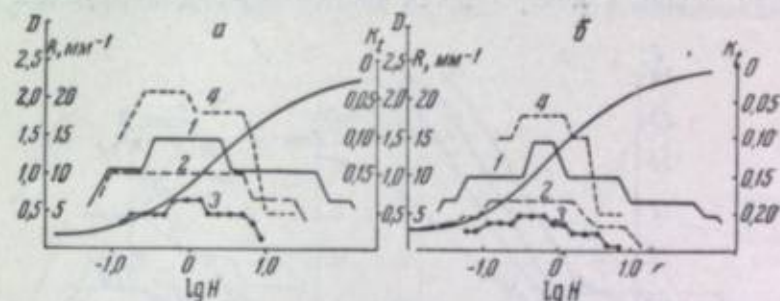


Рис. 1. Воспроизведение мелких и крупных деталей фотографическим материалом (киноплёнка типа Б) для различных времен проявления:

а:  $t = 4$  мин.,  $S = 55$  ед. ГОСТ;  $\gamma = 0,88$ ;  $D_s = 0,20$ . б:  $t = 14$  мин.,  $S = 125$  ед. ГОСТ;  $\gamma = 0,94$ ;  $D_s = 0,30$ . 1 — разрешающая способность в зависимости от логарифма количества освещения при различной контрастности тест-объекта:  $K_1 = 0,37$ ; 2 — то же для  $K_1 = 0,10$ ; 3 — то же для  $K_1 = 0,045$ ; 4 — наименьшее значение контрастности тест-объекта, которая воспроизводится светочувствительным слоем, в зависимости от логарифма количества освещения.

контрастных деталей. Выше или ниже его, еще в пределах прямолинейной части характеристической кривой, воспроизведение деталей светочувствительным слоем ухудшается. Здесь разрешающая способность при той же контрастности тест-объекта уменьшается, и для воспроизведения крупных деталей необходимо увеличить контрастность тест-объекта. Эти данные показывают, что прямолинейный участок не является равноценным в отношении воспроизведения мелких и крупных деталей. Воспроизведение их является связанным с контрастностью тест-объекта или, иначе говоря, с контрастностью оптического изображения, фиксируемого светочувствительным слоем. С увеличением контрастности тест-объекта увеличивается интервал экспозиций (фотографическая широта), в пределах которого светочувствительным слоем воспроизводится заданный визуальный эффект, например, некоторое значение разрешающей способности.

Следует отметить, что, как показывает опыт, регулярная структура решетки воспринимается наблюдателем несколько лучше, чем одна крупная деталь на ровном фоне при той же контрастности тест-объекта. Если слой, при данных условиях экспонирования и проявления, не передает штрихов с частотой около  $3-5 \text{ мм}^{-1}$ , то более крупные отдельные детали, порядка 2,5 мм, визуально не воспринимаются. Учитывая это, можно сказать, что детализация ничем принципиально не отличается от резольвометрии. В обоих случаях одни и те же явления определяют формирование визуально воспринимаемого фотографического изображения наименее контрастных или наиболее мелких деталей.



Как следует из рис. 1, увеличение времени проявления существенно сказывается на воспроизведении мелких и крупных деталей светочувствительным слоем. Прежде всего следует отметить, что определенное значение разрешающей способности при заданной контрастности тест-объекта достигается в нижней части характеристической кривой при различной величине градиента  $g$ . В данном случае, например, при  $K_t = 0,37$  разрешающая способность  $R = 14,3 \text{ мм}^{-1}$  достигается для времени проявления 4 мин. при  $g = 0,60$ , а для 14 мин. — при  $g = 0,92$ . Увеличение времени проявления вызывает существенное уменьшение используемого интервала экспозиций, в пределах которого светочувствительный слой воспроизводит некоторое значение разрешающей способности при заданной контрастности тест-объекта. Для крупных деталей

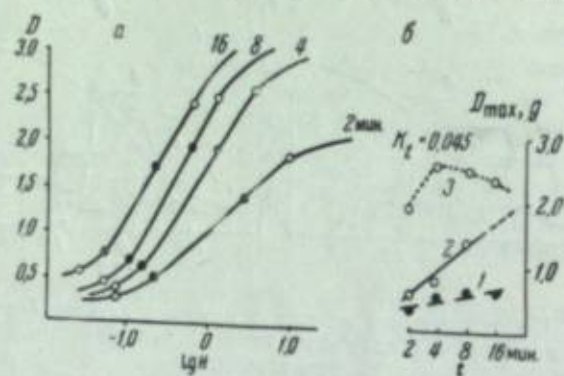


Рис. 2. Воспроизведение крупных деталей фотографическим материалом в зависимости от времени проявления:

а — характеристические кривые при различных временах проявления; ● — участки характеристической кривой, внутри которого воспроизводятся детали при контрастности тест-объекта 0,045; ● — то же для  $K_t = 0,024$ ; б — изменение градиента для нижнего 1 и верхнего 2 участков характеристической кривой, ниже и выше которых светочувствительный слой не воспроизводит крупных деталей при  $K_t = 0,045$ ; 3 — изменение максимальной оптической плотности верхнего участка характеристической кривой, до которой воспроизводятся крупные детали при  $K_t = 0,045$ .

возрастает минимальное значение контрастности тест-объекта, передаваемое фотографическим материалом, и уменьшается интервал экспозиций, в пределах которого передаются детали заданной контрастности.

Сказанное иллюстрируется также рис. 2, а, где приведена серия характеристических кривых для различной продолжительности проявления. На кривых обозначены участки, внутри которых воспроизводятся крупные детали при контрастности тест-объекта 0,045 и 0,024. Из рисунка отчетливо видно, что уменьшение интервала экспозиций, в пределах которого воспроизводятся детали с  $K_t = 0,024$ , зависит от времени проявления и не ограничивается протяженностью прямолинейного участка. На рис. 2, б показано изменение градиента в верхнем и нижнем участках характеристических кривых, при котором воспроизводятся крупные детали с контрастностью тест-объекта  $K_t = 0,045$ .

Как следует из этих данных, воспроизведение детали с заданной контрастностью оптического изображения (в данном случае с  $K_t = 0,045$ ) в верхнем и нижнем участках характеристической кривой требует различных значений градиента. Для верхнего участка это значение больше, чем для нижнего. С увеличением времени проявления одновременно воз-

растает величина градиента, при котором светочувствительный слой воспроизводит детали с одной и той же контрастностью оптического изображения.

Вышеприведенные материалы показывают, что некоторая постоянная величина градиента не может служить критерием достижения одного и того же визуального эффекта для любых условий проявления и экспонирования светочувствительного слоя. Это имеет место для воспроизведения как мелких, так и для крупных деталей. И в том и в другом случаях для нижнего и верхнего участков характеристической кривой минимальное значение градиента, необходимое для достижения заданного визуального эффекта, связано с условиями проявления фотографического материала. Существенно, как это следует из рис. 2, б, что максимальное зна-

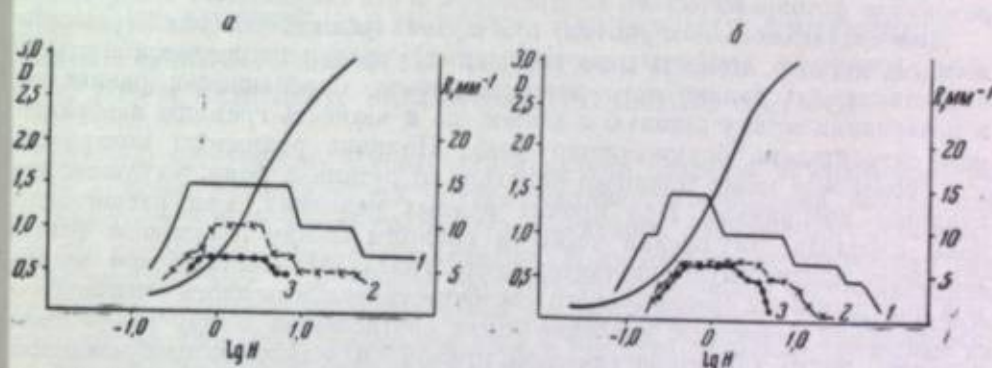


Рис. 3. Воспроизведение мелких деталей светочувствительным слоем при экспонировании в различных зонах спектра. Время проявления 12 мин.;  $\gamma = 1,90$ :

— фиолетовая зона; б — красная зона спектра. 1 — разрешающая способность в зависимости от логарифма количества освещения при контрастности тест-объекта  $K_t = 0,37$ ; 2 — то же для  $K_t = [0,10$ ; 3 — то же для  $K_t = 0,045$ .

чение оптической плотности изображения, при которой слой воспроизводит крупные детали с контрастностью тест-объекта 0,045, понижается с увеличением времени проявления, несмотря на сопутствующее этому увеличению возрастание градиента. Это означает, что одно лишь увеличение градиента не компенсирует ухудшения визуально воспринимаемого изображения, и воспроизведение деталей при данной контрастности тест-объекта достигается только при меньших почернениях, т. е. для тех участков, где количество освещения в данном случае было меньше.

Рассмотренные выше явления наблюдаются не только при изменении времени проявления, но и при изменении спектрального состава света, действующего на светочувствительный слой. На рис. 3 это показано для панхроматической киноплёнки при 12 мин. проявления. Характеристическая кривая и кривые изменения разрешающей способности в зависимости от количества освещения при различной контрастности тест-объекта, полученные для сенсирезольвограмм, экспонированных в фиолетовой зоне спектра, показаны на рис. 3, а, а в красной зоне спектра — на рис. 3, б. Источник света с цветовой температурой  $5000^\circ \text{K}$  экранировался светофильтром, пропускавшим в первом случае излучение с длинами волн менее  $450 \text{ м}\mu$ , а во втором — с длинами волн более  $625 \text{ м}\mu$ . Как следует из рисунка, уменьшение разрешающей способности в случае экспонирования коротковолновым излучением наблюдается при значительно больших значениях оптической плотности, т. е. при большем количестве освещения, хотя прямолинейные участки и коэффициент контрастно-



сти в обоих случаях остаются практически постоянными. Для заданного визуального эффекта интервал экспозиций при экспонировании в коротковолновой зоне существенно расширяется, т. е. увеличивается используемая фотографическая широта.

Современные представления не дают объяснения этим экспериментальным данным, так как свойства светочувствительных слоев здесь рассматриваются только на основе величины градиента характеристической кривой. В наиболее яркой форме эти представления выражены в работах Джонса и ряда других авторов и нашли свое отражение и в отечественной литературе применительно к решению вопроса о критерии светочувствительности [2]. Основным недостатком здесь является игнорирование свойства реального светочувствительного слоя, своеобразных условий образования фотографического изображения и его визуального восприятия.

Для визуального восприятия, при прочих равных условиях (размеры и форма деталей, яркость поля адаптации, условия наблюдения и т. п.), существенна не только контрастность детали, определяемая различием в почернении между деталью и фоном, но и четкость границы изображения относительно окружающего фона. Наличие размытого контраста, т. е. более или менее плавного перехода от детали к фону, ухудшает визуальное восприятие. При прочих равных условиях, при расширении зоны перехода, ухудшение четкости границы между деталью и фоном понижает контрастную чувствительность глаза [3]. Поэтому при заданной контрастности фиксируемого светочувствительным слоем оптического изображения решающее значение имеет соотношение между градиентом в данной точке характеристической кривой и четкостью изображаемой детали. Последняя в свою очередь зависит от рассеяния и ослабления света в слое, условий экспонирования и проявления, а также связана, помимо прочего, с зернистой структурой проявленного изображения. С уменьшением контрастности оптического изображения, а также с увеличением количества освещения или времени проявления происходит ухудшение четкости изображения, так как, при прочих равных условиях, зона перехода между деталью и фоном расширяется. Это в свою очередь вызывает ухудшение визуального восприятия. С увеличением времени проявления светочувствительного слоя сверх некоторого оптимума возрастает коэффициент контрастности не компенсирует уменьшения четкости воспроизведения мелких и крупных деталей. При прочих равных условиях соотношение между указанными факторами определяет воспроизведение мелких и крупных мало контрастных деталей. Наилучшее воспроизведение мелких и крупных мало контрастных деталей достигается, как показано выше, в среднем участке характеристической кривой, где оптическая плотность приблизительно равна единице. В этом участке влияние рассматриваемых противоположно действующих факторов уравнивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Истомин. ДАН СССР, нов. серия, 1952, 82, 897.
2. С. С. Гилев. ЖТФ, 1946, 16, 159.
3. Н. Н. Сытинская. ЖТФ, 1942, 12, 371.

Г. А. ИСТОМИН

#### СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ КРИТЕРИЕВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РЕШЕНИИ ЭКСПОНОМЕТРИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Одним из наиболее важных для практики разделов научной фотографии является экспонометрия, которая занимается вопросами, связанными с измерением и расчетом количества освещения, необходимого для получения фотоснимков заданного качества. Если раньше экспонометрия рассматривалась как «...искусство находить такие условия экспонирования, при которых на негативе достигается желаемый эффект...» [1], то в настоящее время уже никто не сомневается в том, что экспонометрическая задача — это задача научно-технического порядка, которая может быть решена с необходимой степенью точности. Вместе с тем следует подчеркнуть, что в литературе по фотографии и аэрофотографии нет еще единой точки зрения на ряд вопросов, от которых зависит правильное решение экспонометрической задачи.

В первую очередь это относится к вопросу о критерии светочувствительности, т. е. к фотографическому эффекту, который служит основой для измерения светочувствительности негативных фотографических слоев. Выбор такого критерия имеет решающее значение, так как экспонометрия непосредственно связана с методом определения светочувствительности. В результате сенситометрического испытания определяют количество освещения, необходимое и достаточное для получения требуемого фотографического эффекта. Этим количеством освещения и определяется, как известно, величина светочувствительности. Экспонометрическая задача является, в известном смысле, обратной. Здесь требуется, зная величину светочувствительности, дать количественную оценку всех факторов, от которых зависят величины освещенности и времени освещения светочувствительного слоя, при которых в результате фотографирования достигается требуемый эффект.

Если искомой величиной является выдержка, то взаимосвязь между этими основными факторами выражается известной экспонометрической формулой:

$$t = \frac{4F^2}{BAS} = \frac{4F^2}{rEAS}, \quad (1)$$

где  $t$  — выдержка;

$F$  — величина, обратная относительно отверстию объектива;

$S$  — светочувствительность фотографического материала;

$B$  — яркость объекта фотографирования в апостильбах;

$r$  — коэффициент яркости этого объекта и



$E$  — освещенность объекта в люксах, причем  $B = rE$ . Величина  $A$  есть коэффициент светоотдачи фотоаппарата, она зависит от коэффициента пропускания объектива, уменьшения освещенности изображения по полю, коэффициента полезного действия затвора и других факторов, учет которых необходим для оценки данной реальной фотографирующей системы.

Это равенство связывает основные величины, которые необходимо учитывать при решении экспонетрической задачи. В частности, оно показывает, что заданный фотографический эффект (критерий светочувствительности) должен быть достигнут для некоторого значения яркости объекта. В экспонетрических расчетах или измерениях при помощи соответствующих приборов эта величина яркости обычно является искомым. Зная ее, легко определить выдержку или любую другую величину из равенства (1).

Общий ход решения экспонетрической задачи, оценка яркости или коэффициента яркости и освещенности объекта, а также коэффициента светоотдачи фотоаппарата зависят от выбора критерия светочувствительности. Естественно, что конструирование различных приборов для измерения, расчета или регулирования выдержки должно основываться на этих основных положениях общего решения экспонетрической задачи. Этим в известной мере определяется методика оценки свойств фотографических материалов и фотографирующей системы в целом. Отсюда становится очевидной необходимость разработки основных вопросов, с которыми связан выбор критерия светочувствительности.

В настоящее время существуют две принципиально противоположные точки зрения относительно выбора критерия светочувствительности и решения экспонетрических задач.

Первая и наиболее распространенная точка зрения основывается на определении светочувствительности по количеству освещения, соответствующему некоторому минимальному значению градиента характеристической кривой или минимальному почернению сверх вуали. В соответствии с этим в экспонетрических расчетах становится необходимой оценка минимальной яркости фотографируемых объектов. Такой выбор критерия широко распространен в иностранной литературе, в частности он предлагается в работах Джонса и Кондита [2, 3]; у нас он принимает С. С. Гилевым [4].

Второй принцип выбора критерия получил развитие только в Советском Союзе и основоположниками его являются В. А. Фаас и Т. А. Стратонова. Экспонетрический расчет в данном случае основывается на определении средней яркости фотографируемых объектов [5], а светочувствительность измеряется количеством освещения, соответствующим оптической плотности 0,85 сверх вуали [6]. Указанная величина оптической плотности по имеющимся данным [7] характеризует среднюю плотность нормально экспонированного аэро негатива, удовлетворяющего требованиям дешифрирования. Не следует, однако, рассматривать этот критерий как возможный к использованию только в аэрофотографии. В кинематографии установлено [8], что для правильного решения экспонетрической задачи необходимо в сюжетно-важной части изображения получить оптическую плотность порядка 0,90. Целесообразность такого решения становится вполне очевидной в свете современных данных, показывающих, что в среднем участке характеристической кривой, где оптическая плотность приблизительно равна единице, достигается наилучшее воспроизведение мелких и крупных деталей [9].

Можно показать, что первый метод, ориентирующийся на нижний участок характеристической кривой и подкупающий кажущейся простотой

и логичностью, в действительности, при строгом решении экспонетрической задачи, является более сложным, а в предлагаемом в настоящее время различными авторами виде — неприемлемым для практики. Это относится прежде всего к критерию светочувствительности: минимальному градиенту или минимальному почернению сверх вуали, что считается некоторыми авторами [4] равноценным минимальному градиенту. Как уже отмечалось [9], некоторый визуальный эффект, например, воспроизведение детали заданной контрастности или определенной величины разрешающей способности в  $\text{мм}^{-1}$ , достигается при различном значении градиента в зависимости от продолжительности проявления фотографического материала. Поэтому использование некоторого постоянного значения минимального градиента для любых условий обработки и различных фотографических слоев является лишь первым приближением, не отвечающим, строго говоря, одному и тому же заданному визуальному эффекту. Однако даже если принять такой критерий светочувствительности в качестве некоторого первого приближения, то дальнейший ход решения экспонетрической задачи неизбежно встречается с рядом противоречий. Здесь сторонникам такого решения приходится прибегать к различным предпосылкам, которые нельзя признать достаточно обоснованными.

В практике фотографии, как известно, давно уже используются фотоэлектрические экспонетры, измеряющие среднюю яркость фотографируемых объектов. Непосредственно связать эту величину с определенным участком характеристической кривой сторонникам минимального градиента «не позволяет теория», согласно которой необходимо сочетать с начальным участком кривой детали с минимальной яркостью. Для того чтобы от измеренной средней яркости перейти к минимальной, выдвигается предпосылка о наличии некоторого постоянного переходного коэффициента между этими величинами для различных объектов съемки и условий их освещения [2,3]. Материалы исследований Джонса и других авторов не дают убедительных данных о том, что такой коэффициент может быть установлен с точностью, достаточной для практики. Например, в работе Джонса и Нелсона [10] приводятся данные по минимальной, максимальной и средней яркости десяти различных сюжетов. Оказывается, что отношение средней яркости к минимальной изменяется в пределах от 16,7 до 114. Средняя величина этого отношения составляет 44. По усредненным данным, характеризующим различные группы сюжетов, величина указанного отношения колеблется в пределах от 30 до 54 [2, 11]. В аэрофотографии, как это можно установить из анализа имеющихся в литературе данных [12], отношение средней яркости к минимальной значительно меньше. Оно приблизительно равно 3 с отклонениями для различных сюжетов от 1,27 до 7,30.

Если ориентироваться на нижний участок характеристической кривой, то лучшие результаты можно было бы достигнуть непосредственным измерением минимальной яркости объекта. Но такие приборы не получили распространения, а повседневная практика не подтверждает необходимости такого решения экспонетрической задачи. Неправильность принципа экспонирования по теням подтверждается данными, приведенными на рис. 1. Как следует из этих данных, освещенность в тени значительно возрастает при высококучевой облачности; в то же время освещенность в тени при безоблачном небе почти в точности равна освещенности в пасмурную погоду. Если действительно руководствоваться правилом, согласно которому следует обеспечить нормальное экспонирование деталей, имеющих минимальную яркость, то тогда выдержка при пасмурной и ясной, безоблачной погоде должна быть одинаковой. Однако прак-



тика опровергает это, и любой фотограф знает, что при пасмурной погоде и прочих равных условиях выдержка должна быть значительно увеличена. Как показывает анализ литературных данных [3, 13—15], даже наиболее последовательные сторонники экспонирования по величине минимальной яркости обходят этот вопрос и в экспонометрических расчетах не используют оценку освещенности в тени, создаваемую рассеянным светом атмосферы, а учитывают суммарную освещенность.

Следует отметить, что оценка величины минимальной яркости или минимального коэффициента яркости производится некоторыми авторами с поправкой на светорассеяние фотографирующей системы и в экспонометрическую формулу вводится величина фактора светорассеяния  $FF$  [3]. С учетом этого фактора равенство (1) принимает следующий вид:

$$t = \frac{4F^2}{B_{\min} FFAS} \quad (2)$$

Величина  $FF$  для типового фотоаппарата считается равной 4 [2, 3], но в графических и числовых примерах, которые дают Джонс и Кондит в одной из своих работ [3], приводятся данные для величины  $FF$  до 8. Необходимо подчеркнуть, что в указанной работе ее авторы считают возможным утверждать, что эффект светорассеяния способен увеличить в 8 раз

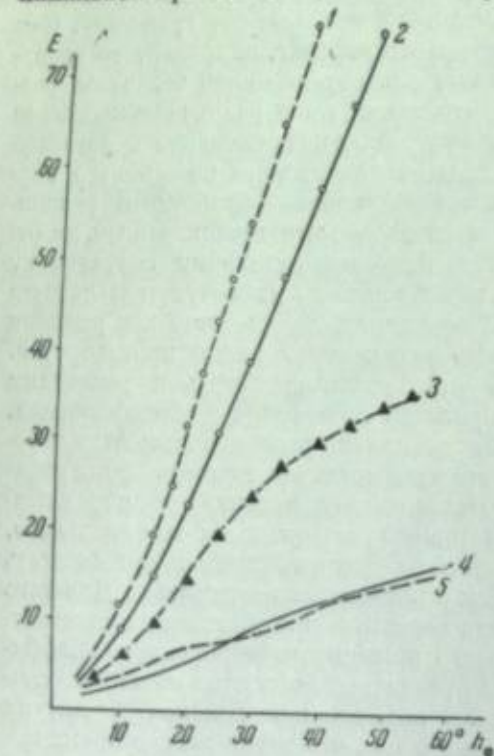


Рис. 1. Освещенность  $E$  земной поверхности в зависимости от высоты Солнца ( $h_{\odot}$ ):

1 — суммарная освещенность при высокооблачной погоде; 2 — суммарная освещенность при безоблачной погоде; 3 — освещенность в тени при высокооблачной погоде; 4 — освещенность в тени при безоблачной погоде; 5 — суммарная освещенность при пасмурной погоде.

светочувствительность, т. е. способствовать в такой степени сокращению выдержки.

Очевидно, что светорассеяние здесь может сказаться лишь как некоторое дополнительное освещение, действующее одновременно с основным. Влияние дополнительного освещения известно с 1908 г. и неоднократно исследовалось различными авторами, но никогда ему не приписывалось подобного эффекта. Весьма обстоятельное исследование дополнительного освещения было выполнено в 1930 г. Денисовым [см. 16]. Увеличение светочувствительности для нижнего участка характеристической кривой по его данным получается не более чем в 1,5—2 раза.

Все имеющиеся в этом отношении материалы не позволяют рассматривать влияние светорассеяния как положительный фактор с точки зрения увеличения светочувствительности и улучшения воспроизведения деталей. Нет никаких оснований и для того, чтобы вышеуказанным образом по формуле (2) рассчитывать выдержку, как это делают Джонс и Кондит. Если стать на такую позицию и быть логичным, то тогда вместо просветления оптики и улучшения свойств фотографирующей системы

нужно рекомендовать увеличение коэффициента светорассеяния объективов фотоаппаратов. Нелогичность подобного мероприятия очевидна. Имеющиеся данные указывают на необходимость уменьшения влияния светорассеяния, что дает возможность значительно улучшить воспроизведение деталей, в частности, в нижнем участке характеристической кривой [17].

В применении к задачам аэроэкспонометрии решение, вполне аналогичное формуле (2), нашло, однако, последователей и в отечественной литературе [14]. Как следует из этих данных, экспонометрическую формулу в этом случае можно представить следующим образом:

$$t = \frac{4F^2}{(r_{\min} + \sigma r) EAS} \quad (3)$$

где  $r_{\min}$  — минимальный коэффициент яркости, принимаемый для летнего и зимнего аэроландшафта равным 0,03;

$r$  — средний коэффициент яркости аэроландшафта, равный 0,08 и 0,60 для летнего и соответственно зимнего аэроландшафта и

$\sigma$  — коэффициент светорассеяния фотографирующей системы.

Получается, что при прочих равных условиях только за счет влияния эффекта светорассеяния зимой выдержка должна быть в 2,2 раза меньше, чем летом. Если коэффициент светорассеяния аэрофотоаппарата будет 0,27, что соответствует широкоугольному аэрофотоаппарату с объективом Руссар-1 и оттителем [16], то легко убедиться, что согласно приведенной формуле выдержка зимой может быть соответственно сокращена более чем в 5 раз. Иначе говоря, фотоаппарат с  $F = 6,3$  давал бы в этом случае такой же результат, как со светосильным объективом  $F = 2,8$ .

Для вышеописанной схемы экспонометрического расчета является существенным еще одно обстоятельство. Здесь используется постоянная величина минимального коэффициента яркости независимо от характера фотографируемых объектов. Такое решение было предложено в 1938 г. Тренкле [13], рассматривавшим вопросы аэроэкспонометрии применительно к немецкой сенситометрической системе DIN. Тогда яркость аэроландшафта становится зависящей только от его освещенности. Дальнейшее развитие этой точки зрения привело к рекомендациям измерения только освещенности земной поверхности, а не средней яркости фотографируемых объектов [14].

Вышеизложенные соображения показывают, что существующие методы решения экспонометрической задачи, в основе которых лежит оценка минимальной яркости объектов и, соответственно, нижнего участка характеристической кривой, не дают удовлетворительных результатов. Такое решение не только не удовлетворяет требованиям практиков, но и неправильно ориентирует их. Не случайно, что в настоящее время для целей аэрофотографии, где строгое решение экспонометрической задачи имеет особенно большое значение, широкое распространение получило использование методики экспонометрического расчета, основанной на оценке средней яркости фотографируемых объектов и соответственно на определении светочувствительности для среднего участка характеристической кривой, где оптическая плотность приблизительно равна единице [6, 18, 19].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочное руководство «Геодезия», т. 5, 1939, стр. 35.
2. L. Jones a. H. Condit. Journ. Opt. Soc. Am. 1941, 33, 651.
3. L. Jones a. H. Condit. Journ. Opt. Soc. Am., 1948, 38, 123.



4. С. С. Гилев. ЖТФ, 1946, 16, 159.
5. В. А. Фаас. Сб. статей по аэрофотографии № 1, НИИ аэросъемки, 1934, 75.
6. Г. А. Истомин. Сб. научно-технических статей ГУГК, вып. 15, 1947, стр. 110.
7. В. Я. Михайлов. Сб. научно-технических статей ГУГК, вып. 24, 1949.
8. В. Г. Пелль. Настоящий сборник, стр. 54.
9. Г. А. Истомин. ДАН СССР, нов. серия, 1952, 82, 897.
10. L. Jones a. C. Nelson. Journ. Opt. Soc. Am., 1942, 32, 558.
11. К. Миз. Теория фотографического процесса. ГТТИ, 1949.
12. P. Carman a. R. Sarruthers. Journ. Opt. Soc. Am., 1951, 41, 305.
13. C. Treankle. ZS. f. Instrumentenkunde, 1938, 6, 241.
14. В. И. Брустин, С. С. Гилев, В. С. Семенов и Ю. К. Юцевич. Аэрофотооборудование самолетов. ЛК ВВИА, 1948.
15. L. Jones a. H. Condit. Journ. Opt. Soc. Am., 1949, 39, 93.
16. А. Денисов. ZS. f. wis. Phot. 1930, 27, 128.
17. Г. А. Истомин. Труды ЦНИИГАиК, 1951, вып. 82, 3.
18. Г. А. Истомин и В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАиК, 1951, вып. 82, 25.
19. В. Я. Михайлов. Фотография и аэрофотография, Геодезадат, 1952.

В. М. БАХВАЛОВ и Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СЕНСИТОМЕТРИИ МНОГОСЛОЙНЫХ ЦВЕТОФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### V. КРИТЕРИЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ЦВЕТОФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

#### 1. Постановка задачи

Для того чтобы рационально использовать фотографический материал, в особенности негативный, необходимо знать его важнейший сенситометрический параметр — светочувствительность. Последняя является одним из сомножителей экспонетрической формулы, которая служит для определения правильной экспозиции при фотографических съемках и печати.

Установление целесообразного способа количественной оценки светочувствительности основывается на разумном выборе численного значения критерия светочувствительности. Под этим последним понимают, как известно, некоторую, определенным образом выбранную точку характеристической кривой, положение которой относительно оси абсцисс этой кривой (оси  $IgH$ ) численно характеризует светочувствительность.

В случае негативных материалов разумным является такой критерий, при применении которого значения светочувствительности различных негативных материалов, будучи подставлены в экспонетрическую формулу, приводят к получению таких негативных изображений одного и того же объекта фотографирования, которые дают наилучшие и наиболее сходные между собой позитивные изображения.

В случае позитивных материалов разумным является такой критерий, при применении которого значения светочувствительности различных позитивных материалов, будучи использованы для выбора экспозиции при печати, дают возможность получить с одного и того же негатива наилучшие и наиболее сходные между собой позитивные изображения.

В сенситометрии черно-белых фотографических материалов выбору и обоснованию критерия светочувствительности было уделено очень много внимания [1, 2]. В качестве критерия используется определенное значение оптической плотности почернения или градиента характеристической кривой. Вопрос не разрешен полностью до настоящего времени.

Выбор критерия светочувствительности цветных фотографических материалов усложняется, по сравнению с черно-белыми материалами, с одной стороны, наличием не одной, а трех характеристических кривых, а, с другой стороны, отсутствием установленной точки зрения на то, что является признаками хорошего цветного изображения. Насколько нам известно, до сих пор в литературе не имелось ни одной статьи по данному вопросу.



Настоящее исследование имело своей целью экспериментальными средствами наметить пути решения данной проблемы как для негативных, так и для позитивных многослойных цветофотографических материалов.

Для решения указанной задачи производилось параллельное определение практической (отвечающей условиям съемки или печати) и сенситометрической светочувствительности ряда негативных и позитивных цветных материалов и на основе сопоставления полученных значений обосновывался критерий светочувствительности.

## 2. Методика определения практической светочувствительности негативных цветных материалов

На ряде возможно более различающихся между собой негативных материалов производились съемки нескольких объектов (см. п. 3) при разных относительных отверстиях объектива камеры и при неизменной выдержке. Со всех негативов — от сильно недодержанных до заметно передержанных — производилась цветная печать на одну и ту же позитивную пленку. В полученных рядах цветных позитивов находили тот, начиная с которого (в направлении возрастающих относительных отверстий объектива) качество позитивного изображения становилось удовлетворительным. Величина, обратная квадрату относительного отверстия, отвечающего соответствующему негативу, служила мерой практической светочувствительности.

Для съемок применялась малоформатная зеркальная камера Киноэксакта с объективом Биотар ( $f = 58$  мм, относительное отверстие 1 : 2), шкала диафрагм которого была прокалибрована в эффективных относительных отверстиях. Съемки производились при следующих последовательно изменявшихся относительных отверстиях объектива: знаменатель величины относительного отверстия  $z = 2,4; 2,8; 3,4; 4,0; 4,8; 5,6; 6,7; 8,0; 9,5; 11,0$ . Таким образом, последовательные снимки различались по освещенности в  $\sqrt{2}$  раз. Выдержка при съемке в каждом ряду опытов была постоянной и составляла 0,01 сек. при ландшафтных съемках на открытом воздухе и 0,04—0,2 сек. при репродукционных съемках в помещении. Постоянство освещенности в процессе съемок контролировалось фотоэлектрическим люксметром.

Экспонированные негативные киноплёнки проявлялись в производственной проявочной машине. Полученные негативы печатались контактно на цветной киноплёнке в копировальном приборе, в котором электрическое питание источника света было стабилизировано по напряжению. В плоскости горизонтального зеркального стекла прибора была расположена серая маска, выравнивавшая различия в общей плотности расположенных друг за другом и одновременно печатавшихся цветных негативов. Подбор коррекционных светофильтров производился с точностью до 10%. Экспонированные позитивные пленки проявлялись так же, как и негативы, в производственной проявочной машине.

Полученные ряды цветных диапозитивов рассматривались на просмотрном столе с люминесцентными лампами при освещенности около 2000 лк. Оценка качества позитивов производилась одновременно 5—6 наблюдателями, которым пленки с отдельными рядами позитивов передавались в полном беспорядке; это исключало возможность влияния предвзятого мнения. Наблюдателю предлагалось указать в каждом ряду диапозитивов первый (идя от малых экспозиций при съемке к большему), на котором позитивное изображение становилось уже удовлетворительным. Среднее

значение  $z$ , установленное на основании оценок всех наблюдателей, позволяло установить величину относительной практической светочувствительности:

$$S = 100 \left( \frac{z}{z_{\text{мин}}} \right)^2.$$

## 3. Объекты фотографирования и сенситометрическое испытание применявшихся негативных цветных материалов

Объектами цветного фотографирования являлись: в помещении — 1) физическая географическая карта, выполненная яркими красками, и 2) цветная полиграфическая репродукция картины — портрета; на открытом воздухе — 3) серая шкала тонов, состоящая из ряда накрасок, 4) кирпичное здание, окруженное зелеными деревьями, 5) здание со светложелтой штукатуркой, расположенное в саду, 6) набережная Невы в районе Университета и 7) вид части города с возвышенной точки с водной поверхностью на переднем плане.

Все съемки на открытом воздухе производились в безоблачные дни около полудня. Съемки в помещении производились при свете ламп накаливания.

Для съемок подбирались образцы цветных негативных киноплёнок, возможно более отличающиеся друг от друга по сенситометрическим свойствам. Число образцов, на которых снимался один объект, составляло от 4 до 10.

Сенситометрическое испытание цветных негативных киноплёнок основывалось на экспонировании их в стандартном сенситометре по ГОСТ 2817-50 [2, 3], приспособленном для испытаний цветных материалов путем: а) установки взамен лампы с конической спиралью (сила света около 100 свечей) лампы с плоской прямоугольной спиралью (сила света около 350 свечей), обладающей той же цветовой температурой 2850° К, что и прежняя лампа, и б) замены двухкомпонентного светофильтра искусственного солнечного света по ГОСТ 2817-50 аналогичным трехкомпонентным светофильтром, много точнее воспроизводящим средний солнечный свет [4]. Пленки проявлялись в проявочной машине одновременно с соответствующими рядами негативов и измерялись на микроспектроденситометре в трех избранных длинах волны, откуда разработанным ранее методом [5] определялись относительные поверхностные концентрации трех красителей  $c_{\text{к}}, c_{\text{с}}$  и  $c_{\text{г}}$  в цветных полях. Наконец, строились характеристические кривые  $c_{\text{к}}, \lg H$ ,  $c_{\text{с}}, \lg H$  и  $c_{\text{г}}, \lg H$ .

Кроме того, для некоторых образцов плёнок производилось несколько иное сенситометрическое испытание. В качестве сенситограмм служили негативы освещавшейся естественным дневным светом серой шкалы тонов (объект № 3). На этой последней при помощи рефлексометра были измерены коэффициенты отражения, по которым устанавливались относительные значения количества освещения  $H$ . Съемки серой шкалы производились одновременно со съемками объекта № 4.

## 4. Сопоставление сенситометрической и практической светочувствительности негативных цветных материалов

Как видно из рис. 1, приведенного в качестве примера, форма и взаимное расположение характеристических кривых, установленных путем экспонирования в сенситометре при искусственном солнечном свете, практически почти такие же, как и у характеристических кривых, по-



лученных в результате съемки камерой серой шкалы тонов (объект № 3), освещавшейся естественным дневным светом. Этот результат, в равной степени относящийся к пяти материалам, позволил нам в дальнейшем уверенно пользоваться сенситометрическими данными при сопоставлении их с результатами практических съемок.

В случае объектов № 1—4 ряды негативов проявлялись в течение одного, нормального для негативного проявления времени — 6 мин. В слу-

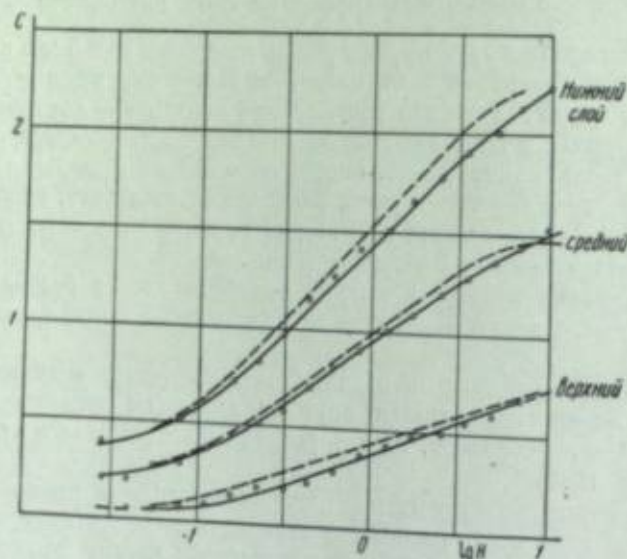


Рис. 1. Характеристические кривые одной из исследованных негативных цветных пленок, полученные путем экспонирования в сенситометре (сплошные кривые) и путем практических съемок серой шкалы (пунктирные):

Слой	Сенситометрическая $\gamma$	Практическая $\gamma$
Верхний	0,37	0,31
Средний	0,64	0,66
Нижний	0,88	0,92

чае объектов № 5—7 получали два параллельных ряда негативов — при времени проявления 6 мин. и при времени проявления  $9\frac{1}{2}$  мин.

Не имея возможности привести весь экспериментальный материал, ограничимся лишь табл. 1 и 2, в которых в качестве примера приводятся данные о сравнительной практической светочувствительности девяти пленок, на которых снимался объект № 2, при проявлении в течение 6 мин. и, соответственно, о практической светочувствительности семи других пленок, на которых снимался объект № 5, при проявлении в течение 6 и  $9\frac{1}{2}$  мин.

Следует отметить, что у всех наблюдателей оценка первого удовлетворительного позитива не зависела от некоторых колебаний цветности, имевших место в результате использования разных коррекционных светофильтров.

Для сопоставления негативных пленок по практической и сенситометрической (пока еще неизвестной) светочувствительности мы прибегли

Таблица 1

Сравнение относительной практической светочувствительности девяти негативных цветных пленок при времени проявления 6 мин.

Объект № 2. Выдержка при съемке  $\frac{1}{25}$  сек., кроме пленки № 9, где выдержка  $\frac{1}{10}$  сек.

№ пленки	Применявшиеся при печати комбинации коррекционных светофильтров	Относительное отверстие объектива, отвечающее первому удовлетворит. позитиву, $z$	Относительная практическая светочувствительность	
			$S$	$\lg S$
1	110-110-00 100-90-00	4,7	70	1,85
2	120-120-00 120-150-00	4,4	60	1,78
3	70-70-00 70-60-00	4,1	55	1,74
4	120-120-00 110-100-00	5,2	85	1,93
5	70-70-00 60-50-00	5,6	100	2,00
6	80-80-00 70-60-00	5,6	100	2,00
7	70-70-00 70-80-00 60-80-00	4,8	75	1,88
8	00-50-30 00-20-20 00-20-30	3,7	45	1,65
9	00-30-40 00-20-30 00-40-20	3,4	15	1,17

к следующему приему. На единый сенситометрический бланк наносились характеристические кривые одного и того же элементарного слоя всех многослойных пленок, на которых снимался данный объект. При этом характеристические кривые разных пленок были искусственно смещены одна относительно другой а) вдоль оси абсцисс соответственно различию в их практической светочувствительности, т. е. на логарифм отношения светочувствительности каждой данной пленки к светочувствительности пленки, наиболее чувствительной в данной группе, и б) вдоль оси ординат соответственно различию их вуали.



Таблица 2

Сравнение относительной практической светочувствительности семи цветных пленок при двух временах проявления

Объект № 5. Видимый при свете  $\lambda_{\text{изл}} = 501$ .

№ пленки	Время проявления, мин.	Проявитель при десятикратном увеличении контраста светофильтра	Относительная скорость объектива, отмеченная первым уравниванием	Относительная практическая светочувствительность	
				$S$	$lg F$
10	16	00-70-30	8,1	80	1,78
	19½	00-80-30	9,9	85	1,93
11	16	00-70-30	8,3	80	1,78
	19½	00-80-30	10,6	100	2,00
12	16	00-80-40	7,8	70	1,74
	19½	00-80-40	9,0	70	1,85
13	16	00-80-40	8,1	80	1,78
	19½	00-80-30	9,1	85	1,90
14	16	00-80-40	8,7	80	1,84
	19½	00-80-30	9,6	85	1,93
15	16	00-70-20	9,3	85	1,88
	19½	00-70-20	9,6	85	1,93
16	16	00-80-50	8,7	80	1,84
	19½	00-80-60	7,0	65	1,65

Результаты такого рода сопоставления представлены на рис. 2-4 для объекта № 2 при одном времени проявления и для объекта № 5 при двух временах проявления. За недостатком места мы не приводим остальные результаты, сходные с данными.

Оказывается, что для всех групп негативных пленок (т. е. для всех объектов) ближе всего одна к другой располагаются характеристические кривые среднего (зеленочувствительного) слоя. В средней (прямолинейной) части характеристические кривые этого слоя расходятся между собой не более чем на 0,2-0,4 в единицах оси абсцисс ( $lg H$ ). Характеристические кривые верхнего (синечувствительного) и нижнего (красночувствительного) слоев расходятся между собой значительно сильнее.

Таким образом, мы приходим к заключению, что светочувствительность среднего слоя негативной пленки определяется в основном светочувствительностью этого элементарного слоя, в котором образуется изображение. Это объясняется тем, что при визуальной оценке качества позитивных изображений особое значение имеют их яркость и контрастность.

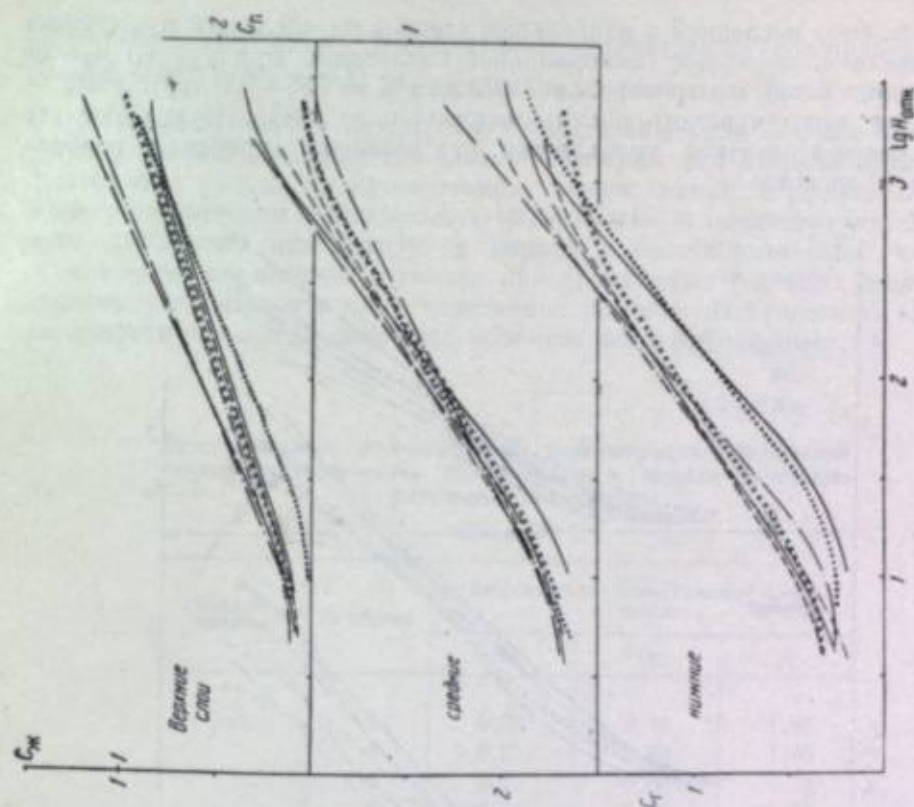


Рис. 3. Сопоставление характеристических кривых ряда негативных цветных пленок; характеристические кривые смещены вдоль оси абсцисс соответственно различию практической светочувствительности, определенной путем съемки объекта № 5 при  $t_{\text{пр}} = 6$  мин.

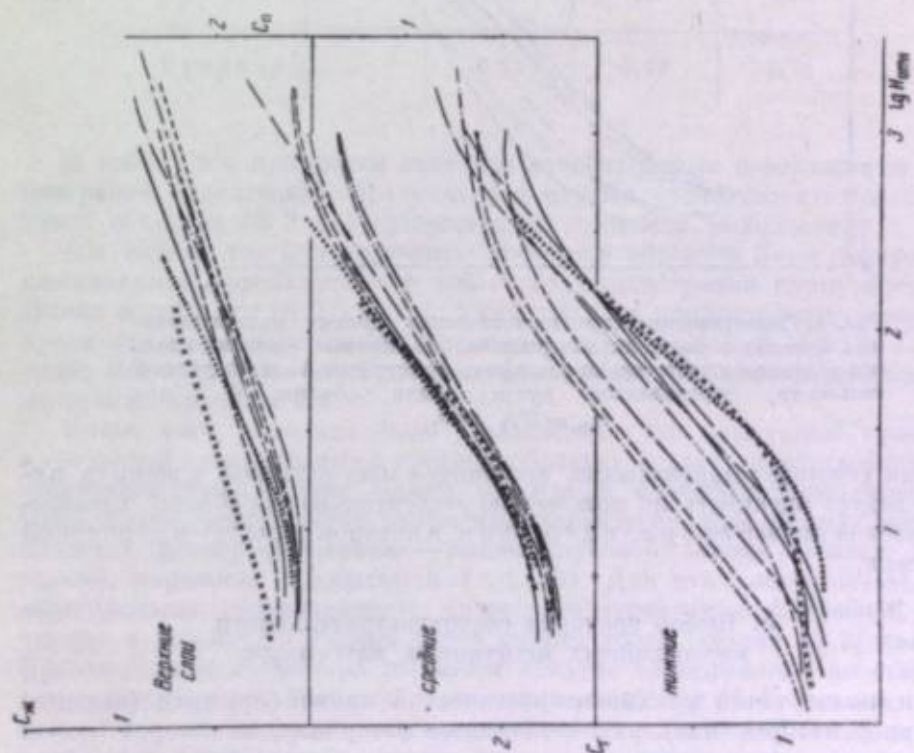


Рис. 2. Сопоставление характеристических кривых ряда негативных цветных пленок; характеристические кривые смещены вдоль оси абсцисс соответственно различию практической светочувствительности, определенной путем съемки объекта № 2.



контраст. Этот последний в наибольшей степени определяется пурпурным изображением, поскольку максимальное поглощение пурпурного красителя лежит в той же спектральной области ( $\lambda = 530-560$  мкм), в которой выше всего чувствительность человеческого глаза. Пурпурное же изображение в позитиве управляется, как известно, пурпурным изображением в негативе.

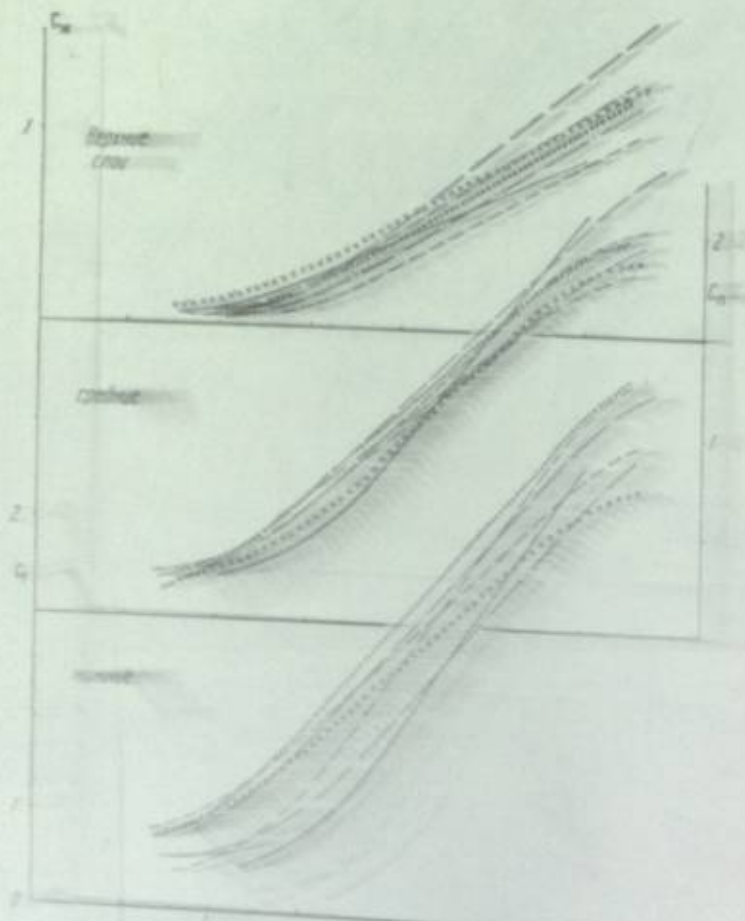


Рис. 4. Связь между относительными концентрациями красителей, образующих элементы изображения в первых удовлетворительных негативах объектов № 2 и 4.

выбраны разные значения поверхностной концентрации (т. е. ординаты характеристической кривой) или градиента характеристической кривой  $\frac{dc}{d \lg H}$ . В настоящее время еще трудно основываться на втором — более совершенном в принципе, но более сложном — критерии. Мы избрали путь, более отвечающий современному состоянию наших знаний, и решили принять в качестве критерия относительную поверхностную концентрацию пурпурного красителя, отвечающую в первом удовлетворительном негативе (т. е. в наименее плотном негативе, при нормальных условиях печати уже дающем удовлетворительное позитивное цветное изображение) средним по яркости элементам типичных объектов фотографирования.

Таблица 3

Относительные поверхностные концентрации красителей, образующих элементы изображения в первых удовлетворительных негативах

Объект № 2

Элемент объекта	№ пленки	Относительная поверхностная концентрация		
		$C_{\text{ж}}$	$C_{\text{п}}$	$C_{\text{г}}$
Лицо	1	0,06	0,76	1,92
	3	0,05	0,68	1,68
	5	0,15	0,80	1,71
	6	0,15	0,89	1,73
	8	0,19	0,82	1,52
Среднее	—	0,12	0,79	1,70

В табл. 3 и 4 приведены значения относительных поверхностных концентраций красителей, образующих в первых удовлетворительных негативах объектов № 2 и 4 существенные элементы изображения.

Мы видим, что для типичных элементов объектов фотографирования минимальные используемые в негативах концентрации пурпурного красителя составляют от 0,5 до 1,1. Учитывая, что концентрация пурпурного красителя в вуали негативных пленок составляла в большинстве случаев около 0,2, негативное изображение фактически образуют в среднем концентрации порядка 0,6.

Кроме того, отдельно было установлено, что пурпурный краситель в указанной концентрации в среднем образует первое удовлетворительное негативное изображение серого объекта с коэффициентом отражения 10%. Такой коэффициент отражения характерен для многих типичных объектов фотографирования — летней луговой зелени, зелени лесов, зданий, дорожных покрытий и т. д. [6]. Для этих определений были использованы упоминавшиеся выше характеристические кривые, полученные в результате съемки серой шкалы тонов (объект № 3) камерой. Производя эти съемки на открытом воздухе одновременно со съемками окруженного деревьями кирпичного здания (объект № 4) и находя в рядах негативов последнего первые удовлетворительные негативы, мы могли установить минимальные экспозиции, необходимые для правильного



Таблица 4

Относительные поверхностные концентрации красителей, образующих элементы изображения в первых удовлетворительных негативах

Объект № 4

Элемент объекта	№ пленки	Относительная поверхностная концентрация		
		$c_{\text{ж}}$	$c_{\text{к}}$	$c_{\text{г}}$
Небо . . . . .	17	0,59	1,10	1,75
	18	0,62	1,10	1,80
	19	0,62	0,94	1,70
	20	0,80	0,84	2,10
	21	0,81	1,12	1,58
Среднее . . . . .	—	0,69	1,02	1,80
Зелень . . . . .	17	0,32	0,95	1,42
	18	0,32	0,90	1,38
	19	0,24	0,78	1,38
	20	0,50	0,95	1,52
	21	0,40	0,93	1,25
Среднее . . . . .	—	0,36	0,90	1,40
Кирпичная стена . . . . .	17	0,36	0,60	1,02
	18	0,29	0,50	0,75
	19	0,40	0,52	0,86
	20	0,68	0,53	1,44
	21	0,54	0,74	1,06
Среднее . . . . .	—	0,45	0,58	1,02
Среднее для 3 элементов объекта . . . . .	—	0,50	0,83	1,40

воспроизведения серых полей с коэффициентом отражения 10% ( $D_r=1,0$ ). По характеристическим кривым было установлено, что для всех исследованных материалов соответствующая концентрация пурпурного красителя (сверх вуали) заключена в пределах 0,55—0,75.

Таким образом, определение числа светочувствительности многослойных негативных пленок может быть произведено по формуле

$$S = \frac{k}{H_{c_{\text{ж}}=0,5+c_{\text{к}}^{\text{н}}}}$$

где  $c_{\text{ж}}^{\text{н}}$  — концентрация пурпурного красителя.

Определение светочувствительности негативной цветной пленки в целом по характеристической кривой среднего слоя (определяющего яркий контраст негативного изображения) предполагает, очевидно, что характеристические кривые остальных двух слоев в отношении их положения относительно оси абсцисс и по форме достаточно согласованы с основной характеристической кривой — кривой пурпурного слоя.

#### 6. Методика определения практической светочувствительности позитивных цветных материалов

На ряде возможно более различающихся между собой позитивных кинопленок производилась цветная печать с одного заведомо хорошего цветного негатива объекта № 4. Печать велась в два приема. Сначала подбирались такая комбинация коррекционных светофильтров, при которой на данной пленке получалось вполне удовлетворительное как по общей плотности, так и по цвету позитивное изображение. Затем при данной комбинации светофильтров производилась печать при разных выдержках, образывавших примерный ряд геометрической прогрессии с знаменателем  $\sqrt{2}$ : 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 23, 32, 45 и 65 сек.

Проявленные в проявочной машине в течение 11 минут ряды позитивов рассматривались так же, как это описано в п. 2, несколькими наблюдателями для нахождения первого уже удовлетворительного (идя от малых экспозиций при печати к большим) позитива.

Одновременно с цветной печатью на том же копирующем приборе через сенситометрический ступенчатый клин экспонировались сенситограммы испытуемых позитивных пленок. При этом световой пучок в одном случае был не экранирован, а во втором случае был экранирован той комбинацией коррекционных светофильтров, которая была принята при печати позитивов в качестве оптимальной. Характеристические кривые позитивных пленок выражались так же, как и в случае негативных пленок, в координатах  $c, \lg H$ .

Для описанных опытов применялось пять цветных позитивных пленок, сильно различавшихся между собой по сенситометрическим свойствам.

#### 7. Сопоставление сенситометрической и практической светочувствительности позитивных цветных материалов

На рис. 5 в качестве примера приведены два семейства характеристических кривых одной из исследовавшихся позитивных пленок — без коррекционных светофильтров и с желто-пурпурной комбинацией последних 90-100-00. Сравнение кривых показывает, что взаимное их расположение сильно изменяется светофильтрами, причем, поскольку голубые светофильтры не применяются, это смещение для нижнего слоя кривой вдоль оси абсцисс оказывается наименьшим.

В табл. 5 приведены данные о сравнительной практической светочувствительности всех пяти испытывавшихся позитивных пленок.

Мы видим, что практическая светочувствительность исследовавшихся позитивных пленок различается более чем в 8 раз. Это вызвано двумя причинами: различием пленок по их собственной общей светочувствительности и различием в сбалансированности их элементарных слоев по светочувствительности, что делает необходимым применять разные коррекционные светофильтры при печати на разных пленках. Эти светофильтры



сдвигают характеристические кривые соответствующих слоев в сторону больших значений  $\lg H$ .

Для сопоставления практической и сенситометрической светочувствительности позитивных пленок мы поступили так же, как и по отношению к негативным пленкам (см. п. 4). На один и тот же сенситометрический бланк наносились характеристические кривые одного элементарного слоя всех пленок, причем кривые разных пленок были сдвинуты вдоль оси абсцисс одна относительно другой соответственно тому, насколько различалась их практическая светочувствительность.

Результаты сопоставления представлены на рис. 6 и 7. В первом случае сопоставлены семейства характеристических кривых в случае экспонирования пленок белым светом без светофильтров, а во втором случае приведены соответствующие кривые, полученные при экспонировании за коррекционными светофильтрами.

Оказывается, что во втором случае (рис. 7) характеристические кривые каждого из слоев, как и следовало ожидать, для всех пленок достаточно близки одна к другой (частично переплетаясь). В первом же случае

(рис. 6) ближе всего одна к другой располагаются кривые нижних слоев, которые во всех имевшихся в нашем распоряжении пленках были наименее чувствительными в данных условиях печати (при данном источнике света).

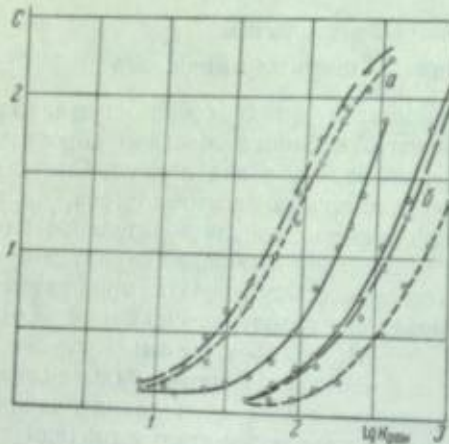


Рис. 5. Характеристические кривые одной из исследованных позитивных цветных пленок, полученные при экспонировании: а — без коррекционных светофильтров и б — с коррекционными светофильтрами 90-100-00. — верхний слой; — средний слой; — нижний слой.

Таблица 5  
Сравнение относительной практической светочувствительности пяти позитивных цветных пленок

№ пленки	Применявшиеся при печати комбинации коррекционных светофильтров	Выдержка, отвечающая первому удовлетворительному результату, сек.	Относительная практическая светочувствительность	
			S	lg S
1	90-100-00	38	15	1,18
2	90-90-00	38	15	1,18
3	30-80-00	23	25	1,40
4	60-100-00	45	12	1,08
5	20-40-00	6	100	2,00

Таким образом, можно сделать вывод, что светочувствительность многослойной позитивной пленки определяется светочувствительностью наименее чувствительного из трех слоев элементарного слоя, т. е. того слоя, по отношению к которому применяются коррекционные светофильтры обладают наименьшей плотностью.

Следовательно, светочувствительность позитивной многослойной пленки в целом целесообразно оценивать по положению относительно оси абсцисс характеристической кривой наименее чувствитель-

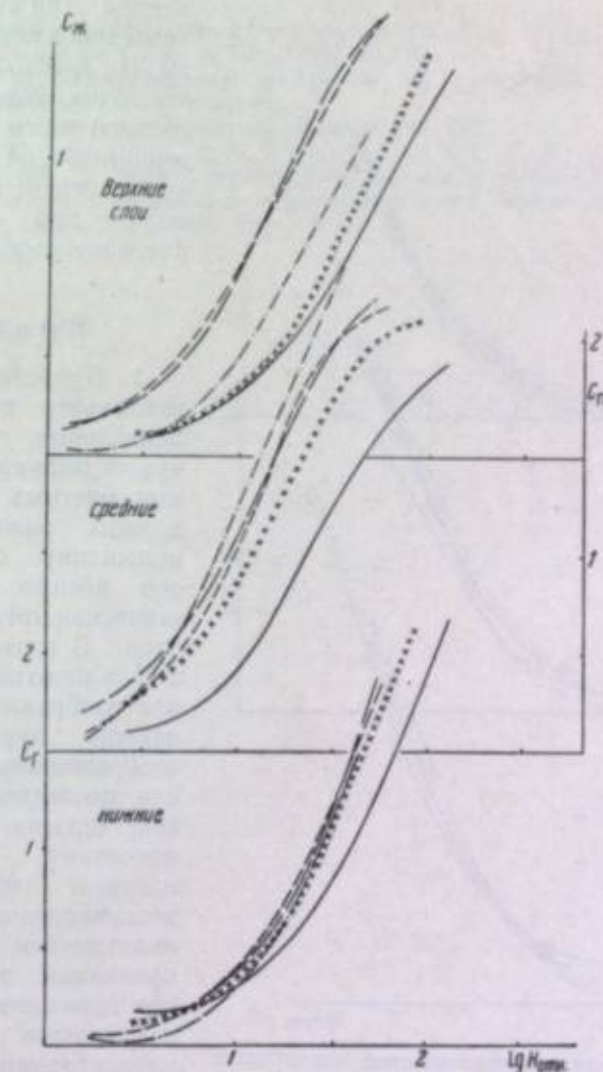


Рис. 6. Сопоставление характеристических кривых ряда позитивных пленок; характеристические кривые смещены вдоль оси абсцисс соответственно различию их практической светочувствительности. Экспонирование — неэкранированным белым светом.

ного слоя. При этом должно быть, однако, соблюдено одно существенное условие: спектральный состав сенситометрического источника света должен достаточно строго совпадать со спектральным составом света копируемого устройства. Очевидно, что такое условие накладывает требования и на применяемый сенситометр, и на самые копирующие аппараты, цветовая температура ламп которых должна быть контролируемой и по возможности единой для всех приборов такого рода.



Мы не имеем пока материала для выбора определенной точки на упомянутой выше характеристической кривой, которую можно было бы наиболее обоснованно рекомендовать в качестве критерия светочувствительности позитивных цветных пленок. Для этого необходимы дополнительные опыты. Но можно думать, что эта точка будет лежать в средней части той характеристической кривой, которая играет наибольшую роль при построении цветного изображения.

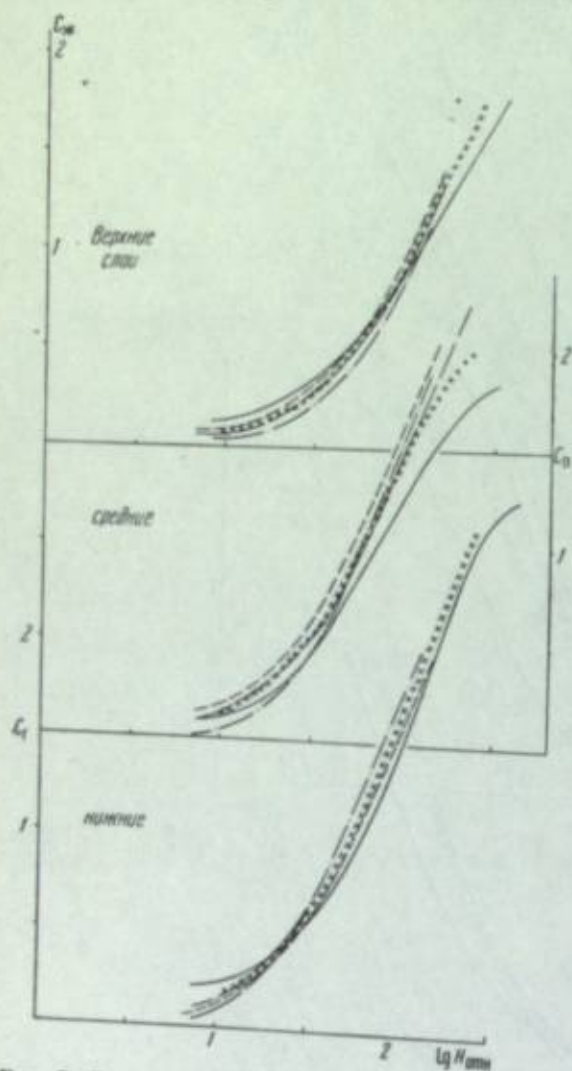


Рис. 7. Составление характеристических кривых ряда позитивных пленок; характеристические кривые смещены вдоль оси абсцисс соответственно различию их практической светочувствительности. Экспонирование — белым светом, экранированным коррекционными светофильтрами.

критерий светочувствительности негативных

$$c_n = 0,6 + c_n^s.$$

3. Проведено предварительное исследование, показавшее, что светочувствительность позитивных цветных материалов на прозрачной подложке целесообразно оценивать по положению относительно оси абсцисс характеристической кривой наименее чувствительного слоя. Это отличие условий испытания позитивных материалов по сравнению с негативными

позитивных цветных пленок. Для этого необходимы дополнительные опыты. Но можно думать, что эта точка будет лежать в средней части той характеристической кривой, которая играет наибольшую роль при построении цветного изображения.

### Выводы

1. Проведено экспериментальное исследование, показавшее, что светочувствительность негативных цветных материалов должна оцениваться по положению относительно оси абсцисс характеристической кривой среднего слоя. В этом слое образуется негативное пурпурное изображение, управляющее пурпурным же изображением в позитиве. Это последнее в наибольшей степени определяет яркий визуальный контраст многоцветного позитивного изображения, являющийся основным признаком, по которому, как показывает опыт, устанавливается достижение удовлетворительного качества цветных позитивов.

2. На основе проведенного исследования предложен определенный критерий светочувствительности позитивных цветных пленок:

объясняется в основном тем, что позитивный цветной процесс требует применения коррекционных светофильтров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз. Теория фотографического процесса. Гл. XIX. ГТТИ, 14 л. 1949.
2. Ю. Н. Гороховский. ЖТФ, 1946, 16, 50.
3. ГОСТ 2817-50. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
4. Ю. Н. Гороховский. Настоящий сборник, стр. 296.
5. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха и Т. М. Левенберг. ДАН СССР, 1951, 79, 73; Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 85.
6. Е. Л. Кринов. Спектральная отражательная способность природных образований. Изд. АН СССР, 1947, стр. 96.



В. И. ШЕБЕРСТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОШЕНИЙ МЕЖДУ ВЕЛИЧИНАМИ  
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И КОНТРАСТНОСТИ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

С изменением продолжительности проявления изменяются величины как светочувствительности, так и контрастности фотографических слоев. Поскольку проявление ведут обычно до заданного значения коэффициента контрастности, представляет практический интерес проследить изменения светочувствительности с изменением контрастности, т. е. исследовать вид функциональных зависимостей:

$$S = f(g), \tag{1}$$

$$S = f_1(\gamma). \tag{2}$$

Характер этих зависимостей связан с выбором критерия светочувствительности  $S$ . Мы рассмотрим указанные зависимости при трех критериях светочувствительности: 1) точка инерции  $i$ , 2) плотность 0,85 над плотностью вуали и 3) плотность 0,2 над плотностью вуали.

Может возникнуть сомнение в целесообразности рассмотрения зависимостей для первого случая (светочувствительность  $S_i$ , определенная при точке инерции), поскольку в настоящее время принято в качестве стандарта (ГОСТ 2817-50) определение светочувствительности при других критериях. Однако, как будет видно из последующего изложения, один из критериев светочувствительности, принятых в системе ГОСТ 2817-50, а именно критерий  $0,85 + D_0$ , находится в очень близком отношении к критерию  $i$ . Помимо этого, рассмотрение зависимости  $S_i = f(\gamma)$  представляет интерес потому, что и в настоящее время в некоторых работах определение светочувствительности производят по точке инерции. Не надо забывать, наконец, что большинство прежних исследований в области научной фотографии было выполнено при использовании указанного способа выражения светочувствительности ( $S_i$ ) и, притом, в некоторых случаях без соблюдения основных условий, без которых этот способ не может дать разумных результатов, что приводило, повидимому, к ложным выводам.

Рассмотрим прежде всего отношения между величинами  $S_i$  и  $S_d$ , где под  $S_d$  понимается светочувствительность, определенная при оптической плотности  $d$  над плотностью вуали, причем плотность  $d$  лежит на прямолинейном участке характеристической кривой. Предлагаемый вывод справедлив для любой величины  $d$ , в том числе для 0,85 над вуалью, если только соответствующая точка лежит на прямолинейном участке характеристической кривой.

Обратимся к рис. 1, где представлен прямолинейный участок характеристической кривой и его продолжение, пересекающееся с осью логарифмов количеств освещения; характеристическая кривая построена без вычитания плотностей вуали. Из построения видно, что

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d + D_0}{\lg H_d - \lg H_{i(e)}} = \frac{d}{\lg H_d - \lg H} = \frac{D_0}{\lg H_i - \lg H_{i(e)}}, \tag{3}$$

откуда после преобразований:

$$S_d = S_{i(e)} \cdot 10^{-\frac{d+D_0}{\gamma}}, \tag{4}$$

$$S_d = S_i \cdot 10^{-\frac{d}{\gamma}}, \tag{5}$$

$$S_i = S_{i(e)} \cdot 10^{-\frac{D_0}{\gamma}}. \tag{6}$$

Как видно из приведенных уравнений, между величинами  $S_d$  и  $S_i$  существует простая и непосредственная связь. Последнее из приведенных уравнений (6) дает отношения между

величинами светочувствительности, определенными при точке инерции, причем в одном случае при построении характеристической кривой без вычитания плотностей вуали ( $S_{i(e)}$ ) и в другом случае — с вычитанием плотностей вуали ( $S_i$ ). Понятно, что разница этих величин тем больше, чем больше оптическая плотность вуали  $D_0$  и чем меньше коэффициент контрастности  $\gamma$ . Коэффициентом перехода служат величины  $10^{D_0/\gamma}$ . В табл. 1 даны величины этих переходных коэффициентов для некоторых значений  $D_0$  и  $\gamma$ .

Использование этих переходных коэффициентов можно иллюстрировать конкретным примером. Допустим, что экспериментально найдено:  $S_{i(e)} = 2000$ , причем построение производилось при  $\gamma = 0,5$  и  $D_0 = 0,3$ . В этом случае, как видно из таблицы,  $10^{D_0/\gamma} = 4$ ; следовательно,  $S_i = 500$ .

Надо иметь в виду, что в том случае, когда мы имеем ломаную характеристическую кривую, т. е. кривую, обладающую двумя прямолинейными участками (рис. 2), разумное определение при точке инерции светочувствительности, относящейся ко второму прямолинейному участку, может быть произведено только при условии, что плотность, соответствующую началу второго прямолинейного участка ( $D_n$ , см. рис. 2), принимаем за плотность вуали ( $D_0$ ) для этой части кривой и делаем соответствующую поправку при помощи переходных коэффициентов табл. 1. Пренебрежение этим указанием может привести к весьма значительным погрешностям и неверным выводам.

Из изложенного понятно, что определение светочувствительности без поправки на вуаль не может дать разумных, т. е. сопоставимых, результатов. Легко показать, однако, что даже при условии указанной поправки на вуаль результаты не могут быть разумными, если сравнение величин  $S_i$

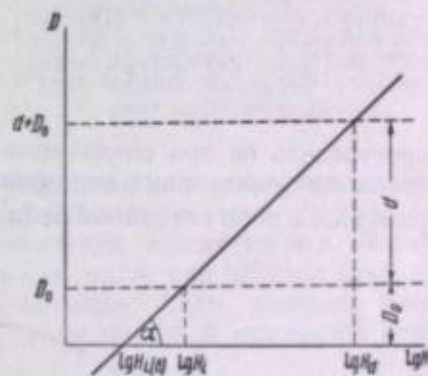


Рис. 1. Отношения между величинами  $S_i$  и  $S_d$ .



Таблица 1

Величины  $10^{D_0/\gamma}$  для некоторых значений  $D_0$  и  $\gamma$ 

$\gamma \backslash D_0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5
0,1	10	100	1000	$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$	$10^{12}$	$10^{14}$
0,2	3,2	10	32	100	316	1000	3160	$10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^{7,4}$
0,3	2,2	4,6	10	21,5	46	100	216	463	1000	$2,2 \cdot 10^3$	$10^4$	$10^5$
0,4	1,8	3,2	5,6	10	17,8	32	56	100	177	316	1000	5620
0,5	1,6	2,5	4	6,3	10	16	2,5	40	63	100	251	1000
0,6	1,5	2,2	3,2	4,6	6,8	10	15	22	32	46	100	316
0,7	1,4	1,9	2,7	3,7	5	7	10	14	19	27	51	139
0,8	1,3	1,8	2,4	3,2	4,2	5,6	7,5	10	13	17,8	32	75
0,9	1,3	1,7	2,2	2,8	3,6	4,6	6,0	7,7	10	13	17	46
1,0	1,3	1,6	2	2,5	3,2	4	5,0	6,3	8	10	16	32
1,5	1,2	1,4	1,6	1,8	2,1	2,5	2,9	3,4	4	4,6	6,3	10
2,0	1,1	1,3	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,5	2,8	3,2	4	5,6
2,5	1,1	1,2	1,3	1,4	1,6	1,7	1,9	2,1	2,3	2,5	3	4
3,0	1,08	1,2	1,3	1,35	1,5	1,6	1,7	1,8	2	2,2	2,5	3,2

производить не при одинаковых значениях  $\gamma$ . На рис. 3 приведен пример, когда при одинаковых величинах  $S_d$  испытанные эмульсии значительно различаются по величинам  $S_i$  (в соответствии с уравнением  $S_i = S_d \cdot 10^{d/\gamma}$ ).

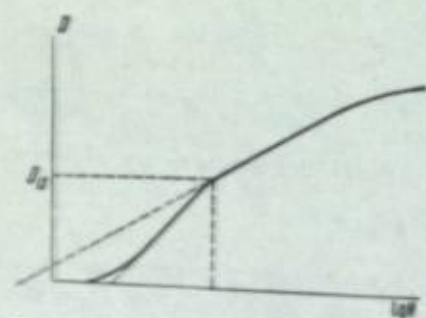


Рис. 2. Определение светочувствительности при точке инверсии в случае характеристической кривой с двумя прямолинейными участками.

Продолжения прямолинейных участков характеристических кривых для двух продолжительностей проявления пересекутся в некоторой точке, если только величина  $\gamma$  для этих двух продолжительностей проявления не равны. Точка пересечения может лежать на оси абсцисс, либо выше или ниже ее (на рис. 4 она лежит ниже оси абсцисс). Из построения рис. 4 вытекает:

$$S_d = a \cdot 10^{-\frac{d+\Delta}{\gamma}}, \quad (7)$$

$$S_i = a \cdot 10^{-\frac{\Delta}{\gamma}}. \quad (8)$$

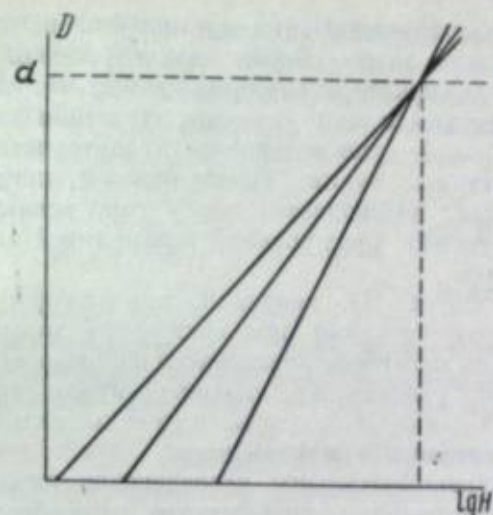


Рис. 3. Характеристические кривые фотографических слоев, обладающих различными величинами светочувствительности  $S_i$  и одинаковым значением  $S_d$ .

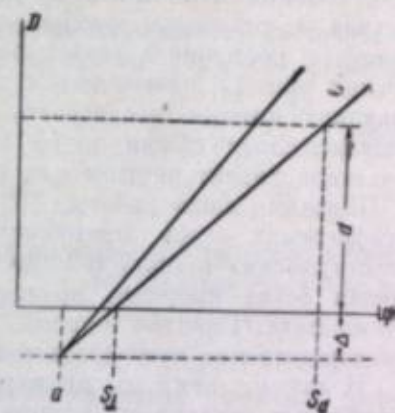


Рис. 4. Пересечение продолжений прямолинейных участков характеристических кривых ниже оси абсцисс при двух продолжительностях проявления (характеристические кривые построены с вычитанием плотностей вуали).

Приведенные формулы, очевидно, справедливы для любого положения точки пересечения продолжений прямолинейных участков двух характеристических кривых. Если точка пересечения лежит на оси абсцисс, то  $\Delta = 0$ . Если точка пересечения лежит ниже оси абсцисс (рис. 4), то величина  $\Delta$  имеет положительное значение. Если, наконец, точка пересечения лежит выше оси абсцисс, то величина  $\Delta$  принимает отрицательное значение.

Аналогичным образом легко показать, что при построении характеристических кривых без вычитания плотности вуали для каждой пары продолжительностей проявления будут справедливы следующие зависимости:

$$S_d = a_1 10^{-\frac{d+D_0+\Delta}{\gamma}}, \quad (9)$$

$$S_i = a_1 10^{-\frac{\Delta+D_0}{\gamma}}, \quad (10)$$

$$S_{i(c)} = a_1 10^{-\frac{\Delta}{\gamma}}. \quad (11)$$

Очевидно, в общем виде можно написать:

$$S_d = a \cdot 10^{-b/\gamma}, \quad (12)$$

$$S_i = a \cdot 10^{-c/\gamma}, \quad (13)$$

причем

$$b - c = d. \quad (14)$$

Приведенные формулы справедливы для любой пары продолжительностей проявления. Понятно, что формулы будут справедливы для боль-



шего или меньшего интервала продолжительностей проявления в том случае, если в этом интервале имеет место общая точка пересечений продолжений прямолинейных участков характеристических кривых. В этом случае, в указанном интервале величины  $a$  и  $\Delta$  остаются постоянными; остается постоянной также величина  $b$ , если построение характеристических кривых произведено с вычитанием вуали. Таким образом, представляет интерес исследовать вопрос, наблюдается ли у современных кинофотослоев общая точка пересечения продолжений прямолинейных участков характеристических кривых.

Прежние наши работы, 1931—1932 гг. [1], показали, что для фотографических слоев, применявшихся в то время, при построении характеристических кривых без вычитания плотности вуали часто наблюдалась общая точка инерции, правда, при условии, что плотность вуали ( $D_0$ ) очень мала. Понятно, однако, что выводы, полученные в те годы, нельзя непосредственно приложить к современным кинофотослоям.

В связи с этим мы провели экспериментальное исследование на современных негативных пленках отечественного производства разнообразного ассортимента.

Уже в начале исследования мы убедились, что при построении характеристических кривых без вычитания плотности вуали общей точки пересечения наблюдать не удастся. Поэтому в дальнейшем все построения характеристических кривых производились с вычитанием плотностей вуали.

Одной из ответственных стадий экспериментального исследования являлось построение характеристических кривых. Для того чтобы избежать возможной ошибки, связанной с психологическим фактором (непроизвольное стремление свести продолжения прямолинейных участков в одну точку), мы поступали следующим образом. Вначале строились характеристические кривые без вычитания плотностей вуали и по ним определялись величины  $\gamma$  и  $S_d$ . После этого на новом бланке наносились плотности с вычитанием плотностей вуали и по этим точкам проводилась прямая линия, наклон которой над осью абсцисс определялся величиной  $\gamma$ , найденной при первом построении. При указанных условиях, в большинстве исследованных нами случаев, наблюдалась общая точка пересечения продолжений прямолинейных участков. Указанное пересечение зачастую представляло не геометрическую точку, а большую или меньшую площадь. Мы принимали, что имеет место общая точка пересечения в тех случаях, когда величины светочувствительности, соответствующие точкам, лежащим в пределах указанного геометрического места, различались не больше чем на 10%.

Как уже указано, в большинстве исследованных случаев наблюдалась общая точка пересечения продолжений прямолинейных участков. Однако во всех наблюдавшихся случаях эта точка лежала не на оси абсцисс, а ниже ее (величина  $\Delta$  в вышеприведенных формулах, следовательно, имела положительное значение). Общая точка пересечения наблюдалась обычно в течение относительно большого интервала продолжительностей проявления, например, от 1 до 8, или от 2 до 16 мин. проявления и т. п. При более продолжительном проявлении, однако, зачастую прямые не проходили через общую точку пересечения. Это наблюдалось при больших плотностях вуали (порядка 0,8—1,0). При указанных больших плотностях вуали наблюдались также некоторые аномальные явления, как, например, снижение плотностей изображения с увеличением продолжительности проявления (при условии равномерного вычитания плотностей вуали из экспериментально определяемых плотностей). Эти аномальные

явления были вызваны, по видимому, тем, что равномерное вычитание плотностей вуали из экспериментальных величин является правомерным только при не слишком больших значениях  $D_0$ .

Итак, в большинстве исследованных случаев зависимость светочувствительности  $S_d$  и  $S_i$  от коэффициента контрастности  $\gamma$  хорошо выражалась формулами:

$$S_d = a \cdot 10^{-b/\gamma}, \quad (12)$$

$$S_i = a \cdot 10^{-\Delta/\gamma}, \quad (8)$$

где величины  $a$ ,  $b$ ,  $\Delta$  не зависят от продолжительности проявления.

Исследование приведенных уравнений (12) и (8) показывает, что кривая  $S-\gamma$ , выражаемая этими формулами, имеет S-образную форму, т. е. имеет точку перегиба или, другими словами, кривая  $\frac{dS}{d\gamma}-\gamma$  проходит через максимум. Нахождение этого максимума обычными приемами дифференциального исчисления показывает, что величина  $\gamma$ , соответствующая точке перегиба кривой  $S_d-\gamma$  равна

$$\gamma_{\text{перг.}} = \frac{b \ln 10}{2} = 1,15 \cdot b,$$

откуда видно, что точка перегиба кривых  $S_d-\gamma$  для разных значений  $b$  имеет место при следующих величинах  $\gamma$  (табл. 2).

Таблица 2

Величины  $\gamma$  в точке перегиба кривых  $S_d = a \cdot 10^{-b/\gamma}$ 

$b$	$\gamma_{\text{перг.}}$	$b$	$\gamma_{\text{перг.}}$	$b$	$\gamma_{\text{перг.}}$	$b$	$\gamma_{\text{перг.}}$
0,1	0,11	0,6	0,69	1,1	1,26	1,6	1,84
0,2	0,23	0,7	0,80	1,2	1,38	1,7	1,96
0,3	0,34	0,8	0,92	1,3	1,50	1,8	2,07
0,4	0,46	0,9	1,04	1,4	1,61	1,9	2,19
0,5	0,58	1,0	1,15	1,5	1,73	2,0	2,30

Таким образом, при возрастании  $\gamma$  до некоторой величины скорость возрастания  $S_d$  (градиент  $dS_d/d\gamma$ ) увеличивается, после чего указанная скорость уменьшается. Как показали наши опыты, величины  $c$  [см. формулу (13)] в практически наблюдаемых случаях лежат примерно в интервале 0,1—0,5; в то время как величины  $b$  [см. формулу (12)] соответствуют интервалу величин примерно 0,9—1,3. В соответствии с этим, точка перегиба кривых  $S_i-\gamma$  лежит при значениях  $\gamma$  порядка 0,1—0,6, в то время как точка перегиба кривых  $S_d-\gamma$  лежит при значениях  $\gamma$  порядка 1,0—1,5.

На рис. 5 приведены кривые  $S_d-\gamma$  для различных значений  $a$  при  $b = 0,85$ , причем величины  $S_d$  вычислены по формуле (12). Как видно из рис. 5, средняя часть кривых  $S_d-\gamma$ , построенных по указанной формуле, очень растянута и представляется прямой примерно в интервале  $\gamma$



от 0,6 до 1,5. Таким образом, в пределах наиболее важных в практическом отношении величин  $\gamma$  имеет место приближенная зависимость:

$$S_d = k \cdot \gamma + m. \quad (15)$$

Появляя, что чем меньше точность определения  $S_d$ , тем больше может быть растянут прямолинейный участок кривой  $S_d-\gamma$ . Если принять, что точность определения  $S_d$  равна 10%, то при построении кривой  $S_d-\gamma$  следует наносить не точки, а геометрические места, поперечник которых

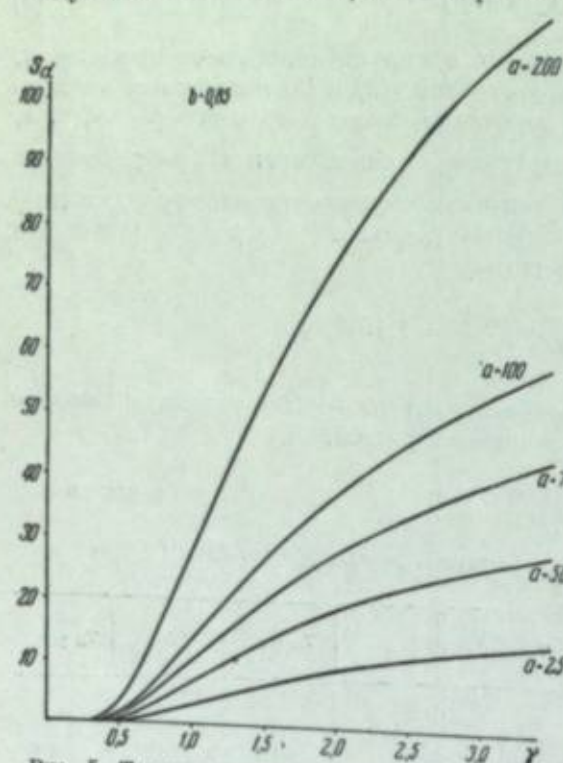


Рис. 5. Теоретически вычисленные кривые  $S_d-\gamma$  для  $b = 0,85$  и разных значений  $a$ .

в вертикальном направлении на 10% больше экспериментально найденной величины  $S_d$ . В этом случае прямолинейный участок может быть растянут в пределах  $\gamma$  приблизительно от 0,5 до 2,5.

Кривые  $S_d-\gamma$ , построенные по экспериментальным результатам, полученным нами (указанные выше испытания отечественных пленок), соответствовали, понятно, теоретически вычисленным: отчетливо наблюдались «индукционный» период при малых значениях  $\gamma$  и прямолинейный участок при средних значениях  $\gamma$ . Однако  $S$ -образная форма полностью наблюдалась только в отдельных случаях; зачастую при больших величинах  $\gamma$  кривая  $S_d-\gamma$  быстро шла вверх. Эти отклонения можно интерпретировать так, что при больших

продолжительностях проявления величина  $a$  в указанной формуле перестает быть постоянной и увеличивается с продолжительностью проявления.

Из уравнения (12) следует, что максимальная величина  $S_d$  достигается в момент достижения максимального коэффициента контрастности,  $\gamma_{\max}$ . Экспериментальные результаты показывают, что действительно во многих случаях указанное отношение имеет место. Однако в ряде случаев наблюдалось достижение величины  $(S_d)_{\max}$  позднее достижения величины  $\gamma_{\max}$  для фотобумаг этот случай является частым). Указанное обстоятельство, как уже упомянуто выше, интерпретируется увеличением  $a$  при больших продолжительностях проявления. С. С. Гилев [2] также отметил, что для современных отечественных фотографических слоев наблюдается в ряде случаев продолжающийся рост величины  $S_d$  после достижения  $\gamma_{\max}$ .

Итак, величины светочувствительности  $S_d$  весьма сильно зависят от коэффициента контрастности  $\gamma$ . Практическим следствием этого является

вывод, что сопоставление величин  $S_d$  (так же как и величин  $S_i$ ) может дать разумные результаты только при условии сравнения их при  $\gamma = \text{const}$ , что, к сожалению, в сенситометрической практике не всегда выдерживается. Между тем, сравнение величин  $S_d$  при разных значениях  $\gamma$  аналогично определению любой физической величины при нестандартных условиях эксперимента, оно аналогично, например, объемному определению молекулярных весов газов при давлениях или при температурах, не приведенных к постоянной величине.

Мы хотели бы здесь подчеркнуть ту мысль, что в указанном отношении определение светочувствительности  $S_d$  не имеет никаких преимуществ перед определением светочувствительности при точке инерции ( $S_i$ ): в том и другом случаях изменения величин  $S$  с изменением  $\gamma$  происходят по одному и тому же закону:

$$S_d = a \cdot 10^{-b/\gamma}, \quad (12)$$

$$S_i = a \cdot 10^{-c/\gamma}, \quad (13)$$

что понятно, поскольку точки  $d$  и  $i$  лежат на одной и той же прямой, но одна в верхней, а другая в нижней части ее.

Следует указать далее, что с изменением  $\gamma$  величины  $S_d$  изменяются значительно больше, чем величины  $S_i$  (что понятно, поскольку точка  $i$  лежит ближе к началу прямой, чем точка  $d$ ). Следовательно, ошибки, проистекающие из того, что светочувствительность определяется не при строго постоянном значении  $\gamma$ , будут особенно велики при определении светочувствительности при критерии  $d$ . Сказанное легко иллюстрировать конкретным примером. Допустим, что два лаборанта при сенситометрическом испытании негативной кинопленки ведут проявление до заданной величины  $\gamma_{\text{пр}} = 0,65$ . Однако, вследствие различных случайных обстоятельств, первый из них проявил пленку до  $\gamma = 0,60$ , а второй — до  $\gamma = 0,70$ . Это различие величин  $\gamma$  (0,1) очень невелико и легко возможно в сенситометрической производственной практике. Нетрудно видеть, что, если принять для испытуемой пленки  $a = 250$  и  $\Delta = 0,15$  (величины, взятые из практически наблюдавшихся нами), мы будем иметь следующие величины светочувствительности  $S_d$  и  $S_i$  при двух указанных значениях  $\gamma$ :

$\gamma$	$S_{0,85}$	$S_i$	Относительные величины	
			$S_{0,85}$	$S_i$
0,6	5	140	1	1
0,7	9	150	1,8	~1

Таким образом, небольшая и легко возможная ошибка при появлении привела к различию величин  $S_{0,85}$  почти в два раза и почти не сказалась на величинах  $S_i$ . Понятно, что, если бы мы выбрали в качестве критерия светочувствительности не 0,85, а какую-то еще большую величину над плотностью вуали, указанные различия были бы еще больше.

Следовательно, способ определения светочувствительности при критерии 0,85 над плотностью вуали не является удачным с методической стороны, поскольку эти определения неизбежно связаны с большими



погрешностями, особенно при малых значениях  $\gamma$ , например при испытаниях негативных киноплёнок. Отметим здесь, что некоторые работники кинопромышленности [3] рекомендуют выбрать в качестве критерия светочувствительности при испытаниях негативных киноплёнок именно плотность 0,85 или 1,00 над плотностью вуали. Очевидно, что если мы хотим определять светочувствительность, относящуюся к прямолинейному участку характеристической кривой, наиболее разумным и общим способом будет определение светочувствительности при точке инерции ( $S_i$ ), но, понятно, с выполнением условий, при которых этот способ может дать разумные результаты ( $D_0 = 0$ ,  $\gamma = \text{const}$ ).

То обстоятельство, что точке  $i$  не соответствует никакая определенная плотность на характеристической кривой, не является недостатком этого способа выражения светочувствительности (скорее это является достоинством способа). Величина  $S_i$  характеризует относительную светочувствительность слоя (отнесенную к определенному значению  $\gamma$ ) и она, вместе с тем, пригодна для любого экспонетрического расчета, относящегося к прямолинейному участку характеристической кривой, поскольку между величинами  $S_i$  и  $S_d$  существует простая и строгая зависимость:

$$S_d = S_i \cdot 10^{-\frac{d}{\gamma}}. \quad (5)$$

Оптимальная плотность на прямолинейном участке характеристической кривой, на которую надо ориентироваться при экспонетрическом расчете, может быть различной для различных случаев съемки. Так, например, по данным Г. А. Истомина [4—5] и некоторых других авторов [6], эта оптимальная плотность для аэрофотографии представляет величину 0,85; для художественной кинематографии эта величина, повидимому, близка 1,00 и т. д. Одновременное использование при определении светочувствительности фотографического слоя нескольких критериев, относящихся к прямолинейному участку кривой (например, плотности 0,6—0,85—1,00 и т. п.), весьма неудобно и, в действительности, не является необходимым. Достаточно, очевидно, знать только величины  $S_i$  и  $\gamma$  для того, чтобы, используя формулу (5), можно было производить экспонетрический расчет по отношению к любой плотности  $d$  (0,6—0,85 и т. д.), лежащей на прямолинейном участке и представляющей наибольший интерес для данного вида съемки.

При выборе в качестве критерия светочувствительности плотности, лежащей на характеристической кривой ниже прямолинейного участка (например, 0,1 или 0,2 над плотностью вуали), должны быть рассмотрены отношения между величинами светочувствительности и градиента  $g$ .

Экспериментальные материалы показывают, что для участка слоя, отвечающего определенному количеству освещения, градиент  $g$  с изменением продолжительности проявления изменяется по кривой, проходящей через максимум. Максимум кривых  $g-t$  лежит при различных продолжительностях проявления для различных количеств освещения; чем меньше количество освещения, тем позднее во времени достигается максимум на кривой  $g-t$ .

Градиент точки характеристической кривой при выбранном критерии светочувствительности, как показывает экспериментальный материал, изменяется с продолжительностью проявления также по кривой, проходящей через максимум. Таким образом, светочувствительность  $S_{0,1}$  или  $S_{0,2}$  при различных продолжительностях проявления соответствует различным величинам градиента.

Согласно системе ГОСТ 2817-50, число светочувствительности должно отвечать рекомендуемому значению коэффициента контрастности  $\gamma$ . В связи с этим представляло интерес сопоставление величин градиента  $g$  в точках при выбранном критерии светочувствительности ( $0,2 + D_0$ ) и при проявлении до  $\gamma_{\text{рен}}$ . Экспериментальный материал показывает, что градиент при этих условиях не остается постоянным в пределах одного сорта материалов. Сравнение величин  $S_{0,2}$  при  $g = \text{const}$ , напротив, приводит к разбросанности величин коэффициента контрастности.

Практический интерес представляет, наконец, рассмотрение величин светочувствительности при  $\gamma_{\text{max}}$ . Как было показано выше, величина  $(S_{0,85})_{\text{max}}$  достигается при  $\gamma_{\text{max}}$  или позже. Аналогично этому, величина  $(S_{0,2})_{\text{max}}$  по времени проявления приблизительно соответствует  $g_{\text{max}}$ . Однако величины  $\gamma_{\text{max}}$  и  $g_{\text{max}}$  по времени не совпадают: величина  $g_{\text{max}}$ , как правило, достигается во времени позже, чем  $\gamma_{\text{max}}$ . В соответствии с этим, при продолжительностях проявления, соответствующих  $\gamma_{\text{max}}$ , величина  $(S_{0,2})_{\text{max}}$  обычно еще не бывает достигнута, и в течение некоторого времени имеет место рост величин  $S_{0,2}$  при одновременном росте  $g$ , но при уменьшении  $\gamma$ . Указанный процесс приводит к некоторому выравниванию характеристической кривой, но он имеет место обычно уже при значительных плотностях вуали, затрудняющих процесс печати.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Шеберстов и Ю. И. Букин. Кинофотопром., 1932, № 1, 101.
2. С. С. Гилев. Настоящий сборник, стр. 7.
3. В. Г. Пелль. Настоящий сборник, стр. 54.
4. Г. А. Истомин. Настоящий сборник, стр. 15.
5. Г. А. Истомин. Сб. научно-технических статей ГУГК, вып. 15, 1947, стр. 110.
6. В. Я. Михайлов. Фотография и аэрофотография. Геодеиздат, 1952.



В. Г. ПЕЛЛЬ

## КОНТРОЛЬ ОСВЕЩЕНИЯ ПРИ КИНОСЪЕМКЕ

Задачей настоящей статьи является изложение принципов экспонетрического контроля освещения при съемках кинофильмов и выбор оптимального критерия светочувствительности негативного фотоматериала.

Требования к техническим характеристикам киноизображения и фотографического изображения на бумаге существенно различны. Это обуславливается: 1) различиями в условиях фотографической обработки, в одном случае массовой и единообразной, в другом — индивидуальной, со специальным подбором режимов и материалов, 2) различиями в условиях восприятия изображений зрителем, рассматривающим в одном случае непрерывно сменяющиеся подвижные изображения на экране, а в другом — неподвижное изображение на бумаге вне связи с другими изображениями.

В обыкновенной и особенно документальной и технической фотографии, как правило, необходимо, чтобы проработка деталей была полной не только в сюжетно-важной части изображения, но и во всех остальных его частях. В кинематографии общий план дает представление об объекте съемки в целом, а детали объекта зритель рассматривает на средних и крупных планах того же объекта. Движение изображения основного объекта на экране, являющееся основой кинематографии, автоматически уводит внимание зрителя от остальной части кадра, и детали, не являющиеся частями основного («сюжетно-важного») объекта, практически мало замечаются зрителем. Для «организации» необходимого восприятия киноизображения приходится прибегать к специальным мерам, обращая внимание зрителя на необходимые детали изображения путем соответствующего выбора построения кадра как в отношении взаимного расположения элементов изображения, так и в отношении светового рисунка; при этом всегда учитывается малая продолжительность рассматривания изображения на экране, в среднем составляющая 3—5 сек., а иногда не превышающая и одной секунды.

Фотограф, стремясь к максимально точному воспроизведению всего интервала плотностей негативного изображения на всем полезном интервале плотностей позитивного материала, т. е. фотобумаги, обычно «экспонирует по теням», не заботясь о том, чтобы сюжетно-важные участки (как правило, лица снимаемых людей) имели бы заранее заданные оптимальные, или во всяком случае близкие друг к другу, плотности на различных изображениях (фотографиях); необходимый характер фотографического изображения достигается путем сознательного изменения контраста при обработке позитива и негатива и путем соответствующего подбора материалов, в частности фотобумаги. Естественно, что при этом

плотности сюжетно-важных участков изображения объекта съемки на различных фотографиях могут весьма отличаться друг от друга, так же, как и соотношения между этими плотностями и плотностями других участков изображений (например, неба, зелени, земли, поля и т. п.).

В кинематографии соблюдение описанных условий является невозможным вследствие того, что процессы фотографической обработки негативов и позитивов и характеристики этих материалов стандартизованы; значения коэффициентов контрастности, достигаемые при проявлении этих материалов, являются постоянными. При монтаже фильма соединяются различные сцены, в том числе и снятые в подобных, но не одинаковых условиях, например, на одной и той же съемочной площадке, но при различных условиях или схемах освещения; смена изображений этих сцен не должна нарушать у зрителей ощущения реальности последовательного действия.

Сохранение реальности зрительного впечатления неизменной обеспечивается не только художественными приемами, но и соблюдением определенных технических правил экспонирования при киносъемке. Одно из основных технических правил заключается в сохранении постоянства плотности тонов лица во всех последовательно смонтированных нормальных изображениях (понятие «нормальное изображение» подразумевает отсутствие специальных эффектов освещения, таких, как силуэтное освещение, перемежающееся освещение и т. п.).

При несоблюдении этого условия зритель обнаруживает разницу в характере изображения и на некоторое время его внимание отвлекается от основного действия на экране. В тех случаях, когда лица в одном из последовательных кадров отсутствуют, а затем появляются в следующих, необходимо, чтобы негативы печатались, а следовательно, ввиду стандартности обработки, и экспонировались при съемке — так, чтобы на экране относительные яркости изображения частей фона оставались постоянными.

Таким образом, нормальным позитивным киноизображением является такое, в котором тоны лица имеют оптическую плотность, колеблющуюся в заданных, сравнительно узких пределах, а другие тоны правильно попадают на соответствующие им точки интервала оптических плотностей, независимо от наличия или отсутствия в данном кадре лица человека. Требования к технической однородности позитивного изображения предъявляют аналогичные требования и к техническим параметрам негативного изображения, соблюдения постоянства которых может быть обеспечено (при стандартности основных характеристик негативного материала и однородности его фотографической обработки) постоянством основных условий его экспонирования при съемке.

Тоны лица должны воспроизводиться при одной и той же экспозиции соответствующих участков негативной пленки в съемочной камере. При этом будут получаться заранее заданные значения оптических плотностей лица как в негативном, так и в позитивном изображениях, которые во всех нормальных случаях должны оставаться неизменными.

Естественно, что неизменной должна поддерживаться плотность не всех участков лица, а лишь максимальная (в негативе) плотность какой-либо его части или частей, без учета зеркальных бликов. Эта плотность остается неизменной, независимо от сюжетного характера освещения, при изменении которого видоизменяются лишь контраст освещения, распределение и вид теней и относительные размеры различных по яркостям участков (соответственно условиям освещения — день, вечер, ночь, искусственное освещение разных типов и т. п.). Условие постоянства плотности тонов



лица относится к каждому данному персонажу, представляющему в данном кадре основной сюжетный интерес. Если данный персонаж играет в кадре второстепенную роль, то плотность тонов его лица может быть, как правило, меньшей.

Плотности тонов лиц различных персонажей обычно являются различными в соответствии с различиями тонов кожи их лиц в жизни. Статистические исследования показывают, что величины плотностей лиц на негативах обычно находятся в интервале 0,8—1,0; следует полагать, что приведенные практически установившиеся значения плотностей являются не случайными и отвечают наилучшим условиям воспроизведения деталей изображения.

Плотности остальных участков изображения могут находиться в интервале пропорционального воспроизведения, или же выходить за его пределы. Последнее обуславливается тем, что абсолютно точное воспроизведение объективной градации яркостей объекта съемки не обеспечивает впечатления естественности изображения, которое достигается лишь в том случае, когда визуальная градация тонов изображения соответствует визуальной же градации тонов объекта. Зависимость между приращением визуальной яркости участков объекта (рассматриваемого в условиях неизменной средней адаптации) и приращениями физической яркости не является линейной. Лишь на средних ступенях, в полутонах и слабых светах эта зависимость имеет «прямолинейный участок». Остальные тональности воспринимаются с «завалом», который особенно заметен в глубоких тенях («визуальная недодержка») и в ярких светах («визуальная передержка»). Одна и та же относительная градация физических яркостей дает при различных абсолютных уровнях совершенно различный визуальный эффект, зависящий от уровня адаптации глаза. Таким образом, можно констатировать, что для обеспечения естественности восприятия киноизображения использование только прямолинейного участка характеристической кривой фотографического материала является необходимым лишь для изображения объектов, у которых отсутствуют глубокие тени и яркие света; изображение остальных сюжетов требует использования также и непрямолинейных участков характеристических кривых фотографических материалов.

Измерения И. Б. Блюмберга [1] показали, что около 70% негативов художественных кинофильмов (снятых при правильной экспозиции) имеют минимальные плотности ниже 0,2, т. е. для получения изображений в тенях используется область недодержек. Это свидетельствует о том, что операторы, интуитивно или сознательно, учитывают необходимые условия воспроизведения объектов съемки, несколько отличающиеся от указанных иногда в литературе требований использования лишь прямолинейных участков характеристических кривых фотоматериалов.

Кинооператор, выбирая определенные соотношения между яркостями участков объекта, устанавливает так называемый баланс изображения, соответствующий выбранному им художественному решению.

Регулирование баланса изображения осуществляется путем соответствующего выбора окрасок и фактур элементов объекта съемки и регулирования баланса освещения. Нужный баланс устанавливается путем подбора различных относительных интенсивностей, создаваемых различными элементами освещения кадра, — «светами». К ним относятся: основной направленный свет, выравнивающий, контрольный, фоновый, общий и эффектный свет.

Основной направленный свет освещает сюжетно-важный объект кадра, большей частью лицо основного персонажа. Как правило, освещенность

от основного направленного света поддерживается постоянной на фигуре персонажа во всех фазах его движения. При создании того или иного эффекта освещения основной направленный свет может освещать лишь незначительную часть объекта съемки; величина освещенности, однако, при этом не изменяется.

Задачей выравнивающего света является обеспечение необходимого соотношения между светлыми и теневыми участками объекта съемки путем создания необходимой освещенности в тенях. Освещенность, создаваемая выравнивающим светом, всегда меньше, чем освещенность, создаваемая основным направленным светом, поэтому выравнивающий свет никогда не создает теней на светлых участках объекта съемки, освещенных основным направленным светом.

Функции остальных видов света нами здесь не рассматриваются.

Измерения показывают, что, если принять освещенность, создаваемую основным направленным светом, за единицу, то относительная освещенность, создаваемая выравнивающим светом, колеблется в различных случаях от 0,12 до 1, создаваемая контрольным светом — от 0,5 до 6, фоновым светом — от 0,2 до 1, эффектным светом — от 0,5 до 6 и общим светом — от 0,3 до 0,5.

В условиях киносъемки решение экспонетрической задачи имеет два варианта: первый вариант относится к съемке в вынужденных условиях освещения, — на натуре без подсветки и в помещениях с естественным или искусственным освещением при невозможности использования дополнительных осветительных приборов; второй вариант относится к съемке в павильоне или в подобных же условиях, когда оператор освещает объект по своему желанию, применяя необходимые осветительные приборы.

В первом случае оператор определяет условия наличного освещения при помощи экспозиметра, измеряя величины освещенностей или яркостей отдельных участков объекта съемки и обращая основное свое внимание на сюжетно-важную часть или части кадра. Зная величину светочувствительности негативной пленки, условия ее обработки (величину достигаемого коэффициента контрастности,  $\gamma$ ), необходимую плотность лица, частоту съемки, характеристики объектива съемочной камеры, можно найти необходимое время экспозиции (выдержку) и связанную с ним величину действующего относительного отверстия объектива.

Во втором случае, при наличии возможности управления освещением, решается обратная задача — по заданному времени экспозиции (определяемому частотой съемки и углом открытия объектива) и действующему относительному отверстию объектива (задаваемому требуемой глубиной резкости изображения и характеристиками объектива), при известных свойствах негативного материала и условиях его обработки, определяются величины яркостей или освещенностей, необходимые для получения указанных выше оптимальных плотностей негативного изображения.

Расчеты производятся при помощи номограмм, оформляемых в виде калькуляторов, чаще всего дисковых, размещаемых непосредственно на экспозиметрах.

При съемках часто встречаются объекты с поверхностями, имеющими преимущественно направленное или же смешанное отражение (например, влажные или полированные поверхности). Эти поверхности при соответствующем их расположении относительно источников света и съемочной камеры могут иметь весьма значительные яркости, приближающиеся к яркостям источников света и далеко выходящие за пределы тех яркостей, которые могут быть пропорционально воспроизведены фотогра-



фическим процессом одновременно с «нормальными» яркостями. В вынужденных условиях освещения оператор располагает съемочную камеру так, чтобы направленно-отраженные лучи от этих поверхностей не попадали в объектив; в отдельных случаях удобным оказывается применение поляризационных фильтров. При съемках с искусственным освещением для достижения той же цели кинооператор располагает соответствующим образом источники света и направленно-отражающие поверхности; иногда эти последние искусственно делают матовыми, припудривая их или закрашивая.

Громадное большинство объектов съемки в павильоне имеет поверхности, обладающие практически диффузной характеристикой отражения; к ним относятся поверхности, покрытые клеевой краской, большинство тканей и т. п. Величины яркостей их определяются с достаточной степенью точности величиной освещенности и коэффициента отражения.

Однако основным объектом съемки является человек, причем в подавляющем большинстве случаев главный сюжетный интерес представляет лицо человека. Измерения отражающих поверхностей кожи лица и рук человека, как покрытой различными гримами, так и не покрытой, показывают, что характер отражения света этими поверхностями приближается к чисто диффузному. Коэффициенты отражения кожи колеблются от 0,19 (смуглая кожа) до 0,43 (очень белая кожа), составляя в среднем 0,3. Коэффициенты отражения киногримов колеблются в интервале 0,30—0,34. Наличие некоторой зеркальной составляющей отражения отдельных элементов (влажная кожа, волосы, зубы, глаза, очки, украшения и т. п.) является обязательным для обеспечения должной естественности подвижного киноизображения. Однако острые «передержанные» (как и при визуальном наблюдении объекта в жизни) блики, создаваемые этими элементами, не могут являться критерием для установления правильной экспозиции; последняя определяется яркостью диффузно отражающих участков объекта съемки, составляющих основную часть его поверхности.

Необходимо отметить, что именно стремлением к устранению зеркальной (направленной) составляющей отражения и объясняется применение грима при киносъемке. Даже при отсутствии необходимости в видоизменении лица актера, последнее всегда покрывается так называемым «общим тоном», задачей которого является не только маскировка дефектов кожи, но и устранение зеркальных бликов на лице и других открытых участках кожи снимаемого персонажа.

Выше было указано, что величина максимальной (за исключением острых бликов) оптической плотности участков лица основного персонажа кадра, а следовательно, при прочих равных условиях величина максимальной диффузной яркости этих участков лица должна поддерживаться постоянной. Принимая, что коэффициент диффузного отражения поверхности кожи каждого данного персонажа является неизменным и, следовательно, величина яркости определяется лишь освещенностью участка, можно сделать вывод о достаточности контроля освещения и определения экспозиции не по величине измеренной яркости участка, а по величине измеренной освещенности. Объемность объектов съемки, поверхности которых образуются рядом криволинейных участков, позволяет рассчитывать на то, что на этих поверхностях всегда найдутся участки, на которые свет падает под прямыми углами; освещенности таких участков будут максимальными, определяющими собой правильную экспозицию, т. е. получение необходимых заранее заданных оптических плотностей.

На основе изложенных соображений выработана несложная методика контроля освещения и определения экспозиции при киносъемке путем измерения максимальной освещенности объекта съемки (лица человека). В разработке и уточнении этой методики, ныне применяемой большинством ведущих кинооператоров Советского Союза, большое участие принимал заслуженный деятель искусств оператор А. Н. Москвин.

Методика контроля освещения при киносъемках по величине освещенности не исключает возможности, а иногда и необходимости, контроля яркостей отдельных участков объектов съемки.

Применяемый часто не без успеха для определения правильной экспозиции при фотографической съемке метод измерения средневзвешенной яркости всего объекта съемки в целом (измерение экспозиметром — яркометром от съемочной камеры) является абсолютно непригодным для целей экспонометрического контроля освещения при киносъемке. Этот метод может обеспечить получение негативов с одинаковыми средневзвешенными плотностями, но не с одинаковыми плотностями сюжетно-важных участков, т. е. не обеспечивает выполнения основного технического требования, предъявляемого к кинонегативу. Необходимо указать, что и в условиях фотографирования объектов, отличающихся от «средних», т. е. имеющих существенно отличающиеся друг от друга по относительным размерам участки с резко различными яркостями, метод измерения средневзвешенной яркости в некоторых случаях дает значительные ошибки. Простейшим примером может служить фотографирование при одинаковых освещенностях двух чертежей — одного, выполненного черными линиями на белом фоне, и второго, наоборот, белыми линиями на черном фоне; при определении экспозиции методом измерения средневзвешенной яркости (отраженного всем объектом по направлению к съемочной камере света) первый негатив окажется недодержанным, а второй — передержанным. Поэтому и при фотографической съемке следовало бы в известных случаях предпочесть контроль экспозиции по величине освещенности объекта и лишь при невозможности такого контроля применить другие методы.

Измерение яркости стандартной поверхности, применявшееся некоторыми операторами, является, по существу, методом косвенного измерения освещенности.

Метод экспонометрического контроля путем измерения яркостей малых участков объекта съемки с учетом коэффициентов их отражения является вполне приемлемым, однако технологически он уступает методу измерения освещенностей из-за следующих технических трудностей: возможности затенения поверхности самим экспозиметром, повышения требований к величине чувствительности экспозиметра, возможности случайного измерения яркостей поверхностей или даже источников света, не входящих в кадр, трудности измерения яркостей подвижных объектов.

Основная формула для расчета освещенности, необходимой для получения заданной плотности при определении светочувствительности по точке инерции, имеет следующий вид:

$$E_{об} = \frac{4 \cdot 10^{\frac{D}{\gamma} + 1}}{S_i \rho t O_0^2 \cdot \cos^4 \theta},$$

где  $S_i$  — светочувствительность по точке инерции;  $\rho$  — коэффициент яркости;  $t$  — выдержка;  $O_0$  — относительное отверстие объектива;  $\tau$  — ко-



эффицент пропускания;  $D$  — оптическая плотность;  $\gamma$  — коэффициент контрастности, а при определении светочувствительности по ГОСТ 2817-50:

$$E_{0,2} = \frac{4 \cdot 10^{\frac{D-D_0+0,2}{\gamma}}}{S_{\text{гост}} \rho \tau O_0^2 \cos^4 \theta}$$

В последнем случае условно принимается, что точка с плотностью  $D = 0,2$  над вуалью лежит на прямолинейном участке характеристической кривой фотоматериала.

Для экспонетрического контроля освещения при киносъемках применяются универсальные экспозиметры ЭП-3 и ЭП-4, разработанные НИКФИ (авторское свидетельство № 80687). Основными их преимуществами являются: возможность измерений как освещенности, так и яркости; малый угол охвата при измерениях яркости; исключительно широкие пределы измерений с сохранением линейности шкалы гальванометра; линейность характеристики фотоэлемента и большая длительность срока службы.

В свете изложенного вопрос о методике определения светочувствительности негативных материалов, предназначенных для киносъемок, приобретает важное значение. Методика экспонетрического контроля освещения не по теням (как это часто имеет место в практике фотографии), а по яркостям или освещенностям сюжетно-важного участка (лица) требует наличия таких численных значений светочувствительности, которые бы позволяли прямо или косвенно определить экспозиции, необходимые для получения нормализованной плотности изображения сюжетно-важного объекта, т. е. лица человека; поверхность его принимается в общем случае за диффузно-рассеивающую с коэффициентом отражения порядка 0,3. Если для определения светочувствительности принять экспозицию, необходимую для получения плотности от 0,8 до 1,0, то получают следующие преимущества:

а) осуществляется автоматический учет условий обработки негатива и обеспечивается максимальное приближение результатов испытаний пленки к реальным условиям киносъемки, обработки и печати;

б) повышается степень точности определения точки пересечения характеристической кривой с соответствующей линией на сенситометрическом графике (особенно удобным оказывается этот процесс при выборе в качестве критерия точки с плотностью  $D = 1$ );

в) обеспечивается возможность установления единой шкалы светочувствительности как для черно-белых, так и для цветных пленок.

Если же за критерий принять какую-либо иную плотность, находящуюся на прямолинейном участке характеристической кривой, то нужная экспозиция может быть легко вычислена по известным значениям светочувствительности и коэффициента контрастности.

Система, рекомендуемая ГОСТ 2817-50, пригодна для целей экспонетрии при киносъемках лишь при условии, что точка, соответствующая плотности  $D = D_0 + 0,2$ , лежит на прямолинейном участке характеристической кривой.

#### ЛИТЕРАТУРА

И. В. Бэумберг. Обработка кино- и фотопленок. Госкиноиздат, 1950.

В. Я. МИХАЙЛОВ

### СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ В ПОЛЕВЫХ УСЛОВИЯХ

Оценка качества аэро негативов является одним из важнейших вопросов аэрофотографии. Существовавший до последнего времени метод визуальной оценки не оправдал себя, так как он не является объективным и не позволяет, в случае получения неудовлетворительного аэрофильма, точно установить источники ошибки.

Качество негатива тесно связано с условиями проявления, поэтому необходим сенситометрический контроль, при помощи которого можно было бы не только установить качество фильма, но также проконтролировать условия проявления.

В свое время вопросом полевой сенситометрии занимались С. О. Максимович и В. А. Яковлев [1] и С. С. Гилев [2], которые разработали весьма оригинальную и в достаточной степени подходящую к условиям полевой работы сенситометрическую методику. Однако она не была освоена геодезическими предприятиями по двум причинам: во-первых, не была проведена подготовка к освоению новой методики, а, во-вторых, эта методика предусматривала получение сенситометрической характеристики лишь самой пленки. Между тем другая, более важная задача — определение качества негативов — не решалась. С. С. Гилев позднее занимался вопросом изучения качества изображения и установил допустимые для хороших негативов пределы изменения коэффициента контрастности.

В современных условиях требования, предъявляемые к полевому сенситометрическому методу, изменились. Прошло то время, когда приходилось проверять фабричные результаты испытания аэропленки. Теперь, как правило, при использовании ее руководствуются фабричным паспортом, и основной, пожалуй, единственной задачей полевых лабораторий является определение сенситометрических характеристик данного негатива и сопоставление их с теми показателями, которые установлены действующей инструкцией [3].

Таким образом, наиболее важным этапом работы по введению сенситометрического контроля являлось установление характеристик для негативов различного качества. Первая работа в этом направлении проводилась нами в 1940 г. [4]. Она имела тот существенный недостаток, что объективные показатели качества выводились на основании классификации негативов по их визуальной оценке. При этом полагалось, что визуально хороший негатив всегда хорошо воспроизводит детали. При возобновлении этой работы в 1944 г. был поставлен ряд исследований по опре-



делению величины фотографической детали яркости ( $\Delta_f$ ), передающейся фотографическим слоем при различных экспозициях и условиях проявления [5—8].

Опыты, поставленные с детализметром Гольдберга, показали недостаточную точность этого прибора, так как минимальная величина  $\Delta_f$  была порядка 0,01—0,008. При съемке специально сделанных тест-объектов (рис. 1) выяснилось, что вполне отчетливо можно различать детали, отличающиеся менее чем на 0,001 от фона, что значительно превышает предел, установленный Гольдбергом. При измерении величины деталей почернения на реальных негативах, полученных путем съемки различных пейзажей, оказалось, что передача столь малых различий в яркостях возможна лишь при определенных условиях: при достаточной величине и однородности деталей, благоприятной величине коэффициента контрастности  $\gamma$  и правильной выдержке при съемке. В отношении значения  $\gamma$  имеет место следующее явление, обуславливающее предельное значение этой характеристики. При увеличении  $\gamma$  становилось возможным измерять разницу в почернениях соседних деталей даже в том случае, когда на оригинале эта разница была менее 0,001, и деталь почти не улавливалась визуально. Однако при таком значительном увеличении контраста начинали теряться другие детали, так как они переходили в область больших плотностей. Следовательно, положительное влияние увеличения значения  $\gamma$  ограничивается определенным пределом.

Далее было установлено, что нельзя безоговорочно переносить выводы, сделанные в результате изучения фотографий тест-объектов, на реальные негативы, полученные в наземных условиях или с воздуха, так как совершенно иная форма деталей, их объемность и условия освещения влияют на структуру проявленного изображения, искажение контуров и забивание мелких деталей. Поэтому наряду с детализметрическими исследованиями была поставлена практическая проверка выводов, полученных при работе с тест-объектами. Для этого один и тот же объект многократно фотографировался с разными выдержками. Съемки производились как в наземных условиях, так и с воздуха.

Экспонированные в течение разных промежутков времени пленки проявлялись в различных проявителях. Полученные негативы дешифрировались, т. е. на них производилось опознавание особенно тонких деталей. Далее сенситометрические характеристики сопоставлялись с результатами дешифрирования. Выводы делались на основании оценки большого числа негативов.

При анализе результатов принималось во внимание следующее:

- превышение минимальной плотности негатива над визуалью  $D_{\min} - D_0$ ;
- интервал плотностей почернений негатива  $\Delta D = D_{\max} - D_{\min}$ ;
- коэффициент контрастности или фактор проявления  $\gamma$ ;
- средняя плотность негатива  $\bar{D} = \frac{D_{\max} + D_{\min}}{2}$ ;
- максимальная плотность негатива  $D_{\max}$ .

Все негативы распределялись на три категории: хороший, посредственный, плохой. К первой категории относились негативы, на которых «прочитывались» все, даже мельчайшие, детали. Если качество негатива вызывало сомнение или имелись расхождения в оценке, то он относился ко второй группе. К группе посредственных относились также негативы, имевшие детали, находящиеся на пределе опознавания. К плохим относились негативы, на которых нельзя было обнаружить некоторых деталей.

При сравнении фотографических свойств негативов, полученных в лабораторных и производственных условиях, выяснилось, что диапазон

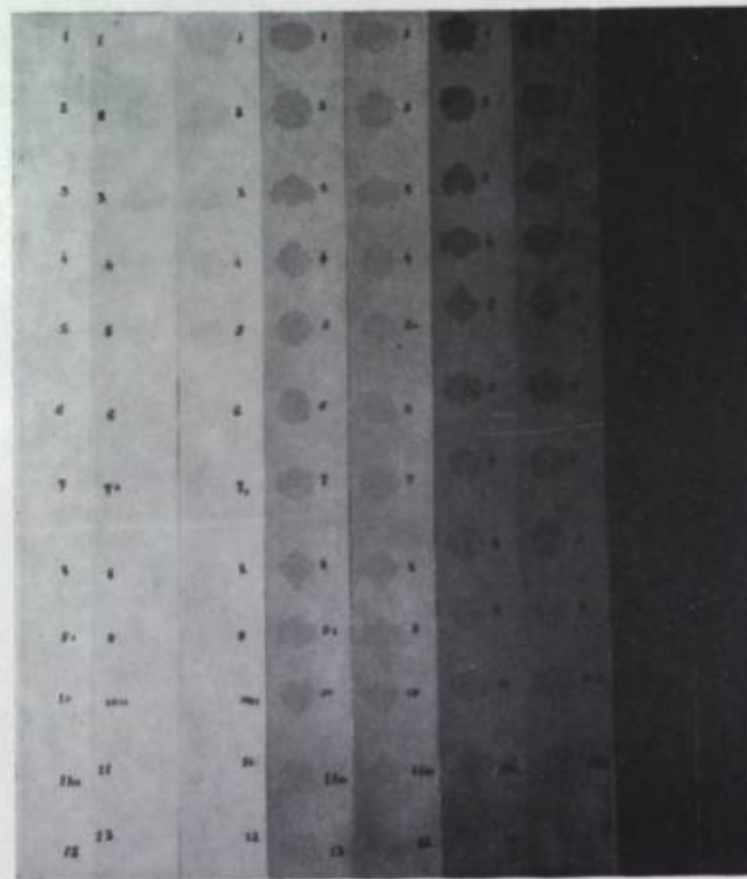


Рис. 1. Тест-объект, применявшийся для изучения вопроса о передаче деталей.



колебаний свойств производственных негативов более ограничен, как это видно из следующей таблицы:

Негативы	$D_0$	$D_{min}$	$D_{min}-D_0$	$D_{max}$	$\Delta D$	$\frac{D_{max} + D_{min}}{2}$
Лабораторные . . . . .	0,1—0,5	0,2—1,4	0,1—1,2	0,8—2,8	0,6—1,8	0,4—2,4
Производственные . . .	0,1—0,3	0,4—0,8	0,1—0,5	0,7—1,6	0,6—1,2	0,7—1,3

Аналізу подвергались негативы аэрогеодезического предприятия; поэтому при оценке передачи деталей учитывалось также удобство фотограмметрической обработки, и более плотные, а также более прозрачные негативы относились к категории посредственных, чем и объясняются более узкие пределы колебания фотографических свойств для производственных негативов.

Чтобы обобщить полученные результаты, были построены кривые распределения для всех негативов, независимо от их происхождения (рис. 2 и 3). Рассматривая эти кривые, можно сделать вполне конкретные выводы относительно фотографических характеристик хорошего негатива. Как видно из рис. 2, минимальная оптическая плотность хороших негативов находится в пределах 0,4—0,6; колебания ее как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения снижают количество хороших негативов. Из того же рисунка видно, что для большинства хороших негативов плотность вуали не превышает 0,2—0,3.

Из других фотографических свойств негатива необходимо остановиться на величине интервала почернений (контрасте) негатива. Как видно из рис. 3, для величины  $\Delta D$  имеется резко выраженный максимум, лежащий в пределах 0,6—0,9; таким образом, этот интервал следует признать оптимальным для хорошего аэро-негатива. Средняя оптическая плотность негатива  $\frac{D_{max} + D_{min}}{2}$  связана с величиной  $\Delta D$ ; она также имеет резко выраженный максимум в пределах 0,7—1,0, в среднем около 0,85.

Максимальная плотность хороших негативов  $D_{max}$  (рис. 3) ограничивается пределами 1,2—1,6, т. е. очень плотные и очень прозрачные негативы не желательны. Существование нижнего предела объясняется тем, что при малой величине  $D_{max}$  не соблюдаются те значения  $D_{min}$  и  $\Delta D$ , которые соответствуют хорошему негативу; наличие верхнего предела связано с уменьшением контрастной чувствительности глаза: темные детали можно различать только в том случае, когда разница в яркостях достигает 25%.

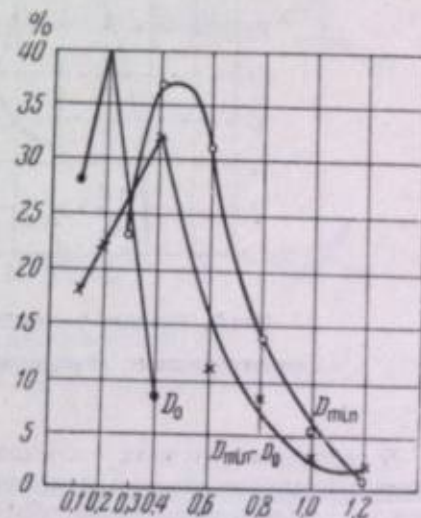


Рис. 2. Кривые распределения аэро-негативов по сенситометрическим характеристикам  $D_0$ ,  $D_{min}-D_0$ ,  $D_{min}$



Из рассмотренных фотографических характеристик негатива основными следует считать  $\bar{D}$ ,  $D_{\max}$  и  $\Delta D$ , так как все остальные связаны с ними. Однако эти величины не являются достаточными для полной характеристики фотографических свойств негатива; так, например, величина  $\Delta D$  зависит не только от интервала яркостей аэроландшафта, но и от фактора проявления  $\gamma$ .

Выше указывалось, что величина  $\gamma$  должна ограничиваться некоторым пределом, переход за который или не дает улучшения в воспроизведении деталей, или даже ухудшает ее. По нашим данным оказалось, что наиболее благоприятная величина  $\gamma = 1,6 \pm 0,2$ .

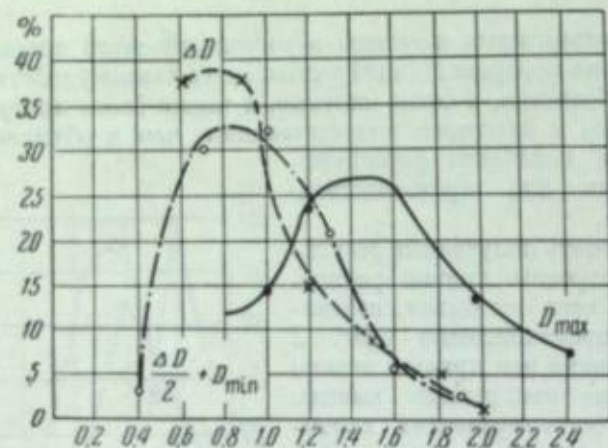


Рис 3. Кривые распределения аэронегативов по сенситометрическим характеристикам —  $\Delta D$ ,  $\frac{\Delta D}{2} + D_{\min}$ ,  $D_{\max}$

В отдельных случаях оптимальное значение  $\gamma$  может уклоняться от установленной величины; например, при проявлении негативов, полученных с очень контрастного объекта, надо понизить  $\gamma$ , применяя мягко работающий проявитель, а при ситуации малоконтрастной — поднять ее. По данным С. С. Гилева, величина  $\gamma$  для аэронегативов может колебаться (в зависимости от ситуации) от 1,2 до 2,2.

Суммируя все сказанное, приведем сводку показателей, характеризующих высокое качество негатива:

$\gamma$ . . . . .	$1,6 \pm 0,2$
$D_{\min} - D_0$ . . . . .	0,2—0,4
$D_{\min}$ . . . . .	0,4—0,6
$D_{\max}$ . . . . .	1,2—1,6
$\Delta D$ . . . . .	0,6—0,9
$\bar{D}$ . . . . .	0,7—1,0

Все эти величины выведены статистическим путем и, как видно из кривых распределения, возможны отступления, связанные с характером аэроландшафта.

Необходимо отметить, что первоначальное деление негативов на три группы: хорошие, приемлемые и негодные, исходя из установившихся производственных традиций, пришлось расширить до четырех: отличные,

хорошие, приемлемые и негодные; поэтому характеристики, указанные в существующей инструкции, не вполне совпадают с приведенными выше.

Для определения этих характеристик построены простые приборы, позволяющие производить измерения с достаточной для практики точностью. Результаты этих измерений сопоставляются с величинами, установленными в действующей инструкции, и затем делаются объективные выводы о качестве негатива. Была построена экспозиционная камера, позволяющая впечатывать в испытуемую пленку клин и измерительную решетку. В качестве источника света в этой камере может быть использована лю-

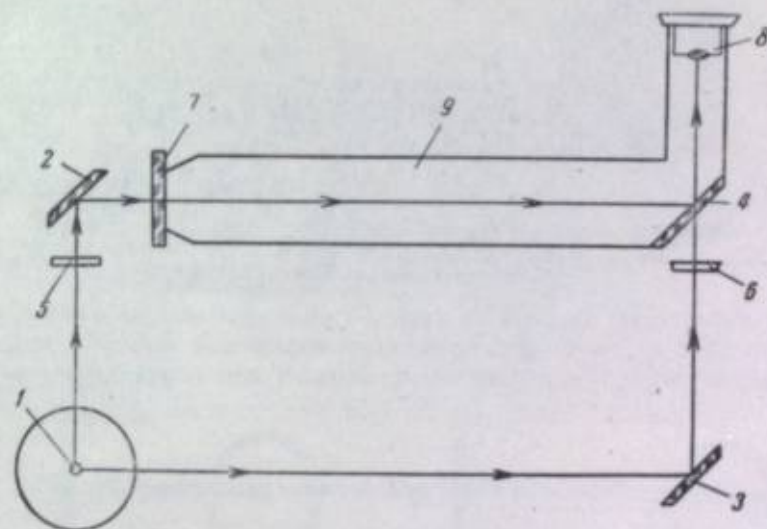


Рис 4. Схема полевого денситометра:

1 — источник света; 2, 3, 4 — зеркала; 5, 6 — молочные стекла; 7 — оптический клин; 8 — окуляр; 9 — соединительная трубка.

бая лампочка на 220, 120, 24 и 6 вольт. Над лампой имеется матовое стекло и второе стекло, на которое можно укладывать серый фильтр, если источник света окажется очень сильным. Поскольку светочувствительность не определяется, необходимо только, чтобы источник света был достаточно стабилен и чтобы выдержка при печати клина была 5—10 сек. На осветительном ящике располагается кассета, в которую вмонтированы клин и решетка Готье; в кассете имеются два шибера — для клина и для решетки, так как выдержка для них различна. В кассету может помещаться фильм до 60 м длины, шириной 19 и 32 см. Клин и решетка печатаются 2-3 раза на специально оставленном конце фильма. После этого фильм проявится.

Для измерения плотностей служит денситометр; на рис. 4 показана его схема, на рис. 5 — внешний вид. В денситометре имеется такой же клин, какой применяется для печати; максимальная плотность, которую можно измерять при помощи этого клина — 2,4; точность измерения 0,02. На клине, расположенном перед источником света, имеются метки через сантиметр, поэтому измерение производится всегда в одних и тех же местах. При сравнении результатов измерения одних и тех же плотностей на денситометре Мартенса и на полевом денситометре наблюдается расхождение для плотностей, больших, чем 1,6—1,8. Поэтому для каждого денситометра дается таблица или кривая поправок.



На денситометре измеряют плотность клина, а на фильме на нескольких кадрах, различных по ситуации, измеряют максимальную и минимальную плотности. Между кадрами определяют величину вуали. Таким образом получают все данные для построения характеристической кривой и для сопоставления ее с установленными нормативами.

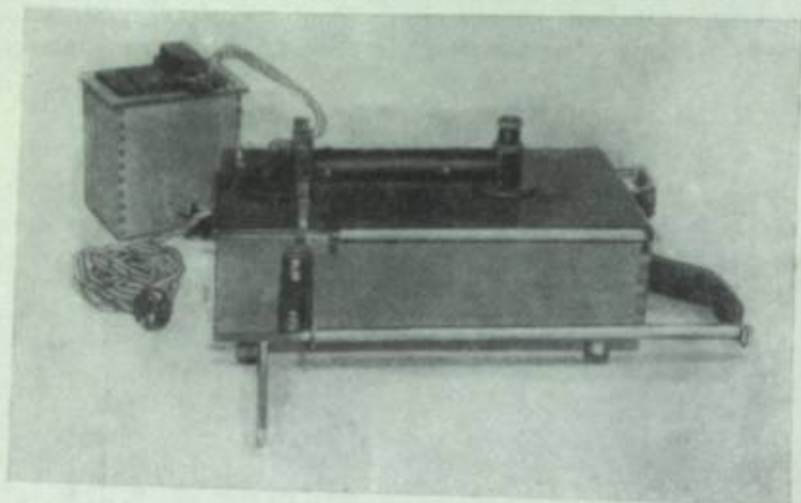


Рис. 5. Внешний вид полевого денситометра.

В настоящее время приемка негативов производится только на основании сенситометрических данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. О. Максимович и В. А. Яковлев. Сб. статей ЦНИИГАиК, вып. 1, 1934.
2. С. С. Гилев. Сб. статей ЦНИИГАиК, № 1, 1939.
3. Основные технические требования к аэро съемке для создания топографических карт в масштабах 1:25 000—1:2000. Геодезиздат, 1951.
4. В. Я. Михайлов и П. В. Захаров. Труды ЦНИИГАиК, вып. 40, 1944.
5. В. Я. Михайлов. Сб. статей ГУГК, вып. VIII, 1945.
6. В. Я. Михайлов. Сб. статей ГУГК, вып. XXIV, 1949.
7. В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАиК, вып. 79, 1951.
8. В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАиК, вып. 82, Геодезиздат, 1951.

В. А. КОРНДОРФ

## ОБ ИЗМЕРЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ ПЛОТНОСТЕЙ И РАССЕЯНИИ СВЕТА ФОТОГРАФИЧЕСКИМИ ПОЧЕРНЕНИЯМИ

### Введение

Фотографическое почернение является мутной полурассеивающей средой, для которой закон поглощения света Бугера — Ламберта — Беера применим только при условии учета всего света, рассеянного зер-

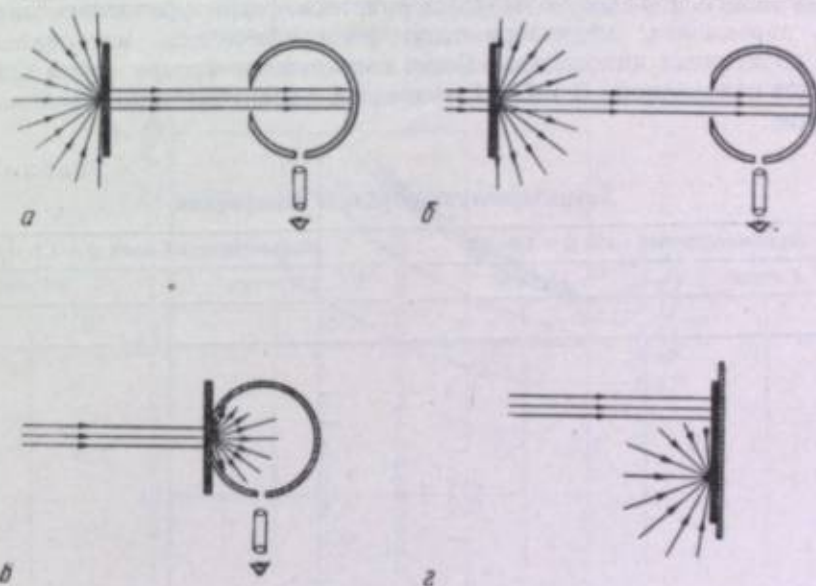


Рис. 1. Способы измерения оптической плотности:

а — диффузная плотность  $D_{\Sigma}$ ; б — регулярная плотность  $D_{||}$ ; в — интегральная плотность  $D_{\Sigma}$ ; г — эффективная плотность  $D_{\Sigma}$ .

нами металлического серебра. Поскольку величина оптической плотности зависит от способа измерения и характера пучка света, падающего на образец, различают оптические плотности: диффузную, регулярную, интегральную и эффективную (рис. 1).

В настоящее время широко распространен метод измерения диффузных плотностей, рекомендованный VI и VII международными фотографическими конгрессами (1925—1928 гг.) и принятый сенситометрическим ГОСТ 2817-50.



Данная работа включает следующие исследования:

- 1) создание образцового денситометра для получения истинных значений диффузных оптических плотностей;
- 2) исследование при помощи гониофотометрической установки степени рассеяния света зернами металлического серебра почернения в зависимости от зернистости почернения, оптической плотности и коэффициента контрастности, до которого проявлен образец;
- 3) создание интегрирующего денситометра системы ВНИИМ для получения истинных значений интегральных оптических плотностей;
- 4) количественную оценку и сопоставление между собой нескольких методов измерения диффузных и интегральных плотностей, а также оценку на основании проделанных измерений предложения Международной организации по стандартизации;
- 5) расчет, на основании гониофотометрических измерений, величин оптических плотностей для любой апертуры пучка света воспринимающего устройства.

### 1. Изготовление образцов почернений

Были изготовлены специальные образцы почернений из крупнозернистого и мелкозернистого фотографических материалов различной оптической плотности, проявленные до различных значений коэффициента контрастности. В качестве крупнозернистого фотографического материала взята аэроплёнка; мелкозернистым фотографическим материалом служила позитивная киноплёнка. Были изготовлены четыре серии (36 штук) образцов почернений. В табл. 1 приведена характеристика изготовленных образцов.

Таблица 1

Характеристика образцов почернений

Крупнозернистый слой $Q = 1,8-3,2$				Мелкозернистый слой $Q = 1,2-1,8$			
I серия		II серия		III серия		IV серия	
$D$	$\gamma$	$D$	$\gamma$	$D$	$\gamma$	$D$	$\gamma$
2,9			1,9	—			1,9
2,2			—	—			1,7
1,5	1,9	1,0	—	1,5	1,9	1,0	1,2
1,0			1,0	1,0			1,0
0,8			0,7	0,8			0,7
0,5			—	0,5			—

Для более полной характеристики образцы были измерены на гранулометре Кюстера [1] с целью определения коэффициента Каллье  $Q = \frac{D_1}{D_2}$ , характеризующего светорассеивающую способность, связанную с зернистостью фотографического почернения.

На рис. 2 и 3 приведен ряд кривых, показывающих зависимости коэффициента  $Q$  от величины диффузной плотности при различных значениях коэффициента контрастности. Из рассмотрения зависимостей, показанных на рис. 2, видно, что коэффициент  $Q$  для мелкозернистых эмульсий незначительно меняется с изменением оптической плотности и коэффициента контрастности, до которого проявлен образец.

Для крупнозернистого материала получены аналогичные кривые, изображенные на рис. 3, где те же зависимости выражены в более сильной степени. С увеличением оптической плотности образца коэффициент

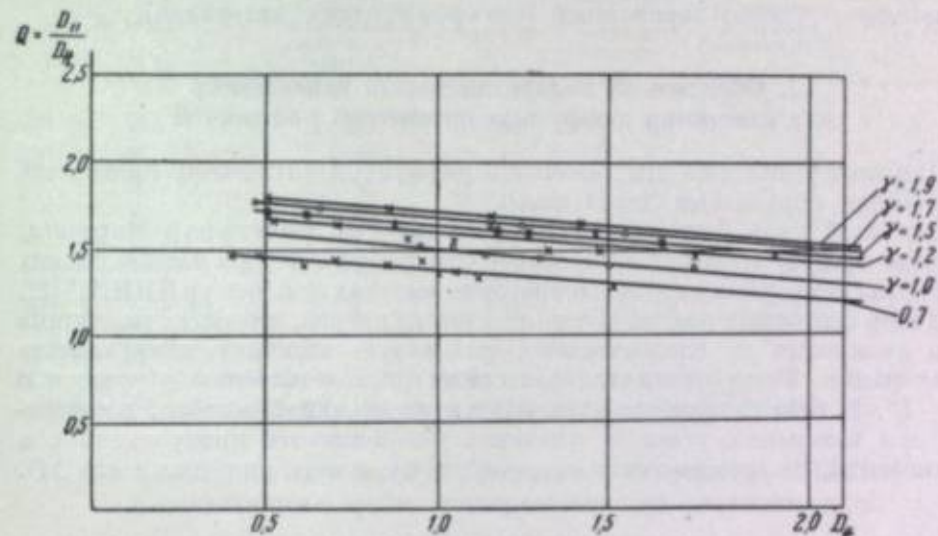


Рис. 2. Зависимость коэффициента  $Q$  от диффузной плотности при различных значениях коэффициента контрастности.  
Позитивная пленка мелкозернистая.

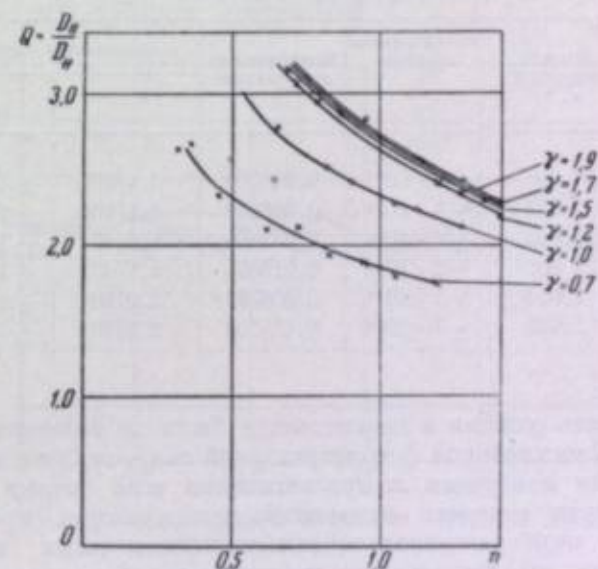


Рис. 3. Зависимость коэффициента  $Q$  от диффузной плотности при различных значениях коэффициента контрастности.

Негативная пленка крупнозернистая.

Каллье  $Q$  значительно уменьшается; с увеличением коэффициента контрастности, в особенности в интервале от  $\gamma = 0,7$  до  $\gamma = 1,2$ ,  $Q$  сильно возрастает, а при дальнейшем повышении коэффициента контрастности это возрастание замедляется. Забегая несколько вперед, уместно сказать,



что результаты измерений величины  $Q$ , произведенных на гониофотометрической установке, полностью подтверждают эти зависимости.

Таким образом коэффициент  $Q$  может характеризовать свойства фотографического материала в отношении его рассеивающей способности (или, иначе говоря, зернистости фотографического материала).

## 2. Образцовый поляризационный денситометр для измерения диффузных оптических плотностей

Для получения истинных значений диффузных оптических плотностей был создан образцовый денситометр.

Для этой цели был выбран поляризационный денситометр Мартенса, который предварительно был проверен при помощи набора неселективных эталонных секторных дисков лаборатории высоких температур ВНИИМ [2].

Набор секторных дисков состоял из шести дисков, имеющих различные углы раскрытия и, следовательно, различную величину коэффициента пропускания. Углы раскрытия секторных дисков известны с точностью до  $\pm 5^\circ$ . В табл. 2 приведены значения относительной ошибки, допущенной при измерении углов  $\alpha$ , значения коэффициента пропускания  $\tau$  и плотности  $D$ , соответствующие каждому диску, и ошибки в плотности  $\Delta D$ .

Таблица 2

Значения относительной ошибки при измерениях  $\alpha$ , значения коэффициента пропускания, оптической плотности и ошибок при измерении оптической плотности

Номер диска	Угол раскрытия $\alpha, ^\circ$	Относительная ошибка $\frac{\Delta \alpha}{\alpha}$	Коэффициент пропускания $\tau$	Оптическая плотность	
				$D$	$\Delta D$
6	72,000	$\pm 2 \cdot 10^{-5}$	0,200000	0,69897	$\pm 1 \cdot 10^{-5}$
5	23,972	$\pm 8 \cdot 10^{-5}$	0,066590	1,17660	$\pm 1 \cdot 10^{-5}$
4	12,047	$\pm 1 \cdot 10^{-4}$	0,033460	1,4755	$\pm 1 \cdot 10^{-4}$
3	6,000	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$	0,01666	1,7783	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$
2	3,022	$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	0,008394	2,0760	$\pm 2 \cdot 10^{-4}$
1	1,992	$\pm 7 \cdot 10^{-4}$	0,005533	2,2570	$\pm 3 \cdot 10^{-4}$

Систематические ошибки в денситометре были по возможности устранены тщательной юстировкой фотометрической головки, учетом нуля прибора при каждом измерении и просветлением всей оптики прибора.

Для повышения точности измерений при проверке производилось смещение нуля прибора дополнительными плотностями; кроме того, фотометрирование различных плотностей велось при определенной, наиболее выгодной яркости измеряемого поля. Результаты проверки приведены в табл. 3.

Из рассмотрения данных этой таблицы видно, что вероятная погрешность при измерении оптических плотностей до 2,3 составляет 0,01, а при измерении оптических плотностей выше 2,3 — 0,02. Поправка к прибору лежит в пределах погрешностей измерений.

Результаты проверки поляризационного денситометра позволили признать данный прибор образцовым — прибором 1-го разряда; он служит

Таблица 3

Результаты проверки точности измерений оптических плотностей

№ диска	Действительное значение измеряемой величины $D$ диска	Показание прибора $D$	Вероятная погрешность результата измерений $D$	Погрешность показаний прибора (в $D$ )	Поправка (в $D$ )
6	0,69897	0,699	$\pm 0,006$	0,000	0,000
5	1,17660	1,179	$\pm 0,007$	+ 0,002	- 0,002
4	1,4755	1,477	$\pm 0,007$	+ 0,001	- 0,001
3	1,7783	1,781	$\pm 0,010$	+ 0,003	- 0,003
2	2,0760	2,076	$\pm 0,012$	0,000	0,000
1	2,2570	2,265	$\pm 0,013$	+ 0,008	- 0,008
Диск 1 + $D = 0,644$	2,901	2,898	$\pm 0,019$	- 0,003	+ 0,003

для проверки наборов поверочных образцов почернений для промышленности и для сличения с ним других типов денситометров.

## 3. Сравнение показаний образцового денситометра ВНИИМ с показаниями других поляризационных денситометров

Показания образцового денситометра ВНИИМ были сопоставлены с показаниями поляризационных денситометров Мартенс-Бехштейна и Полафот.

Сравнительные измерения были выполнены на мелкозернистых и крупнозернистых наборах почернений.

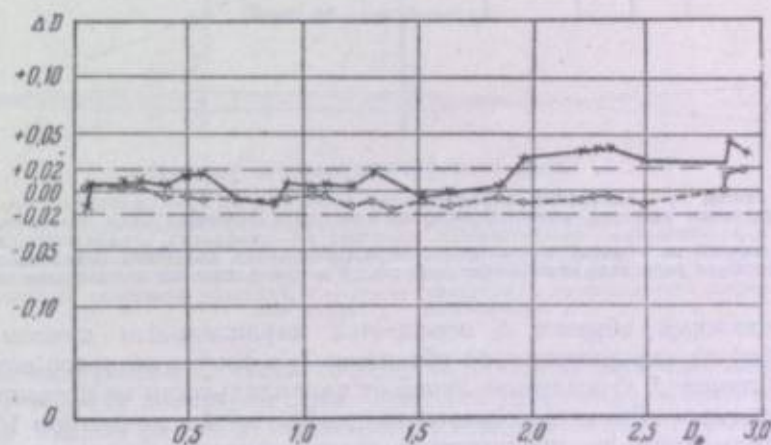


Рис. 4. Кривые расхождения в плотности образцов  $\Delta D$  в зависимости от величины диффузной плотности.

Мелкозернистые почернения (наборы 16/1 и 16/2).  $\times$ - $\times$ - $\times$  —  $\Delta D$  —  $D$  Мартенс —  $D$  ВНИИМ;  $\circ$  —  $\Delta D$  —  $D$  Полафот —  $D$  ВНИИМ.

Результаты представлены на рис. 4, где по оси абсцисс нанесены значения плотностей, измеренных на образцовом денситометре, а по оси ординат — соответствующие им расхождения в плотности  $\Delta D$  для сличаемых приборов.

Из рассмотрения кривых видно, что величина расхождений лежит в пределах точности измерений оптических плотностей.



Это сопоставление еще раз подтвердило тот факт, что поляризационные приборы и приборы не нуждаются в предварительном калибровании по показаниям других приборов и вполне пригодны для применения в качестве образцов денситометров.

#### 4. Точные значения диффузных оптических плотностей

Точные значения диффузных плотностей для 36 исследуемых фотографических почернений получены на образцовом денситометре. Условия измерения плотностей образцов на приборе соответствовали условиям при проверке прибора.

#### 5. Рассеяние света фотографическими почернениями

Схема гониофотометрической установки [3] для исследования рассеяния света фотографическими почернениями показана на рис. 5.

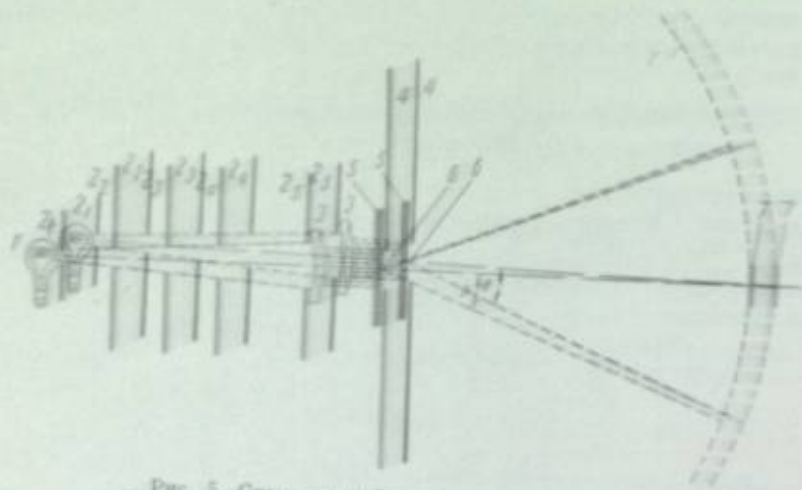


Рис. 5. Схема гониофотометрической установки.

1 — лампа; 2 — ахроматический просветленный объектив; 3 — образец; 4 — диафрагма, ограничивающая измеряемый на образце кружок; 5 — диафрагма, пропускающая собранный прямой пучок; 6 — двухлинзовый склеенный объектив; 7 — экран (диафрагма), пропускающая собранный прямой пучок; 8 — фотоэлемент.

Неподвижный образец 5 освещается параллельным пучком света, выходящим из ахроматического объектива 2, и фокуса которого совмещено с фокусом объектива 2. Отклонение лучей от параллельности не превышает  $1^\circ$ . На заданном образце установлена диафрагма 4 с диаметром 16,5 мм. Вращением пучка не препятствует распространению света в пределах заданного угла  $180^\circ$ . Объектив и последующий образец жестко укреплены на неподвижной части лампы. На подвижной части лампы одним своим концом укреплено поворотное плечо 7, ось вращения которого 6 лежит в плоскости рассматриваемого образца. При перемещении указателя лампы на углы  $\epsilon$  (от  $0$  до  $\pm 90^\circ$ ) в обе стороны от оптической оси системы любая точка поворотного плеча описывает в пространстве подповерхность соответствующего радиуса.

На этой установке при помощи селенового фотоэлемента, соединенного с гальванометром, измерялись величины элементарных световых потоков, выходящих из фотографического почернения и распространяющихся в пространстве под различными углами к оси. При измерении больших

величин световых потоков, превышающих пределы измерений гальванометров, были применены нейтральные стеклянные поглотители, просветленные с обеих сторон. Для устранения постороннего рассеянного света по ходу лучей поставлены диафрагмы. Гониофотометрическая установка была помещена в специально оборудованной темной комнате, стены которой были обтянуты черным материалом.

#### 6. Техника измерений

При исследовании рассеивающих свойств фотографических почернений на гониофотометре определялись следующие величины:

а) элементарный световой поток  $\Phi_e'$ , распространяющийся по оси системы; он измерялся фотоэлементом, помещенным на оси; этот поток включает в себе как световой поток  $\Phi_e$ , рассеиваемый образцом под углом  $\epsilon = 0$ , так и поток направленного света  $\Phi_n$

$$\Phi_e' = \Phi_e + \Phi_n;$$

б) элементарный световой поток  $\Phi_e$ , рассеиваемый образцом под углом  $\epsilon$  ( $\epsilon$  равно углу смещения поворотного плеча относительно оси); этот поток при  $\epsilon = 0$  на оси (телесный угол =  $0,007$  стерадиана) определялся из соотношения:

$$\Phi_e = \Phi_e' - \Phi_n;$$

в) для измерения направленного светового потока  $\Phi_n$  на гониофотометрической установке применено дополнительное устройство. Схема установки показана на рис. 6.

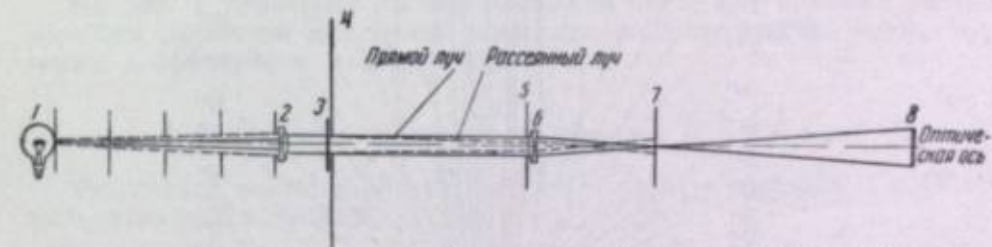


Рис. 6. Дополнительное устройство на гониофотометрической установке

1 — лампа; 2 — ахроматический просветленный объектив; 3 — образец; 4 — диафрагма, ограничивающая измеряемый на образце кружок; 5 — диафрагма, ограничивающая край объектива; 6 — двухлинзовый склеенный объектив; 7 — экран (диафрагма), пропускающая собранный прямой пучок; 8 — фотоэлемент.

Пучок направленного света собирается двухлинзовым склеенным объективом 6 в точку диаметром 2 мм. Фокусное расстояние объектива равно 110 мм. В главном фокусе этого объектива помещается экран 7 с отверстием 2,5 мм, через которое проходит собранный объективом лучи, принадлежащие параллельному пучку. Фотоэлемент 8, расположенный за экраном 7, измеряет, в основном, только направленную составляющую светового потока  $\Phi_n$ . Фотоэлемент установлен на таком расстоянии, чтобы световой пучок покрывал почти все действующее отверстие.

#### 7. Результаты исследования образцов I и III серий

Результаты исследования рассеивающих свойств образцов I и III серий приведены в табл. 4.

Образцы имеют различную оптическую плотность и проявлены до  $\gamma = 1,9$ .



Из рассмотрения данных этой таблицы видно, что относительная величина направленного светового потока  $\frac{\Phi_n}{\Phi_e} \cdot 100$  увеличивается по мере уменьшения оптической плотности фотографического почернения или, иначе говоря, степень рассеяния света уменьшается с уменьшением плот-

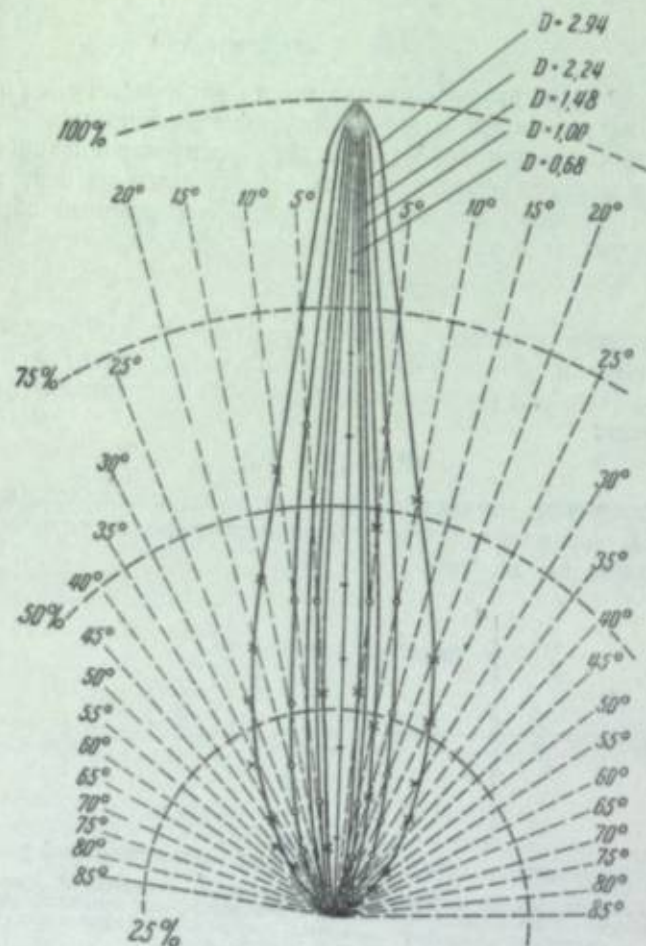


Рис. 7. Кривые рассеяния света для крупнозернистых образцов различной оптической плотности, проявленных до одного значения коэффициента контрастности. Направленный пучок  $\Phi_n$  исключен.  $\gamma = 1,0$ .

ности образца. Для крупнозернистых и мелкозернистых образцов это имеет место в различной степени: относительная величина направленного светового потока для почернения определенной плотности на мелкозернистом фотографическом материале в три с лишним раза больше относительной величины направленного светового потока для почернения той же оптической плотности в случае крупнозернистого материала.

В последней строке этой таблицы приведены результаты измерений световых потоков для опалового стекла. Относительная величина направленного светового потока для опалового стекла, составляющая 3,5%, в некоторой степени характер-

Таблица 4

Результаты исследований рассеивающих свойств образцов I и III серий

Диффузная плотность образца	Образцы проявлены до $\gamma = 1,0$	
	I серия, крупнозернистый слой	III серия, мелкозернистый слой
	$\frac{\Phi_n}{\Phi_e} \cdot 100$	
2,9	14,3	—
2,2	17,0	—
1,5	19,8	65,0
1,0	24,0	75,0
0,7	24,0	75,0
0,5	26,0	82,0
Опаловое стекло	3,5	—

зует погрешность измерения направленных световых потоков ( $\Phi_n$ ) при исследованиях фотографических почернений; очевидно, что для сред, рассеивающих слабее опалового стекла, ошибка будет значительно меньше.

На рис. 7 приведены кривые рассеяния света для крупнозернистых образцов различной оптической плотности, проявленных до одного значения коэффициента контрастности.

#### 8. Результаты исследования образцов II и IV серий

Результаты исследования рассеивающих свойств образцов II и IV серий приведены в табл. 5

Таблица 5

Результаты исследований рассеивающих свойств образцов II и IV серий

Коэффициент контрастности $\gamma$	Диффузная оптическая плотность образцов $D_{\frac{1}{2}} = 1,0$	
	II серия, крупнозернистый слой	IV серия, мелкозернистый слой
	$\frac{\Phi_n}{\Phi_e} \cdot 100$	
1,9	24,0	75,0
1,0	31,5	80,0
0,7	52,5	83,0

В этих сериях выяснилась зависимость рассеяния света от величины коэффициента контрастности (при постоянном значении оптической плот-



ности) для образцов крупнозернистого и мелкозернистого фотографических материалов.

Так, для крупнозернистого образца оптической плотности  $D = 1,0$  при  $\gamma = 1,9$  относительная величина направленного светового потока равна 24%, а для образца той же оптической плотности, но проявленного до  $\gamma = 0,7$ , эта величина увеличивается больше, чем вдвое, и равна 52,5%.

Итак, с увеличением коэффициента контрастности, до которого образец проявлен (при постоянной оптической плотности), величина рассеянного светового потока увеличивается, а направленная составляющая светового потока  $\Phi_n$ , соответственно, уменьшается.

Относительная величина направленного светового потока для мелкозернистого образца с  $\gamma = 1,9$  в три с лишним раза больше таковой для образца крупнозернистого материала.

### 9. Интегральные оптические плотности

Определение интегральной оптической плотности образцов почернений посредством интегрирования результатов гониофотометрических измерений

Расчет величины общего светового потока  $\Phi_0$ , выходящего из фотографического почернения (а следовательно, и  $D_0$ ) путем интегрирования

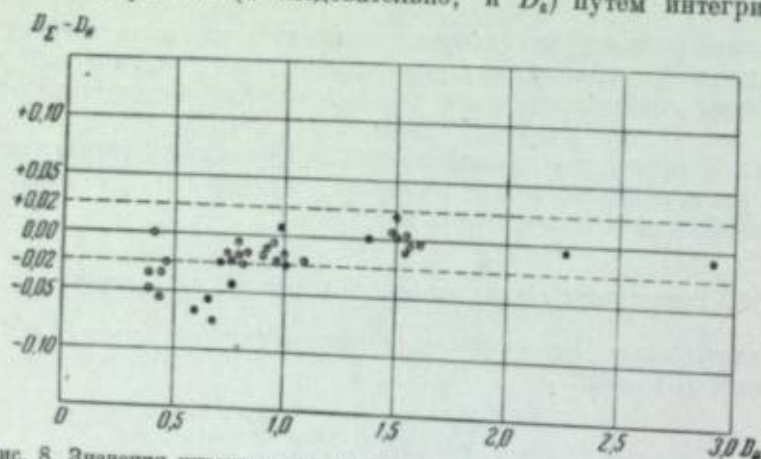


Рис. 8. Значения интегральных оптических плотностей для всех исследованных образцов почернений.  $D_z$  — математическое интегрирование элементарных световых потоков.

● — крупнозернистые образцы почернений; ⊙ — мелкозернистые образцы почернений.

значений элементарных световых потоков  $\Phi_e$ , рассеянных образцом под всеми возможными углами  $e$ , выполнен по формуле [4]:

$$\Phi_0 = 2\pi l^2 \Sigma E_e C_e,$$

где  $E_e$  — освещенность фотоэлемента при измерении светового потока в направлении  $e$ ;

$C_e$  — угловой коэффициент в направлении  $e$ ;

$l$  — расстояние от исследуемого образца до фотоэлемента (равное 18,2 см).

Этим способом расчета были получены значения интегральных оптических плотностей для всех исследованных образцов почернений. Результаты расчета для большей наглядности приведены на рис. 8.

Для большинства образцов с плотностью, большей 1,0, расхождение ( $\Delta$ )  $D = D_z - D_0$  лежит в пределах точности измерений оптических плотностей на денситометре. Это говорит об отсутствии систематических ошибок при исследовании образцов на гониофотометрической установке и подтверждает правильность выбранного метода исследования и достоверность полученных результатов.

### 10. Определение интегральной оптической плотности образцов почернений при помощи фотоэлемента, помещенного в контакт с образцом

Измерения оптических плотностей селеновым фотоэлементом для всех исследуемых образцов были выполнены на гониофотометрической установке путем измерений общего светового потока, падающего на образец, и светового потока, прошедшего через образец. На рис. 9 показаны ре-

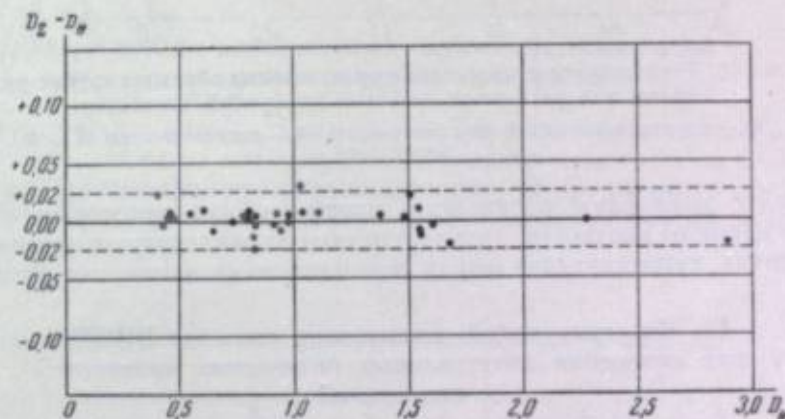


Рис. 9. Расхождения в плотности при измерении образцов фотоэлементом для различных значений диффузной плотности.

● — крупнозернистые образцы почернений; ⊙ — мелкозернистые образцы почернений.

зультаты измерений. По оси абсцисс отложены значения диффузных плотностей образцов, а по оси ординат — соответствующие им расхождения в плотности при измерении образцов фотоэлементом. Величина расхождений  $D_z - D_0$  лежит в пределах точности измерений. Это подтверждает возможность применения фотоэлементов в технических денситометрах.

### 11. Определение интегральной оптической плотности образцов почернений при помощи светомерного шара

Измерения интегральных оптических плотностей при помощи светомерного шара (диаметром 150 мм) и селенового фотоэлемента были выполнены с источником света гониофотометрической установки. Образец закрывал одно из отверстий светомерного шара, а второе отверстие шара было закрыто фотоэлементом. С целью устранения возможного прямого освещения фотоэлемента в шаре были установлены два непрозрачных экрана.

Результаты измерений показаны на рис. 10, где по оси абсцисс отложены значения диффузных оптических плотностей образцов, а по оси ординат — соответствующие им расхождения в плотности при измерении образцов



светомерным шаром. Для большинства измеренных образцов величина расхождения в плотностях  $D_{\Sigma} - D_{\phi}$  имеет положительное значение. Величина интегральной оптической плотности, измеренной при помощи шара,

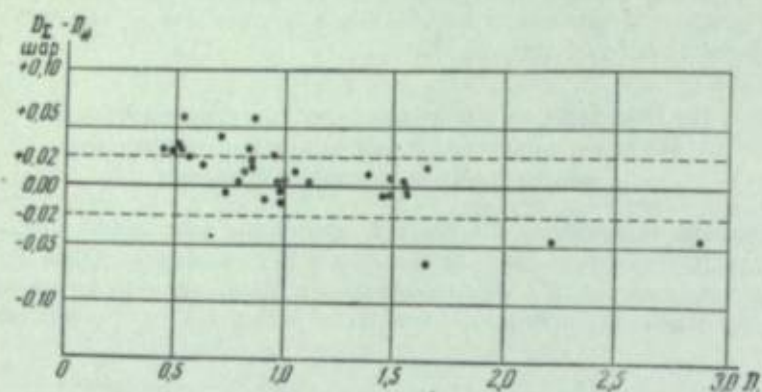


Рис. 10. Расхождения в плотности при измерении образцов светомерным шаром для различных значений диффузной плотности.

● — крупнозернистые образцы почернений; ○ — мелкозернистые образцы почернений.

превышает диффузную оптическую плотность для некоторых образцов на 0,06 единицы плотности. Эти результаты характеризуют принципиальное отличие, существующее между двумя методами измерения плотностей.

## 12. Интегрирующий денситометр системы ВНИИМ для измерения интегральных оптических плотностей почернений

Схема этого прибора, предложенная И. А. Черным, приведена на рис. 11. Измеряемое фотографическое почернение освещается пучком света, близким к параллельному. Отклонение от параллельности составляет

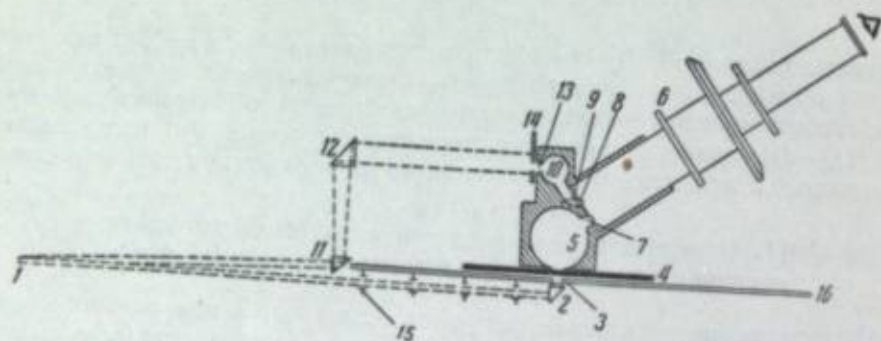


Рис. 11. Схема интегрирующего денситометра ВНИИМ.

1 — источник света; 2 — линза с прямой внутренним отражением; 3 — диафрагма; 4 — фотографическое почернение; 5 — интегрирующая сфера; 6 — поляризационный фотометр; 7, 8 — окна фотометра; 9, 11, 12 — приемы полного отражения; 10 — малая интегрирующая сфера; 13 — входное отверстие; 14 — устройство, диафрагмирующее отверстие; 15 — ряд диафрагм; 16 — столик прибора.

около  $1^\circ$ . Весь световой поток, выходящий из фотографического почернения, попадает в светомерный шар, яркость стенок которого измеряется образцовым поляризационным фотометром. Второй пучок света (пучок

сравнения) берется от того же источника света. Делая два измерения (одно при наличии измеряемого почернения, а другое в его отсутствие), находим коэффициент пропускания испытуемого образца, а отсюда его интегральную оптическую плотность.

Наибольшая трудность при создании интегрирующего денситометра заключалась в выборе источника света большой яркости, обладающего настолько большим световым потоком, чтобы можно было измерить образцы почернений, обладающие оптической плотностью  $D = 3,0$  (ослабление измеряемого светового пучка в 1000 раз).

Источником света была выбрана ртутная лампа сверхвысокого давления типа СВДШ-1000. В качестве фотометрирующего устройства в интегрирующем денситометре была применена образцовая поляризационная фотометрическая головка, позволяющая измерять интегральные оптические плотности с вероятной погрешностью результата, равной погрешности при измерении диффузных оптических плотностей.

## 13. Значения интегральных оптических плотностей исследуемых образцов почернений

Точные значения интегральных плотностей всех исследуемых образцов почернений получены на интегрирующем денситометре системы ВНИИМ.

Результаты измерений представлены на рис. 12. Из рассмотрения этого рисунка видно, что величины интегральной оптической плотности превы-

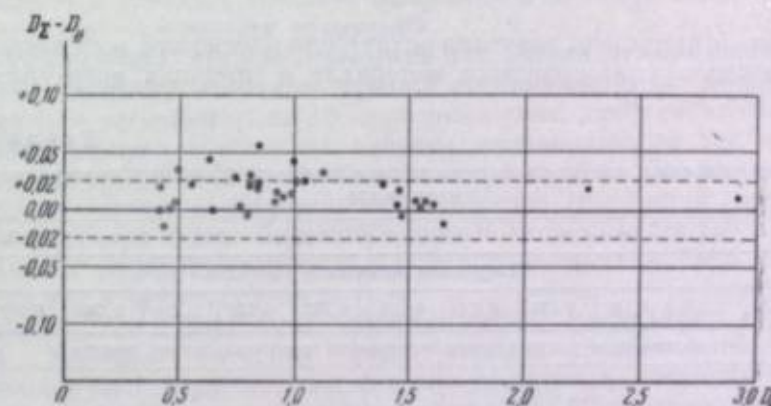


Рис. 12. Расхождения в плотности при измерении образцов интегрирующим денситометром ВНИИМ для различных значений диффузной плотности.

● — крупнозернистые образцы почернений; ○ — мелкозернистые образцы почернений.

шают значения диффузной оптической плотности не более чем на 0,05 единицы плотности; 78% исследованных образцов показали совпадение в результатах в пределах точности измерения оптических плотностей.

Это также подтверждается результатами измерения интегральных плотностей при помощи светомерного шара.

В 1951 г. Международная организация по стандартизации [5] предложила ряду стран, в том числе и СССР, принять в качестве международного стандарта калибрование всех денситометрических приборов в значениях интегральных оптических плотностей.

В результате проверки предложения Международной организации по стандартизации денситометрическая лаборатория ВНИИМ пришла



к заключению, что это предложение нецелесообразно, и в полном согласии с рядом других организаций СССР (НИКФИ, ГОИ, ЛИКИ и др.) отрицательно отнеслась к нему.

#### 14. Нахождение значений оптических плотностей для любого заданного апертурного угла воспринимающего устройства

Для того, чтобы количественно изучить влияние апертуры воспринимающего устройства на измеряемое значение оптической плотности, некоторые экспериментаторы строили денситометры со сложными оптическими устройствами, позволяющими по желанию изменять апертуры пучков. Однако этот способ становился мало надежным при больших апертурах и вовсе неосуществимым для апертур, близких к  $180^\circ$  телесного угла.

Количественные измерения интересующей нас зависимости оказалось возможным выполнить более простым путем, а именно, путем вычисления значений оптических плотностей по измерениям пространственного распределения рассеяния света исследуемыми почернениями.

Величина коэффициента пропускания образца почернения определялась как отношение светового потока  $\Phi_e$ , вышедшего из образца в пределах апертурного угла  $2e$ , к полному световому потоку  $F$ , упавшему на образец:

$$\tau = \frac{\Phi_e}{F} \cdot 100.$$

В табл. 6 приведены значения оптических плотностей всех исследованных образцов крупнозернистого материала в пределах апертурных углов от  $1^\circ 20'$  до  $160^\circ$ .

Таблица 6

Значения оптических плотностей всех исследованных образцов крупнозернистого материала

Углы $2e$	$\gamma = 1,9$												$\gamma = 1,0$												$\gamma = 0,7$											
	Диффузная оптическая плотность												Оптическая плотность при различных углах восприятия, равная $2e$												Оптическая плотность при различных углах восприятия, равная $2e$											
	2,932	2,270	1,480	0,970	0,720	0,530	1,373	1,030	0,650	1,700	0,800	0,500	2,932	2,270	1,480	0,970	0,720	0,530	1,373	1,030	0,650	1,700	0,800	0,500	2,932	2,270	1,480	0,970	0,720	0,530	1,373	1,030	0,650	1,700	0,800	0,500
$1^\circ 20'$	5,530	4,490	3,370	2,480	2,080	1,680	2,994	2,413	1,750	2,952	1,800	1,424	5,530	4,490	3,370	2,480	2,080	1,680	2,994	2,413	1,750	2,952	1,800	1,424	5,530	4,490	3,370	2,480	2,080	1,680	2,994	2,413	1,750	2,952	1,800	1,424
5	4,474	3,510	2,470	1,670	1,342	0,920	2,270	1,730	1,120	2,530	1,390	1,340	4,474	3,510	2,470	1,670	1,342	0,920	2,270	1,730	1,120	2,530	1,390	1,340	4,474	3,510	2,470	1,670	1,342	0,920	2,270	1,730	1,120	2,530	1,390	1,340
20	3,610	2,764	1,850	1,180	0,832	0,560	1,720	1,234	0,720	2,022	0,950	0,802	3,610	2,764	1,850	1,180	0,832	0,560	1,720	1,234	0,720	2,022	0,950	0,802	3,610	2,764	1,850	1,180	0,832	0,560	1,720	1,234	0,720	2,022	0,950	0,802
40	3,260	2,500	1,660	1,070	0,760	0,510	1,670	1,120	0,643	1,824	0,850	0,712	3,260	2,500	1,660	1,070	0,760	0,510	1,670	1,120	0,643	1,824	0,850	0,712	3,260	2,500	1,660	1,070	0,760	0,510	1,670	1,120	0,643	1,824	0,850	0,712
60	3,093	2,380	1,580	1,020	0,731	0,480	1,452	1,060	0,620	1,722	0,804	0,680	3,093	2,380	1,580	1,020	0,731	0,480	1,452	1,060	0,620	1,722	0,804	0,680	3,093	2,380	1,580	1,020	0,731	0,480	1,452	1,060	0,620	1,722	0,804	0,680
80	2,960	2,290	1,540	1,000	0,720	0,470	1,412	1,030	0,610	1,670	0,781	0,663	2,960	2,290	1,540	1,000	0,720	0,470	1,412	1,030	0,610	1,670	0,781	0,663	2,960	2,290	1,540	1,000	0,720	0,470	1,412	1,030	0,610	1,670	0,781	0,663
100	2,930	2,280	1,520	0,990	0,710	0,470	1,390	1,020	0,600	1,630	0,770	0,653	2,930	2,280	1,520	0,990	0,710	0,470	1,390	1,020	0,600	1,630	0,770	0,653	2,930	2,280	1,520	0,990	0,710	0,470	1,390	1,020	0,600	1,630	0,770	0,653
120	—	2,270	1,510	0,982	0,710	0,463	1,380	1,010	0,593	1,610	0,761	0,650	—	2,270	1,510	0,982	0,710	0,463	1,380	1,010	0,593	1,610	0,761	0,650	—	2,270	1,510	0,982	0,710	0,463	1,380	1,010	0,593	1,610	0,761	0,650
140	—	—	1,500	0,980	0,710	0,463	1,374	1,010	0,591	1,601	0,760	0,640	—	—	1,500	0,980	0,710	0,463	1,374	1,010	0,591	1,601	0,760	0,640	—	—	1,500	0,980	0,710	0,463	1,374	1,010	0,591	1,601	0,760	0,640
160	—	—	—	—	0,710	0,460	—	—	—	—	—	0,640	—	—	—	—	0,710	0,460	—	—	—	—	—	0,640	—	—	—	—	0,710	0,460	—	—	—	—	—	0,640

Из рассмотрения полученных результатов следует, что ограничение апертуры воспринимающего устройства углом в  $120^\circ$  дает ошибку в необходимых значениях плотностей, как правило, не выходящую за пределы 0,02 единицы плотности. Эта ошибка быстро растет при дальнейшем уменьшении телесного угла.

#### Выводы

1. Показано, что поляризационные фотометры в принципе пригодны для применения в качестве образцовых денситометров, не нуждающихся в предварительном калибровании по показаниям других приборов.

2. Создан образцовый поляризационный денситометр для измерения диффузных плотностей, который служит для проверки поверочных образцов почернений и для проверок денситометров различных систем.

3. Показано, в какой степени рассеивающая способность фотографического почернения зависит от зернистости почернения, величины оптической плотности и коэффициента контрастности, до которого проявлено почернение.

4. Подтверждено, что коэффициент Калле может служить характеристикой физических свойств фотографического почернения.

5. Создан интегрирующий денситометр системы ВНИИМ для измерения истинных значений интегральных плотностей почернений.

6. Показано, что значение интегральной оптической плотности превышает величину диффузной оптической плотности не более чем на 0,05 единицы плотности.

7. Признано иррациональным предложение Международной организации по стандартизации принять в качестве международного стандарта калибрование денситометров в значениях интегральных плотностей.

8. Показано, что оптическая плотность, измеренная фотоэлементом в контакте с образцом почернения, совпадает с диффузной оптической плотностью в пределах точности измерений и что этот метод может быть допущен для технических измерений.

9. Установлено, что при освещении почернения пучком света, близким к параллельному, апертура пучка, воспринимаемого денситометром, должна быть не меньше, чем  $120^\circ$  телесного угла, для того, чтобы значения плотности лежали в пределах допуска, установленного для диффузных плотностей в ГОСТ 2817-50. Иначе говоря, при воспринимаемом пучке, близком к нормально-выходящему из образца, последний должен быть освещаем пучком света, имеющим телесный угол не менее  $120^\circ$ , а в случае применения диффузного освещения диффузор должен быть близким к идеальному в пределах этого угла.

Работа выполнена под руководством кандидата техн. наук И. А. Черного, которому автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность; ряд ценных указаний по технике измерений и обработке результатов получен от проф. П. М. Тиходева.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Eggert, A. Küster. *Wiss. Veröff. Agfa*, 1935, 4, 49—57.
2. А. Н. Гордов. *Труды ВНИИМ*, вып. 9/69, 1950.
3. В. А. Коридорф. *Труды ВНИИМ*, вып. 16/76, 1951.
4. П. М. Тиходев. *Световые измерения в светотехнике*, 1936, стр. 311.
5. ISO Recommendation. 1951, № 4.



С. С. ГИЛЕВ, З. А. СКВОРЦОВА, В. А. СЛЕПОВА  
и Л. Н. ЮЛИНА

### КЛИНОВОЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДЕНСИТОМЕТР

Сенситометрические методы, применяемые для контроля свойств и процессов обработки фотографических материалов, требуют большого количества измерений диффузных оптических плотностей фотографических почернений [1]. Для этих целей до последнего времени применялись преимущественно визуальные денситометры. Недостатком этих денситометров в вышеуказанном отношении является утомляемость глаза при работе на них и, как следствие ее, понижение точности результатов измерения. Сравнительно давно возник вопрос об использовании для этих измерений фотоэлементов, уже получивших широкое применение в различных типах фотометров. Однако разнообразные конструкции фотоэлектрических фотометров, предназначенных для измерения оптической плотности в направленном свете, не удовлетворяют требованиям, предъявляемым для измерения диффузных оптических плотностей почернений, полученных на различных фотографических материалах, различно проявленных.

Для диффузного освещения измеряемого образца в большинстве случаев применяется молочное стекло, располагаемое в контакте с измеряемым образцом. Этот способ освещения является общепринятым в различных конструкциях визуальных денситометров, применяемых для технических измерений. Его применение дает в различных конструкциях визуальных приборов одинаковые результаты измерения почернений, полученных на фотографических материалах различной зернистости.

Денситометры, применяемые для технических измерений, должны позволять измерять диффузную оптическую плотность в интервале от 0 по крайней мере до 3,0, с точностью не ниже  $\pm 0,02$ . На рис. 1 приведены в качестве иллюстрации различия в результатах измерений диффузной оптической плотности фотографических почернений, проведенных на двух образцовых поляризационных денситометрах. Очевидно, что фотоэлектрические денситометры должны удовлетворять тем же указанным выше требованиям.

Для получения необходимой чувствительности фотоэлектрического денситометра требуется создать достаточно высокую освещенность на поверхности фотоэлементов, для чего желательно использовать весь пучок света, прошедший через измеряемый образец. Следовательно, в этом случае целесообразно использовать схему, соответствующую измерению интегральной оптической плотности [2]. Наряду с этим, должно быть учтено различие действия световых пучков, падающих на поверхность фотоэлемента под различными углами, и многократное отражение света между поверхностью фотоэлемента и измеряемым образцом. На-

конец, для того, чтобы результаты измерений соответствовали данным, получаемым на визуальных денситометрах, кривая спектральной светочувствительности фотоэлемента должна быть близка к кривой спектральной чувствительности глаза. Необходимость учета всех этих условий и соз-

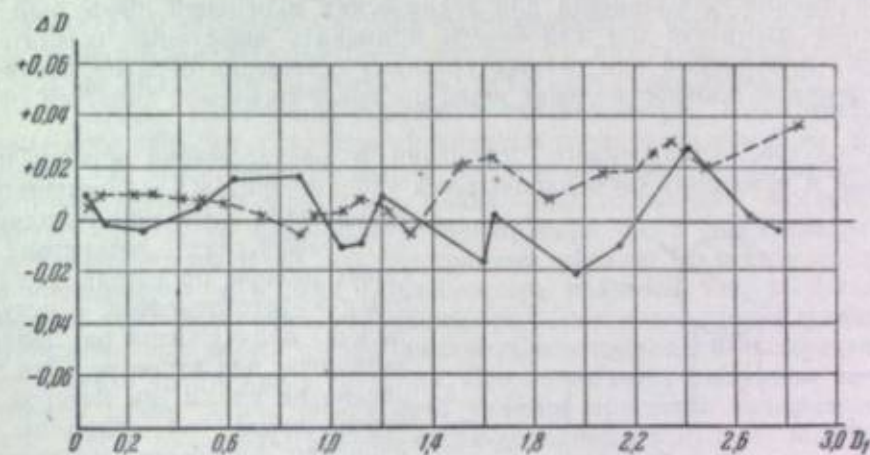


Рис. 1. Отклонения оптической плотности  $\Delta D = D_2 - D_1$ , полученные при измерении фотографических почернений на двух поляризационных денситометрах:

— x — x — x — двухцветные пластинки; — • — • — пластинки инфракрасные.

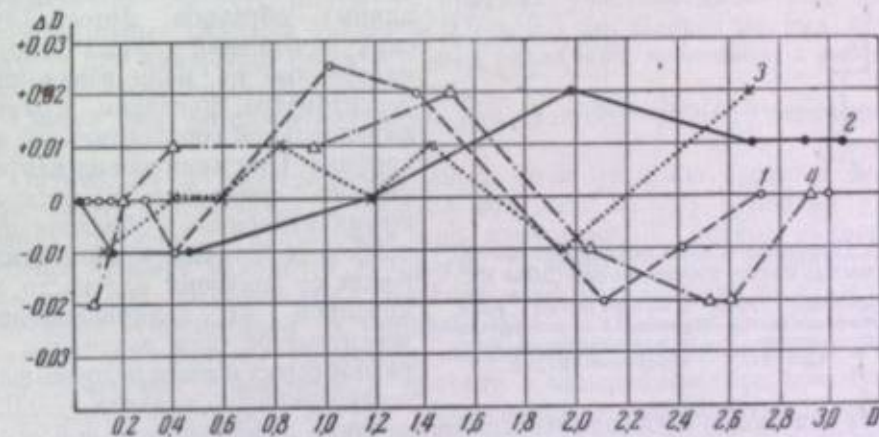


Рис. 2. Отклонения оптической плотности, измеренной на приборе ДФЗ-10, от результатов измерения плотности тех же образцов на поляризационном денситометре:

1 — почернения, полученные на пленке Пантрон; 2 — почернения, полученные на пленке инфракрасной; 3 — графитные желатиновые пленки; 4 — серые пленки, окрашенные красителями.

дает некоторые трудности при создании фотоэлектрических денситометров, позволяющих получать результаты, которые соответствовали бы результатам измерений диффузной оптической плотности на поляризационном денситометре.

В связи с этим нами в 1948—1950 гг. были проведены исследования, которые преследовали задачу выбора целесообразной оптической схемы фотоэлектрического денситометра с применением селеновых фотоэлементов.



тов. В результате этих работ было подтверждено, что в фотоэлектрическом денситометре следует использовать схему измерения интегральной оптической плотности. Для этого поверхность селенового фотоэлемента следует располагать почти в контакте с измеряемым образцом. При таком расположении фотоэлемента для технических измерений диффузной оптической плотности нет надобности применять диффузный осветитель, так как получаемые при разных условиях освещения образца различия в оптической плотности лежат ниже пределов требуемой точности измерения.

В случае направленного освещения и расположения образца подложкой к источнику света наблюдается удовлетворительное соответствие

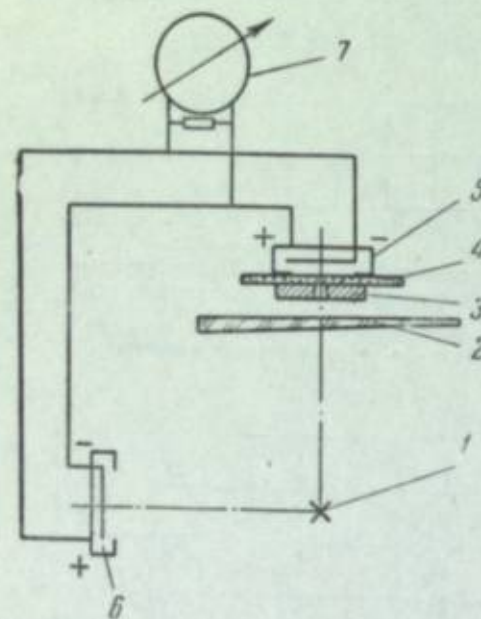


Рис. 3. Принципиальная оптическая и электрическая схема денситометра ДФЭ-10:

1 - источник света; 2 - оптический клин; 3 - диафрагма; 4 - образец; 5 - измерительный фотоэлемент; 6 - компенсационный фотоэлемент; 7 - гальванометр.

результатов измерений различных фотографических почернений и серых пленок, произведенных при помощи фотоэлементов, с результатами, получаемыми на поляризационном денситометре. Это показано на рис. 2, на котором по вертикальной оси отложены отклонения плотности, измеренной на фотоэлектрическом денситометре, от плотности тех же образцов, измеренной на образцовом поляризационном денситометре. Диффузные оптические плотности различных образцов фотографических почернений и серых пленок, измеренные на поляризационном денситометре, показаны прямой, параллельной горизонтальной оси графика. При применении направленного освещения и расположении измеряемых образцов подложкой к источнику света отклонения от значения плотности, измеренной на поляризационном денситометре, для различных образцов серых пленок не превышают установленного допуска  $\pm 0,02$ .

Все эти опыты проводились при применении дифференциальной схемы с двумя селеновыми фотоэлементами. Применение такой схемы имеет ряд преимуществ по сравнению со схемой прямого отсчета. Для наибольшей надежности действия данной схемы измерения целесообразно вести при постоянной освещенности на измерительном и компенсационном фотоэлементах. Поэтому измерительный оптический клин необходимо располагать в том же световом пучке, которым освещается измеряемый образец. Точность работы прибора в пределах всего измеряемого диапазона плотностей зависит также от тщательности изготовления и градуировки клина.

На основе проведенного исследования был разработан технический образец клинового фотоэлектрического денситометра, принципиальная оптическая и электрическая схема которого показана на рис. 3.

Этот денситометр, выпущенный промышленностью под шифром ДФЭ-10, представляет собой прибор с двумя селеновыми фотоэлементами, вклю-

ченными по дифференциальной схеме. Источник света, питаемый от сети через трансформатор, дает два световых пучка. Один из них пересекает участок кругового оптического клина и, пройдя через отверстие диафрагмы и измеряемый образец, освещает поверхность измерительного фотоэлемента. Второй, постоянный по интенсивности, пучок света освещает поверхность второго компенсационного фотоэлемента. Фотоэлементы включены через гальванометр навстречу друг другу и, при равенстве актиничных потоков на них, разность получаемых фототоков равна нулю, что соответствует нулевому положению указателя гальванометра. При отсутствии измеряемого образца равенство актиничных потоков на том и на другом фотоэлементе достигается введением перед измерительным фотоэлементом некоторой плотности кругового клина. Это положение соответствует нулевому отсчету по шкале плотностей прибора. Если перед измерительным фотоэлементом поместить измеряемый образец, то освещенность на нем уменьшается, и в цепи гальванометра появится ток, вызывающий смещение указателя нуля гальванометра. Для возвращения указателя в нулевое положение необходимо увеличить освещенность на измерительном фотоэлементе до прежнего значения. Это достигается введением на пути светового пучка более прозрачного участка кругового измерительного клина. Когда указатель гальванометра установлен в нулевое положение, по шкале плотностей прибора отсчитывают диффузную оптическую плотность измеряемого образца. Шкала плотностей денситометра градуируется по набору эталонированных почернений, диффузные оптические плотности которых измерены на образцовом поляризационном денситометре.

Денситометр снабжен двумя взаимозаменяемыми диафрагмами, позволяющими измерять плотности круглых участков диаметром 3 мм и прямоугольных участков размером  $0,5 \times 2,5$  мм. Первая из них предназначена для измерения сенситограмм и различных негативов, а вторая — для измерения спектросенситограмм.

Общий вид фотоэлектрического денситометра ДФЭ-10 приведен на рис. 4 и 5.

Оптические и электрические части прибора смонтированы внутри корпуса. На внешнюю часть корпуса вынесены только рукоятки управления прибором, используемые при измерении. В центре наклонного столика прибора находится диафрагма 1, через которую освещается измеряемый участок почернения. Эта диафрагма расположена на фоне белой пластинки, укрепленной на корпусе прибора. Измерительный фотоэлемент на пружинящем держателе смонтирован внутри рычага 2 и в момент измерения приводится в контакт с измеряемым образцом. Второй фотоэлемент находится внутри корпуса под откидывающейся верхней крышкой прибора 16. Прибор устанавливают по уровню 3 и включают в сеть переменного тока через прилагаемый к нему трансформатор. При этом включаются осветительные лампы прибора. Окно 4 служит для наблюдения указателя нуля гальванометра, который при выключенных фотоэлементах должен совпадать с прерывистым индексом, находящимся между штрихами бисектора. Для корректировки нуля гальванометра служит рукоятка 5. Отсчет плотности производится в окне 8 по шкале, нанесенной на измерительном круговом клине, который вращается при помощи маховичка 7. При отсутствии измеряемого образца и нулевом положении индекса шкалы плотностей указатель гальванометра должен находиться между штрихами бисектора. Для корректировки нулевого положения денситометра предусмотрен компенсационный клин 9.

Для удобства измерения сенситограмм, полученных на пленках различного размера, к денситометру прилагаются рамки для пленок разме-



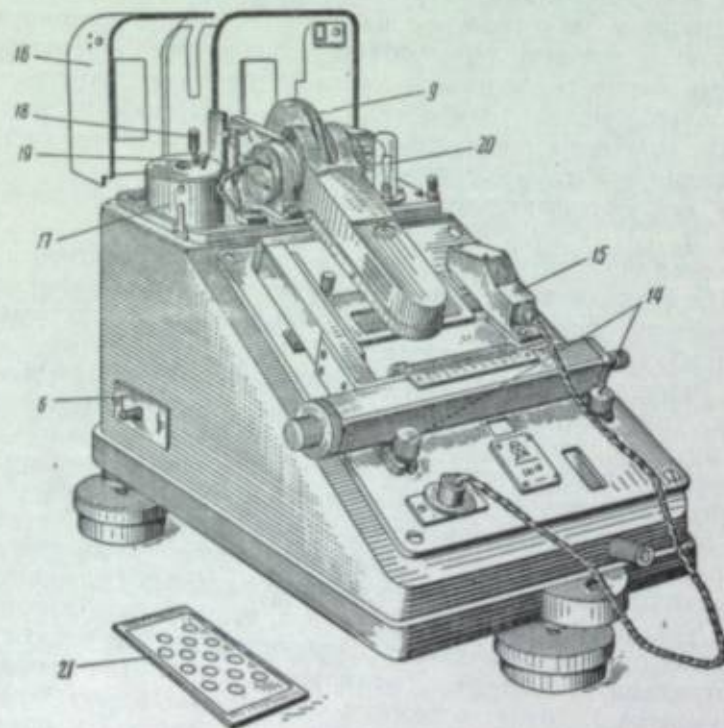
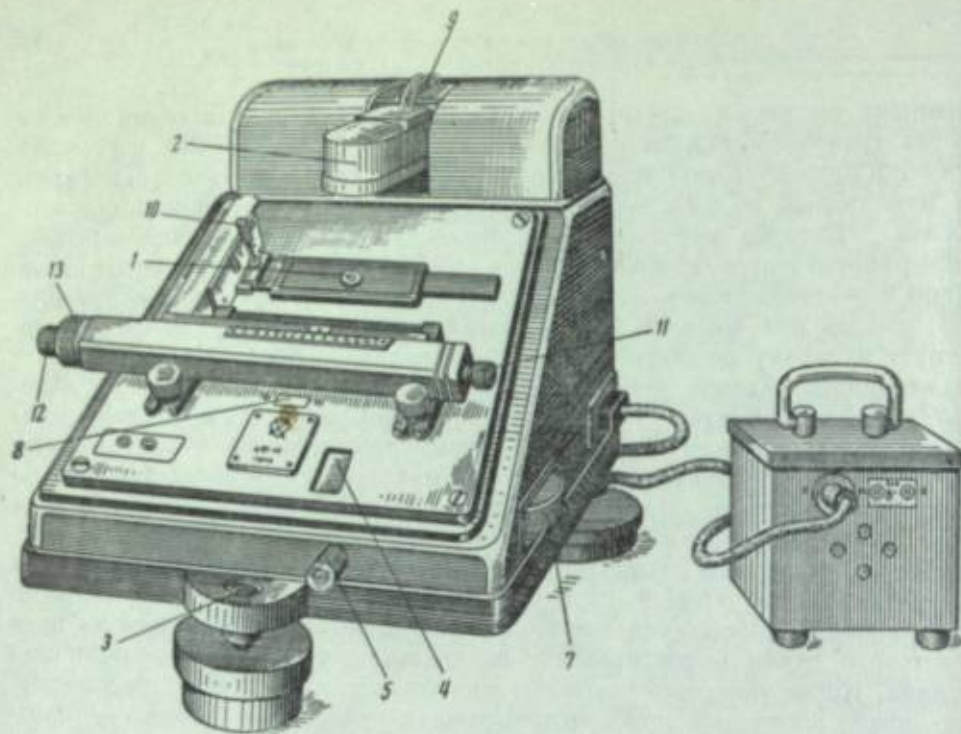


Рис. 4 и 5. Общий вид денситометра ДФЭ-10.

1 — диафрагма; 2 — рычаг с измерительным фотоэлементом; 3 — уровень; 4 — шкала гальванометра; 5 — рукоятка для точной настройки нуля; 6 — выключатель фотоэлементов; 7 — механизм, управляющий вращением измерительного клина; 8 — окно для отсчета плотности; 9 — компенсационный клин; 10 — винт, закрепляющий рамку; 11 — рукоятка, включающая механизм фиксатора; 12 — рукоятка для вертикального движения рамки; 13 — рукоятка для продольного перемещения рамки с сенситограммой; 14 — винты, закрепляющие препаратодержатель; 15 — двукратная лупа с осветителем; 16 — верхняя откидывающаяся крышка; 17 — гальванометр; 18 — арретир гальванометра; 19 — винт для грубой настройки нуля; 20 — лампа К-7 12 в, 20 вт; 21 — набор эталонированных почернений.

ром  $9 \times 12$  см,  $3 \times 12$  см и  $1,6 \times 12$  см и рамка для пластинок размером  $9 \times 12$  см. При помощи винта 10 рамка с сенситограммой закрепляется на держателе препаратодержателя. Кольцо с накаткой 12 служит для поперечного перемещения сенситограммы; продольное перемещение производится поворотом рукоятки 13. Рукояткой 11 включается фиксатор продольного перемещения сенситограммы. При включенном фиксаторе поворот рукоятки 13 перемещает сенситограмму на одно поле (на 5 мм).

Для измерения плотностей на пленках большого формата освобождают винты 14 и препаратодержатель снимают со столика прибора. Для удобства установки измеряемых участков спектросенситограмм по шкале длин волн к прибору прилагается двукратная лупа с осветителем 15, закрепляемая на площадке каретки препаратодержателя. При помощи шнура и вилки осветитель лупы подключается в цепь питания через штепсельное гнездо, расположенное на наклонном столике прибора.

На рис. 5 денситометр показан с откинутой верхней крышкой 16. При этом виден гальванометр 17, винт арретира гальванометра 18, винт грубой корректировки нуля 19, компенсационный клин 9, лампа К-7 (20), теплозащитные светофильтры и рукоятка для включения серых светофильтров. Необходимость включения серых светофильтров возникает при установке нуля для измерений с прямоугольной диафрагмой размером  $0,5 \times 2,5$  мм. Для проверки правильности работы прибора к нему прилагается пластина 21, содержащая набор эталонированных почернений.

При проведении измерений на приборе ДФЭ-10 измеряемый образец устанавливается подложкой к источнику света, что обеспечивает правильность измерения диффузной оптической плотности различных серых пленок. Следует также иметь в виду, что вследствие высокой чувствительности прибора колебания нулевого указателя в пределах штрихов бисектора не сказываются в существенной мере на результатах измерения.

Испытание приборов серийного выпуска показало, что получаемые на них результаты измерения соответствуют диффузным оптическим плотностям, измеренным на поляризационном денситометре.

Существенным преимуществом денситометра ДФЭ-10, по сравнению с визуальными клиновыми денситометрами типа ИФТ-11, является то, что, исключая утомляемость глаза при проведении измерений, он позволяет получать лучшую воспроизводимость результатов. По сравнению с фотоэлектрическими денситометрами, построенными по схеме прямого отсчета, денситометр ДФЭ-10 более надежен при проведении массовых измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 2817-50. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
2. ГОСТ 2653-44. Основные понятия и величины фотографической сенситометрии. Терминология.



А. Т. АЩЕУЛОВ, Т. А. ПАВЛИЧУК и М. Д. ХУХРИНА

## О ЗАВИСИМОСТИ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ АПЕРТУРЫ ОБЪЕКТИВА

### Введение

Вопрос о влиянии апертуры объектива на разрешающую способность светочувствительных слоев был предметом нескольких экспериментальных и теоретических работ отечественных и иностранных исследователей. В этой области к настоящему времени накоплен довольно большой экспериментальный материал и за последнее десятилетие созданы физические представления о природе явления и разработаны основы количественной теории. Величина разрешающей способности фотографического материала определяется контрастом оптического изображения решетки, проецируемого на слой, рассеянием и поглощением света в эмульсионном слое и фотографическими свойствами последнего. Значение контраста мира и апертуры объектива состоит в том, что они влияют на контраст оптического изображения.

Однако в рассматриваемой проблеме многие вопросы требуют дальнейшего изучения. В настоящей работе исследовалась зависимость разрешающей способности панхроматических фотографических материалов от апертуры объектива в двух областях спектра — синей (область собственной чувствительности) и красной (область сенсibilизированной чувствительности).

### 1. Контраст в оптическом изображении решетки и теоретическая разрешающая сила объектива

*А. Распределение освещенности в изображении точечных и линейных источников света и теоретическая разрешающая сила объектива*

Как известно, изображение бесконечно удаленной светящейся точки, находящейся на оптической оси практически безаберрационного объектива, состоит из светлого пятна, окруженного концентрическими кольцами. Яркость светлых колец резко убывает от центра к периферии. Распределение освещенности в изображении для этого случая дается известной формулой Эри (1834):

$$E = \frac{4J_1^2(L)}{L}, \quad (1)$$

где  $E$  — освещенность;

$J_1$  — функция Бесселя первого рода первого порядка;

$L$  — расстояние от центра изображения, выраженное в оптических единицах.

Если  $p$  — отношение радиуса входного зрачка объектива  $f$  к его фокусному расстоянию  $f$  или апертура пучка, сходящегося к изображению точки (ниже это отношение будет называться апертурой объектива),  $\sigma$  — линейное расстояние от центра изображения и  $\lambda$  — длина волны света, то

$$L = \frac{2\pi p}{\lambda} \sigma.$$

Освещенность  $E$  в минимумах равна нулю. Первый минимум находится при  $L = 3,83$ .

Случай с двумя тесно расположенными точечными источниками света подробно исследован В. Е. Мурашкинским [1] (1923). Он вычислил распределение освещенности в изображении двух светящихся точек в зависимости от расстояния  $L$  между ними, выраженное в оптических единицах:

$$L = \frac{2\pi p}{\lambda} l, \quad (2)$$

где  $l$  — линейное расстояние между точками. В. Е. Мурашкинский различает три характерных случая:

- 1) расстояние между двумя точечными источниками  $L \geq 3,83$ ,
- 2) расстояние  $L$  лежит в пределах  $3,83 > L \geq 3,0$ , и
- 3) расстояние  $L < 3,0$ .

В первом случае в изображении двух светящихся точек имеются два максимума освещенности, положения которых соответствуют положениям геометрических изображений. Наименьшее различие освещенностей в максимумах и в точке между ними равно 26,5% при  $L = 3,83$ . В этом случае центр изображения одной светящейся точки совмещается с первым минимумом изображения другой.

Во втором случае также имеются два максимума, но их положения не совпадают с геометрическими изображениями точек. На рис. 1 для некоторых значений  $L$  показано положение максимумов  $M$  и геометрических изображений точек  $O$ . При уменьшении расстояния от  $L = 3,83$  разность освещенностей в максимуме и минимуме падает, а при  $L = 3,0$  она равна приблизительно 0,5% (освещенность в центре геометрического изображения отличается от таковой в минимуме на 5%).

В третьем случае имеется только один максимум в точке, расположенной между двумя геометрическими изображениями.

Расстояние  $L \cong 3,0$ , при котором исчезает различие между максимальной и минимальной освещенностями, В. Е. Мурашкинский рассматривает как абсолютный предел разрешения двух близких точечных источников равной интенсивности.

Изображение бесконечно тонкой светящейся линии, даваемое объективом в фокальной плоскости, может рассматриваться как построенное из бесконечно большого числа дифракционных изображений точек, расположенных неограниченно тесно вдоль линии.

Распределение освещенности в таком изображении вычислил Андра (см. [2]) (1876) методом численного интегрирования формулы (1). Пулковский астроном Г. Струве (см. [3]) (1882) решил эту задачу аналитически. Он получил формулы для вычисления освещенности  $E$  от светящейся



линии в точной фокальной плоскости, выходящей на расстоянии  $L$  от геометрического изображения линии. Вопрос этот же заданый рассматривался Рэлеи [3] (1888). Таблицу освещенностей для этого случая с большой точностью вычислил Селвин [4].

Для линии нулевой минимум, не равной нулю, имеет место при  $L = 3,50$  (в то время как у точки он имеет место при  $L = 3,83$ ).

По вычислениям В. Е. Мурашкинского, разность освещенностей в максимуме и минимуме в изображении двух светящихся линий практически исчезает при расстоянии между ними  $L = 2,85$ , которое он и принимает за критическое.

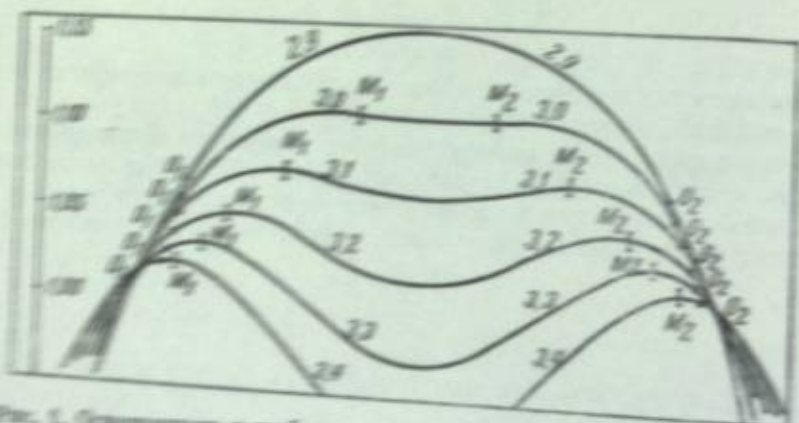


Рис. 1. Освещенность в изображении двух точечных источников на прямой, проходящей через их центры.

$M_1, M_2$  — значения симметричных контрастов;  $m_1, m_2$  — значения максимальной освещенности;  $L, L' = L, L'$  — расстояния в оптических единицах между штрихами изображения.

Рэлеи [5] предположил, что объектив с круглым отверстием разрешает два точечных источника, если расстояние между центрами их дифракционных изображений равно или больше радиуса первого темного кольца (диска Эри).

Другими словами, два дифракционных изображения точечных источников будут еще разрешены, если центр одного из них совпадает с первым минимумом второго. Разность освещенностей в максимуме и минимуме, как упомянуто выше, составляет в этом случае 26,5%.

Радиус темного кольца равен

$$r = \frac{0,61\lambda}{A} \quad (3)$$

Отсюда теоретическая разрешающая сила объектива, т. е. величина, обратная радиусу диска Эри, будет равна по Рэлею

$$R_0 = \frac{A}{0,61\lambda} \quad (4)$$

Критерий Рэлея не является, однако, общепризнанным [1]. Многие исследователи принимают за критические другие значения. Например, Коуради [6] принимает  $L = 3,14$ , которому соответствует различие освещенностей в максимуме и минимуме 2%. В этом случае

$$R_0 = \frac{A}{0,50\lambda} \quad (4a)$$

Б. Контраст в изображении решетки, состоящей из параллельных штрихов конечной ширины

В цитированной выше работе Струве, проинтегрировав выражения для освещенности  $E$  от светящейся линии, получил формулы для распределения освещенности в изображении светящейся полушпоскости, распространяющейся с одной стороны в бесконечность, и вычислил таблицу значений освещенностей.

В. Е. Мурашкинский [7] (1924) применил результаты Струве для вычисления контраста в оптическом изображении решетки, состоящей из двух штрихов.

Решение задачи о контрасте в оптическом изображении решетки, состоящей из бесконечно большого числа бесконечно длинных штрихов конечной ширины, принадлежит также русским авторам.

В свое время была предложена [8] формула для вычисления контраста решетки в зависимости от ее постоянной в оптических единицах методом, не зависящим от В. Е. Мурашкинского, но только для промежутка  $0 < L < \pi$ . Д. Ю. Гальперн [см. 9] (1952) расширил предел применения формулы контраста для любого промежутка. Байрам [10] (1944) использовал формулы Струве для вычисления контраста в изображении решетки на сетчатке глаза. Перрен и Альтман [11] (1951), основываясь также на работах Струве и Байрама, вычислили контраст в изображении решетки, состоящей из трех полос, ширина которых равна промежуткам между ними. Случай, когда контраст решетки меньше единицы, исследовал Арнюльф [12] (1937).

На рис. 2 графически представлены результаты вычислений контраста в изображении решетки разного контраста и с разным числом штрихов. По оси ординат отложен контраст  $K$ , определяемый формулой

$$K = \frac{B_{\max} - B_{\min}}{B_{\max}} \quad (5)$$

а по оси абсцисс — постоянная решетки  $L$  в оптических единицах.

Во всех случаях расчеты сделаны для решеток, ширина штрихов которых равна ширине промежутков.

Как видно из рисунка, контраст в изображении решеток практически не зависит от общего числа штрихов решетки и определяется только ее постоянной  $L$  в оптических единицах.

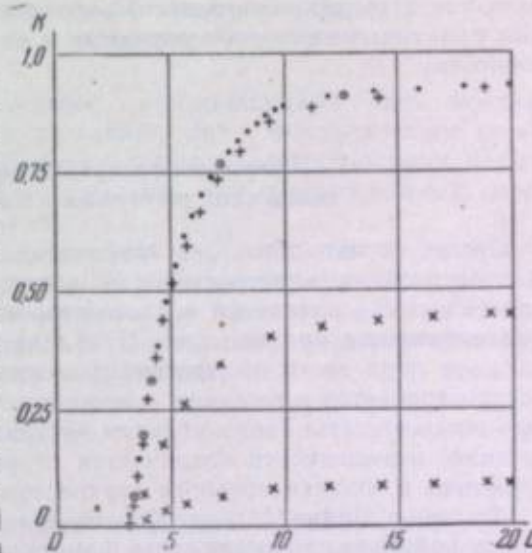


Рис. 2. Зависимость контраста изображения решетки от ее постоянной.

+ решетка из бесконечно большого числа штрихов с контрастом  $K=1$ ; ● — решетка из двух штрихов ( $K=1$ ); ⊙ — решетка из трех штрихов ( $K=1$ ); × — решетка из бесконечно большого числа штрихов с контрастом  $K = 0,5$  и  $K = 0,1$ .



Пользуясь таблицами и формулами, содержащимися в цитированных выше работах, можно вычислить контраст в изображении решетки при любых апертурах объектива, длине волны света, частоте решетки и ее контрасте. Приблизительно контраст может быть определен из рис. 2

Распределение освещенности в изображении точек и линий, а также контраст в изображении решетки подробно исследованы пока только вычислительным путем. Однако имеется много экспериментальных данных, которые качественно подтверждают теоретические выводы (общезвестны, например, фотографии изображений точки и линии). Из измерительных работ, количественно подтверждающих теорию, нам известна только одна. Джонс и Вольфе [13] методом фотографической фотометрии нашли распределение освещенности в изображении щели конечной ширины и вычислили его по методу Струве. Сравнение результатов показало хорошую согласованность теории и опыта. Поэтому позволительно думать, что приведенными выше формулами можно пользоваться для решения практических задач, связанных с исследованием разрешающей способности.

## 2. Изменение распределения освещенности вследствие рассеяния в эмульсионном слое

Светочувствительная фотографическая эмульсия является неоднородной «мутной», т. е. рассеивающей свет, средой, так как кристаллы галогенида серебра и желатин, в слое которого они находятся, имеют различные показатели преломления. При освещении некоторого участка слоя какая-то доля света, вследствие рассеяния и дифракции кристаллами, распространяется в соседние «затененные» участки и создает там некоторую освещенность. Таким образом, «истинное» действующее в слое распределение освещенности отличается от распределения в оптическом изображении в воздухе меньшим контрастом.

Фризер и Линке [14] подробно исследовали экспериментально и теоретически явление рассеяния света в эмульсии и его влияние на разрешающую способность. Фризер дал формулы, которые позволяют по заданному на поверхности слоя распределению освещенности найти «истинную» освещенность в любой точке слоя.

В частности, он вывел формулу зависимости разрешающей способности  $R$  фотографического материала от контраста изображения решетки на поверхности слоя:

$$R = R_{\max} \sqrt{\frac{1 - 10^{-D}}{1 + 10^{-D}}}, \quad (6)$$

где

$R_{\max}$  — разрешающая способность слоя при больших  $D$ ;  
 $D$  — разность оптических плотностей темных и светлых штрихов миры.  
 При малых значениях  $10^D$ , т. е. при больших (близких к 1,0) контрастах миры  $K$ , формула (6) преобразуется в следующую:

$$R = R_{\max} (1 - 10^{-D}). \quad (7)$$

Если ввести вместо  $D$  величину контраста  $K$ , то равенства (6) и (7) можно написать в таком виде:

$$R = R_{\max} \sqrt{\frac{K}{2-K}}, \quad (6a)$$

$$R = R_{\max} \cdot K. \quad (7a)$$

Следовательно, при больших, т. е. близких к 1,0, контрастах разрешающая способность пропорциональна  $R_{\max}$ . При малых контрастах линейная зависимость уже не имеет места и в этом случае справедлива более общая формула (6a).

На изменение распределения освещенности в эмульсионном слое, кроме рассеяния, большое влияние оказывает поглощение света кристаллами галогенида серебра. Очевидно, что чем сильнее свет поглощается, тем меньше будет его перераспределение в изображении решетки. Таким образом, действие поглощения света ограничивает вредное действие рассеяния на разрешающую способность.

## 3. Обзор экспериментальных работ по исследованию зависимости разрешающей способности фотографических материалов от контраста миры, длины волны света и апертуры объектива

Одновременно с теоретическими исследованиями по контрасту оптического изображения и рассеянию света эмульсионным слоем выполнено большое число экспериментальных работ, в которых изучалась зависимость разрешающей способности светочувствительных слоев от различных факторов.

Сэндвик [15] (1928) изучал зависимость этой величины от контраста миры. Исследование было проведено на пяти фотографических материалах, разрешающая способность которых не превышала  $70 \text{ мм}^{-1}$ , при помощи объектива с апертурой 0,1. Полученные экспериментальные результаты хорошо согласовались с формулой

$$R_{00} = R_0 (1 - e^{-\alpha D}), \quad (8)$$

где

$D$  — разность плотностей темных и светлых штрихов миры;  
 $R_0$  — постоянная, характеризующая слой, равная разрешающей способности слоя при больших  $D$ ;  
 $R_{00}$  — измеренная разрешающая способность.

Значение  $\alpha$ , по данным опыта Сэндвика, оказалось близким к 2,3. При подстановке этого значения в (8) и введении в формулу вместо  $D$  контраста  $K$  (8) переходит в формулу

$$R_{00} = KR_0. \quad (8a)$$

Ф. Л. Бурмистров [16] (1934) и Л. П. Мороз [17] (1944) провели аналогичное исследование и установили, что формулы (8) и (8a) подтверждаются результатами их измерений.

Г. А. Истомина [18] (1952) контактным способом исследовал эту же зависимость. Он пришел к заключению, что его экспериментальные данные согласуются с формулой (6a) Фризера, а не с формулой (8).

Перрен и Альтман [19] провели недавно очень обстоятельное исследование изменения разрешающей способности с контрастом миры. Из их опытов оказывается, что, как правило, зависимость измеренного значения разрешающей способности от контраста миры только приближенно может быть описана формулой Сэндвика. Небольшие отклонения зависят от индивидуальных свойств исследуемого фотографического материала.



Зависимость разрешающей способности фотографических материалов от длины волны света изучалась также неоднократно. Сэндвик и Зильберштейн [20] (1930) указали на увеличение разрешающей способности в синие-фиолетовой области спектра (измерения производились ими в области спектра от  $\lambda = 380$  м $\mu$  до  $\lambda = 725$  м $\mu$ ). Ф. Л. Бурмистров [16] (1934) установил для одного светочувствительного слоя рост разрешающей способности в фиолетовой области спектра (до 400 м $\mu$ ).

Коппа [21] (1939) также наблюдал ярко выраженный подъем разрешающей способности в синей и близкой ультрафиолетовой области спектра (до 350 м $\mu$ ).

И. И. Брейдо и П. Х. Прусс [22] (1952) более подробно исследовали зависимость разрешающей способности от длины волны света. Основываясь на известных фактах, что крупнозернистые фотографические слои в проходящем свете кажутся «синими», а мелкозернистые — «красными» и что мутность фотографических эмульсий с разными размерами эмульсионных кристаллов различно зависит от длины волны света, они попытались экспериментально сопоставить изменение разрешающей способности и рассеяния света эмульсией с длиной волны света.

В результате измерений разрешающей способности нескольких типов фотографических материалов эти авторы установили, что ее величина действительно определяется характером рассеяния света эмульсией. Именно, мелкозернистые слои при  $\lambda = 436$  м $\mu$  имеют меньшую разрешающую способность, чем при длинах волн в области сенсibilизированной чувствительности, а крупнозернистые слои, напротив, показывают меньшую разрешающую способность в желто-красной области спектра и большую — в синие-фиолетовой. Интересно, что все исследованные авторами крупнозернистые материалы показали существенно большую разрешающую способность при  $\lambda = 365$  м $\mu$ , по сравнению с видимой областью спектра.

И. И. Брейдо [23] (1952) измеряла разрешающую способность нескольких типов фотографических материалов при  $\lambda = 436, 365, 313, 270$  и  $254$  м $\mu$  и показала, что эта величина для всех материалов в 1,5—2 раза возрастает в ультрафиолетовых лучах по сравнению с синими. Были сделаны микро-срезы фотографического слоя с изображениями миры, полученными при  $\lambda = 436$  м $\mu$  и  $\lambda = 365$  м $\mu$ , в результате чего было установлено, что в первом случае серебро распределено по всей глубине слоя, а во втором — сосредоточено в его поверхностной части.

Повышение разрешающей способности в ультрафиолетовой области спектра объясняется увеличением поглощения света кристаллами галогенида серебра в этой области спектра по сравнению с видимой [24].

Неоднократно исследовалась также зависимость разрешающей способности фотографических материалов от апертуры объектива. Этой теме посвящена цитированная выше работа Л. П. Мороза. обстоятельное экспериментальное исследование по этому вопросу выполнено Перреном и Альтманом [11, 25]. Авторы применили при исследовании микроскопические объективы до апертуры 0,85 включительно и работали со слоями, разрешающая способность которых колеблется в пределах от 60 до 1600 мм $^{-1}$ . Они установили, что для всех исследованных слоев разрешающая способность зависит от апертуры — она растет с ее увеличением. Однако для всех слоев при некоторой апертуре достигается предельное максимальное значение разрешающей способности, которое не может быть превышено дальнейшим увеличением апертуры.

О зависимости разрешающей способности фотографических материалов от апертуры объектива и контраста миры опубликован ряд других работ [26—29].

#### 4. Формулы и графические способы для вычисления разрешающей способности фотографических материалов

Ввиду того, что разрешающая способность зависит от многих факторов, желательно найти какое-либо соотношение, которое позволило бы по одному измерению при определенных условиях опыта предсказать разрешающую способность, которая получается в других условиях использования материала.

В этом направлении было предпринято много попыток и к настоящему времени известно несколько формул и графических способов, позволяющих решить задачу.

Две формулы (Сэндвика и Фризера) уже были приведены. Очевидно, что ни одна из них не может быть признана удовлетворительной для решения поставленной выше задачи, ибо они не дают возможности учесть влияние апертуры на разрешающую способность.

Катц [30] предложил следующую эмпирическую формулу:

$$\frac{1}{R_{\infty}} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_s}, \quad (9)$$

где

$R_{\infty}$  — разрешающая способность системы объектив—эмульсионный слой;

$R_0$  — разрешающая сила объектива (визуальная);

$R_s$  — максимальная разрешающая сила эмульсионного слоя.

В эту формулу апертура входит через  $R_0$ ; она применима только к случаю, когда контраст миры равен единице. Прайор [31], а также Мендель и Клейн [32] на основании экспериментальных данных пришли к заключению, что формула правильна.

Л. П. Мороз [17] в результате теоретического обсуждения вопроса и экспериментального изучения зависимости разрешающей способности от апертуры предложил следующее уравнение:

$$R_{\infty} = R_0 K \left( 1 - e^{-\frac{R_s}{KR_0}} \right), \quad (10)$$

где  $K$  — контраст миры.

Уравнение Л. П. Мороза выгодно отличается от предыдущей формулы и формулы Сэндвика тем, что в нем учитывается влияние на разрешающую способность и контраста миры, и апертуры объектива (последней — через  $R_0$ ).

Если член  $e^{-\frac{R_s}{KR_0}}$  разложить в ряд и ограничиться вторым членом разложения, то при  $K = 1$  уравнение (10) переходит в (9).

Перрен и Альтман предложили следующую формулу:

$$R_{\infty} = R_0 \left( 1 - e^{-\frac{R_s}{R_0}} \right). \quad (11)$$

Она является менее общей, чем формула Л. П. Мороза, ибо ею не учитывается влияние на разрешающую способность контраста миры.

Г. А. Истомина [18] считает, что в формуле Л. П. Мороза величина  $K$  должна быть заменена величиной  $\sqrt{\frac{K}{2-K}}$ , т. е. предлагает вместо формулы Л. П. Мороза пользоваться следующей:

$$R_{\infty} = \sqrt{\frac{K}{2-K}} R_0 \left( 1 - e^{-\frac{R_s}{R_0} \sqrt{\frac{2-K}{K}}} \right). \quad (12)$$



Это предложение Г. А. Истомина мотивирует тем, что зависимость разрешающей способности светочувствительных материалов от контраста оптического изображения определяется уравнением Фризера, а не Сэндвика.

До настоящего времени нет достаточных экспериментальных данных, которые позволили бы безоговорочно остановиться на какой-либо из указанных формул.

Существует способ графического вычисления разрешающей способности фотографических материалов по заданному контрасту мира, апертуре объектива и максимальному значению разрешающей способности.

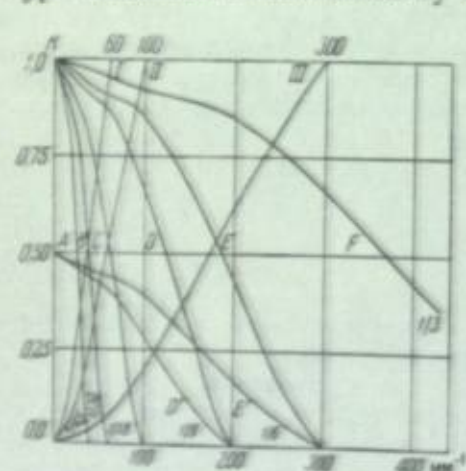


Рис. 3. Пример графического определения разрешающей способности.

I, II, III — кривые зависимости разрешающей способности от контраста для слоев с разрешающей способностью 60, 100 и 200 мм<sup>-1</sup>, вычисленные по формуле Фризера; A, B, C, D, E, F — кривые зависимости контраста оптического изображения от ее частоты для различных относительных отверстий объективa: A — 1,0; B — 0,5; C — 0,25; D — 0,15; E — 0,1; F — 0,05. D, E, F — кривые зависимости контраста оптического изображения от частоты для относительных отверстий 0,3; 0,24; 0,15.

Влияние апертуры объектива, контраста мира, длины волны света и рассеяния света мультислой в той мере, в какой оно учтено формулой Фризера, в этом способе дано наиболее ясное представление. Однако этот способ также нуждается в экспериментальном обосновании. Теоретическая зависимость контраста оптического изображения от указанных факторов, а также зависимость разрешающей способности от контраста изображения на поверхности слоя экспериментально еще не получили подтверждения. Как и в случае вышеприведенных формул, способ пока распространяется на безаберрационные объективы. Однако Л. П. Мороз [33] указал на возможность его применения для фотографических объективов с aberrациями, если известен контраст даваемого им оптического изображения.

#### 5. Методика изучения влияния апертуры объектива на разрешающую способность фотографических материалов

В отличие от предшествующих в настоящей работе изучалась зависимость разрешающей способности монохроматических фотографических материалов от апертуры объектива при двух длинах волн:  $\lambda = 646$  нм

(область сенсibilизированной чувствительности) и  $\lambda = 436$  нм (область собственной чувствительности).

Определение разрешающей способности фотографических материалов производилось на разработанном нами резольвометре [34], оптическая схема которого представлена на рис. 4.

Лампа и линза предназначены для освещения молочного стекла. Площадь последнего диаметром 4 мм проецируется конденсором во входной зрачок микрообъектива. Микрообъектив рассчитан для тубуса бесконечности, поэтому мира расположена в фокальной плоскости дополнительной линзы. Она фотографируется на испытуемом образце с уменьшением приблизительно в 10 раз.

Общий вид прибора представлен на рис. 5. Он состоит из трех основных частей: осветителя А, камеры В и кассеты В. Осветитель укреплен в

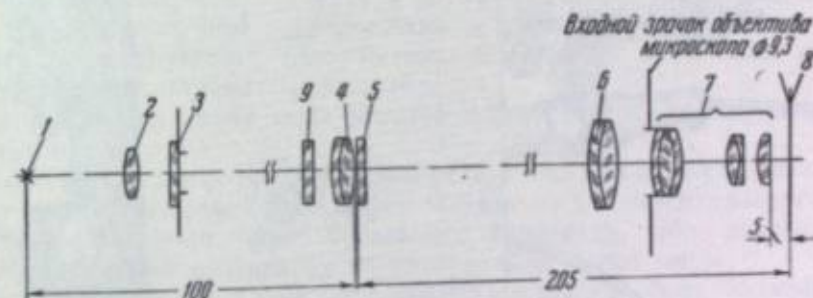


Рис. 4. Оптическая схема резольвометра.

1 — источник света; 2 — осветительная линза; 3 — молочное стекло; 4 — конденсор; 5 — мира; 6 — дополнительная линза ( $f = 160$  мм); 7 — микрообъектив ( $f = 16$  мм, апертура 0,3); 8 — плоскость светочувствительного слоя; 9 — светочувствительный элемент.

стойке 1, которая насажена на колонку 2 и может по ней перемещаться при ослаблении винта 3. Осветитель содержит лампу накаливания, линзу, молочное стекло (1, 2, 3 рис. 4), центральный затвор 4, револьвер 5 со светочувствительными и конденсор (9 и 4 рис. 4).

В камере расположены микрообъектив, дополнительная линза и мира. Микрообъектив жестко крепится в тубусе, торцы которого являются опорными, оптически сопряженными, плоскостями. Смена мира может быть произведена при перемещении осветителя влево до отказа.

Лампа легко удаляется из прибора, что позволяет применять в приборе источники, дающие монохроматическое излучение. Центральный затвор дает выдержки от  $1/250$  сек. до 1 сек. и более.

Для возможности испытания цветных многослойных материалов в комплект прибора, по предложению Ю. Н. Гороховского, включены разработанные им [35] для сенситометрических испытаний цветных материалов синий, зеленый и красный светочувствительные фильтры, выделяющие сравнительно узкие зоны спектра.

Дополнительная линза может перемещаться вдоль оптической оси вращением барабана внутри камеры. Цена деления барабана — 0,01 мм. Перемещение линзы вызывает в 100 раз меньшее смещение изображения мира. Это дает возможность с большой точностью фокусировать прибор.

В приборе предусмотрена возможность прогиба пленочных материалов, до апертур: 0,30; 0,24; 0,15; 0,10 и 0,075.

Чтобы исключить возможность прогиба пленочных материалов, световое отверстие в тубусе, к которому образец прижимается при экспонировании, имеет очень маленький диаметр, порядка 1 мм.



Использование микроскопического объектива для подобного исследования после работ Ф. Л. Бурмистрова [16], Нарата [36] и Перрена и Альтмана [11, 25] не требует дальнейших обоснований. Качество исправления этих объективов таково, что они действительно дают возможность оценивать свойства самих слоев и вносят в результаты опытов минимальные погрешности.

При работе с микрообъективами следует обратить особое внимание на исключительно быстрое изменение качества изображения по полю.

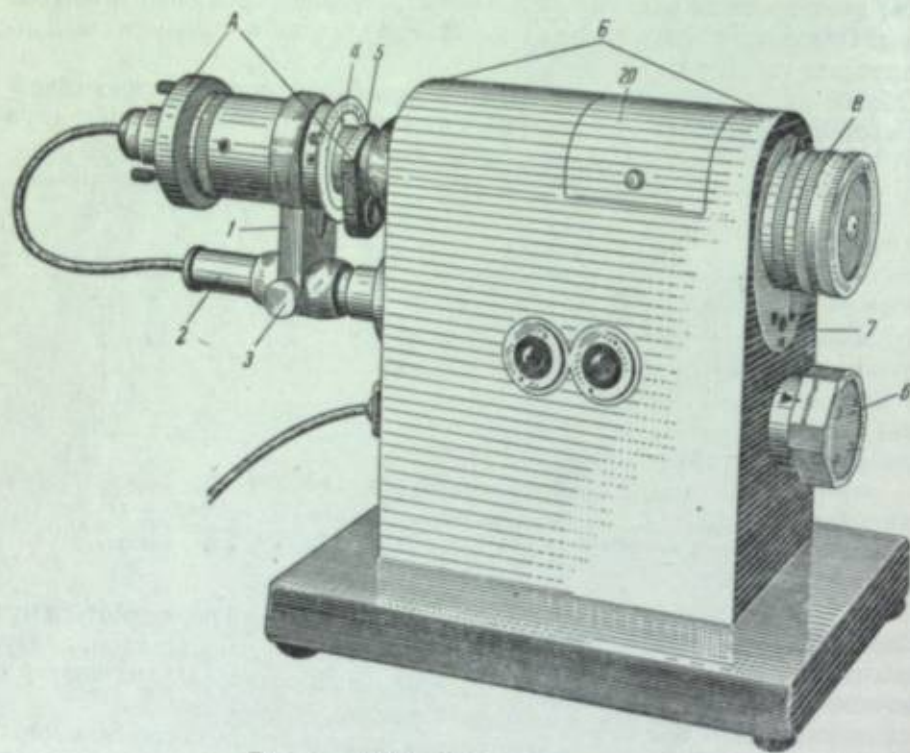


Рис. 5. Общий вид резольвометра.

А — осветитель; Б — намеря; В — нассета; 1 — стойка; 2 — колонна; 3 — винт; 4 — центральный затвор; 5 — резольвер со светофильтрами; 6 — рукоятка продольного движения нассеты; 7 — опорная плоскость для нассеты; 8 — крышка юстиуса.

Н. В. Пономарев наблюдал, что для объектива с апертурой 0,3 перемещение элементов миры на 0,2 мм от оси уже сказывается на результатах измерений слоев с высокой разрешающей способностью. Отсюда следует необходимость применения мир возможно малого размера и специальной конструкции. Существует большое число разновидностей мир, примененных разными исследователями. В основном они делятся на два класса: а) миры с параллельными прямолинейными штрихами и б) миры радиальные.

Принципиально более приемлемыми являются миры первого класса, ибо для них теория может предсказать контраст изображения. Однако миры второй группы также имеют свои достоинства. Для них наиболее естественно и удобно осуществляется правильное расположение частот в поле объектива — самые высокие частоты находятся вблизи оптической оси. Кроме того, в радиальных мирах имеет место непрерывное изменение частот. Сравнительные измерения мир производились неоднократно. Росс [37] установил, что радиальная мира дает пониженные значения разре-

шающей способности по сравнению с мирой из двух параллельных штрихов и мирой типа двойной звезды. Рёдер [38] также нашел, что прямолинейные миры типа Фуко дают более высокие значения разрешающей способности, чем радиальные. Однако, по измерениям В. Н. Тощакковой для случая невысоких разрешающих способностей, это не подтвердилось.

Существующие типы мир с прямолинейными штрихами отличаются друг от друга числом элементов для каждой частоты и их ориентировкой, числом штрихов в каждом элементе, различным отношением длины штриха к его ширине и, наконец, расположением элементов по частотам.

Селвин и Тирл [29] нашли при изучении миры типа Фуко, что разрешение улучшается с увеличением длины линий и их числа. Они провели, далее, сравнительное испытание миры со многими штрихами и двухштриховой миры типа Кобба [39] и установили, что первый тип дает более низкие значения, чем второй, при удалении фотопластинки от плоскости наилучшего изображения; при расположении пластинки между объективом и плоскостью наилучшего изображения первый тип дает более высокие значения разрешающей способности.

На основании опыта ряда авторов можно высказать следующие соображения:

а) при испытании фотографических материалов при помощи практически безаберрационных объективов нет необходимости для каждой частоты иметь несколько различно ориентированных элементов, ибо разрешающая способность слоев не зависит от направления полос миры;

б) число штрихов в каждом элементе не должно быть большим, так как это не только не необходимо, но иногда и ведет к неточным измерениям [40];

в) отношение длины штриха к его ширине не должно быть слишком малым;

г) целесообразнее располагать элементы с высокой частотой в центре миры.

Учитывая все эти соображения, авторами была сконструирована специальная мира, общий вид которой представлен на рис. 6. Мира была изготовлена на коллоидном слое.

База миры — расстояние между штрихами, расположенными на концах двух взаимно перпендикулярных диаметров, равна 5,00 мм. Мира содержит 30 элементов по 5 штрихов в каждом. Частота в линиях на миллиметр равна 4,0 в первом элементе. Она возрастает в каждом последующем элементе на 10%. Отношение длины штриха к его ширине равно 10 во всех элементах.

В новой мире центральный штрих каждого элемента расположен приблизительно по радиусу поля. Это сделано потому, что свойства изображения в любой точке поля зрения объектива не одинаковы в направлении по радиусу поля и перпендикулярному к нему и поэтому штрихи миры целесообразно ориентировать либо по радиусу, либо перпендикулярно к нему.

Новая мира объединяет достоинства штриховой и радиальной мир. Во время работы над этой статьей появилась в печати работа Перрена и Альтмана [19], в которой проведено сравнительное исследование различного типа мир. Авторы нашли, что миры с прямолинейными штрихами дают более высокое значение разрешающей способности, чем миры других типов (например, радиальные). Далее они обнаружили, что для мир с прямолинейными штрихами очень существенным оказывается отношение длины штрихов к их ширине. По данным авторов, измеренная разрешающая сила зависит линейно от логарифма отношения длины штриха к



ширине в пределах отношений от 3 до 30. С дальнейшим ростом отношения величина разрешающей силы оказывается постоянной.

Наше исследование проведено на описанном выше приборе на пяти материалах при  $\lambda = 436$  м $\mu$  и  $\lambda = 644$  м $\mu$ . В первом случае для освеще-

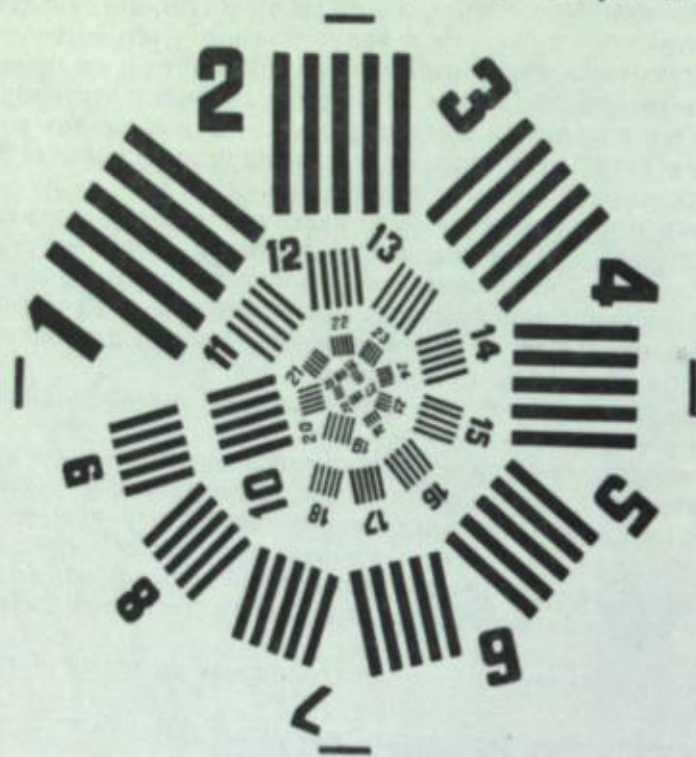


Рис. 6. Общий вид миры.

ния миры применялась ртутная лампа, а во втором — кадмиевая с соответственными светофильтрами.

## 6. Результаты измерений

Результаты измерений представлены на рис. 7, на котором нанесены также четыре прямые визуальной разрешающей силы объектива для обеих длин волн и для коэффициентов в формулах (4) и (4а) разрешающей силы 0,50 и 0,61. Из рисунка видно следующее.

1. Разрешающая способность пластинок Панхром и пленки Панхром тип 10-600 в красном свете возрастает с апертурой. При значении последней, равном приблизительно 0,15—0,20, разрешающая способность достигает максимальной величины, которая не изменяется при дальнейшем увеличении апертуры.

Разрешающая способность этих же материалов в синем свете хотя и растет с апертурой, но гораздо меньше. Она незначительно возрастает с ней только в самом начале кривых, достигает максимального значения при апертуре 0,10 и затем остается постоянной. При всех апертурах разрешающая способность пластинок Панхром в синем свете заметно меньше, чем в красном.

2. Мелкозернистые материалы Изопан-FF и Микрат-опытный показывают больший рост разрешающей способности с увеличением апертуры

объектива, чем в предыдущем случае, как в красном, так и в синем свете. Максимальные значения разрешающей способности в красном свете для обоих материалов достигаются при апертуре 0,3, а в синем — при меньших ее значениях. Максимальные значения для обоих материалов в красном свете приблизительно в полтора раза больше, чем в синем.

Из хода кривых для этих слоев выясняется следующее интересное не наблюдавшееся ранее, обстоятельство: в интервале апертур от 0,1,0 до 0,30 разрешающая способность в красном свете выше, чем в синем, а в интервале апертур от 0,075 до 0,10 — наоборот, в синем свете выше, чем в красном.

3. Самый мелкозернистый из исследованных материалов Микрат-200 показывает наиболее резко выраженную зависимость разрешающей способности от апертуры объектива в обеих зонах спектра. Максимальное значение разрешающей способности для него почти достигается при апертуре 0,3 только в синем свете; в красном свете для этого требуется еще большая апертура.

В данном случае еще более резко выражен аномальный ход зависимости разрешающей способности от апертуры объектива в разных зонах спектра, наметившийся для двух предыдущих материалов. До значения апертуры 0,25 разрешающая способность в синем свете выше, чем в красном; при дальнейшем увеличении апертуры рост разрешающей способности в синем свете резко замедляется и при апертуре 0,3 она становится меньше, чем в красном свете.

Из поведения всего семейства кривых можно заключить, что все материалы при некоторой апертуре дают максимальное значение разрешающей способности, которое не может быть увеличено дальнейшим повышением апертуры. Этот вывод находится в полном согласии с результатами Перрена и Альтмана. Из сказанного выше вытекает объяснение физической природы явления — с ростом апертуры увеличивается контраст оптического изображения миры, что и приводит к повышению разрешающей способности материала.

Однако результаты, полученные в настоящей работе, не могут быть объяснены только различием в контрасте оптического изображения миры. При одинаковых апертуре объектива и частоте изображения контраст

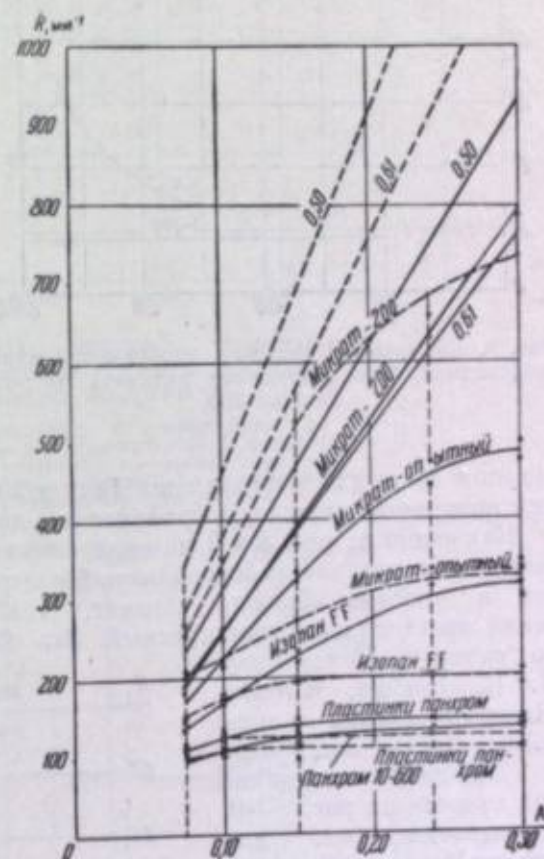


Рис. 7. Разрешающая способность пяти фотографических материалов в зависимости от апертуры объектива.

—  $\lambda = 644$  м $\mu$ ; - - -  $\lambda = 436$  м $\mu$ .



в синей части спектра всегда выше, чем в красной. Между тем из рис. 7 видно, что для всех исследованных материалов имеются интервалы значений апертур, при которых разрешающая способность в красной части спектра оказывается более высокой, чем в синей. Интересно, что этот интервал увеличивается для крупнозернистых эмульсионных слоев. Этот экспериментальный факт показывает, что результат измерений зависит

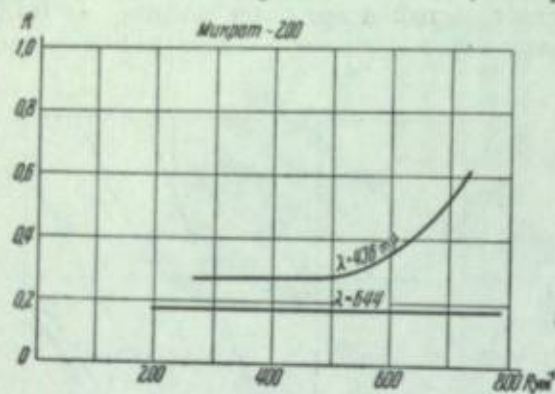


Рис. 8. Наименьший контраст изображения мира, необходимый для разрешения заданной частоты. Микрат-200

не только от контраста оптического изображения, но и от селективного рассеяния света эмульсионными слоями.

Для более отчетливого выяснения влияния на разрешающую способность контраста оптического изображения мира и рассеяния света эмульсионными слоями на рис. 8 и 9 представлены кривые, которые показывают, при каком контрасте оптического изображения разрешается заданная частота мира в синем и в

красном свете для материалов: Микрат-200 и Микрат опытный. Значения контраста вычислены графически по кривым рис. 3 и 7. Как видно из рис. 8 и 9, для разрешения одинаковой частоты в синем свете необходим всегда более высокий контраст оптического изображения, чем в красном. Отсюда следует, что эти материалы рассеивают синий свет сильнее, чем красный. Это обстоятельство было проверено

по способу, описанному И. И. Брейдо, и было экспериментально подтверждено. Обращает внимание ход кривых на рис. 8—9. Оказывается, что для пленки Микрат-200 в красном свете необходимый наименьший контраст для разрешения заданной частоты не зависит от последней в интервале частот от 200 до 800  $\text{мм}^{-1}$ . Такое же явление, но для меньших интервалов частот, имеет место для пленки Микрат-200 в синем свете и для пленки Микрат опытный в красном свете. Этот примечательный факт требует дополнительного объяснения.

Выше были указаны формулы и графические способы для вычисления разрешающей способности фотографических материалов в зависимости от апертуры. На рис. 10, 11 и 12 дано сравнение экспериментальных значений (кривые 1) разрешающей способности для материалов Микрат-200, Микрат

Рис. 9. Наименьший контраст изображения мира, необходимый для разрешения заданной частоты. Микрат опытный.

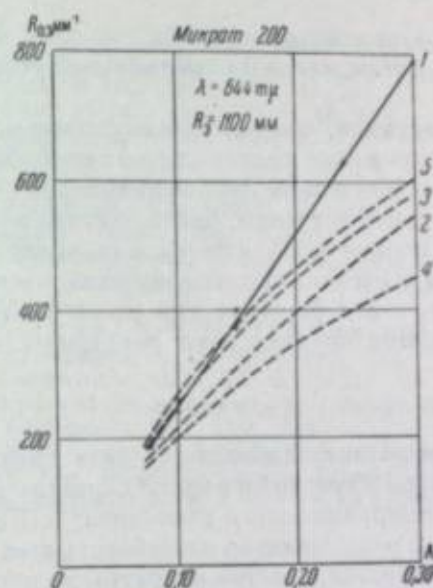
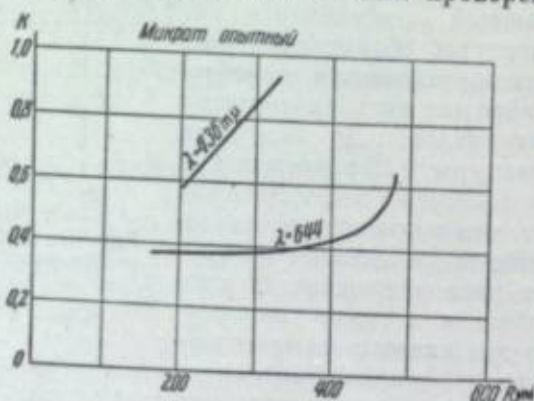


Рис. 10. Кривые зависимости разрешающей способности от апертуры объектива для пленки Микрат-200.

1 — экспериментальная; 2 — вычисленная по формуле Мороза; 3 — вычисленная по формуле Перрена и Альтмана; 4 — вычисленная по формуле Катца; 5 — определенная графически по способу, описанному Тудоровским.

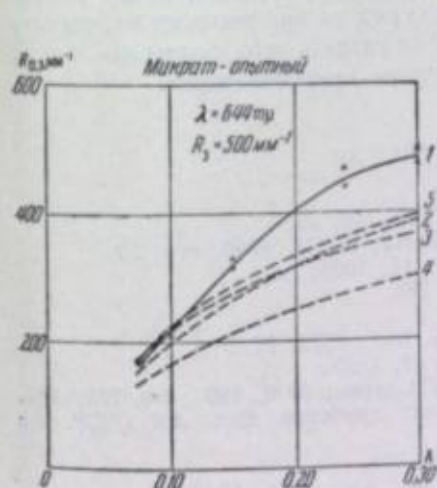


Рис. 11. Кривые зависимости разрешающей способности от апертуры объектива для пленки Микрат опытный. Обозначения те же, что на рис. 10.

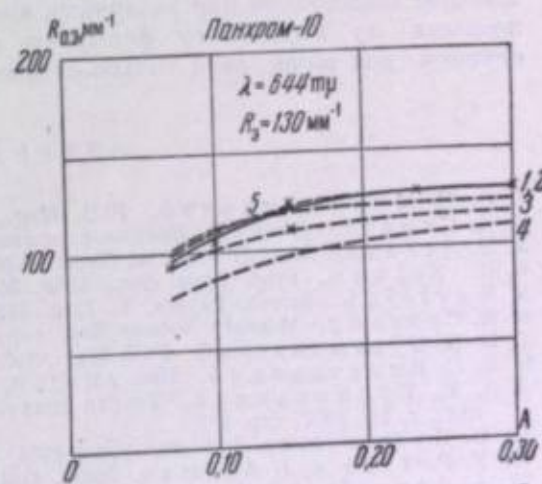


Рис. 12. Кривые зависимости разрешающей способности от апертуры объектива для пленки Панхром тип 10. Обозначения те же, что на рис. 10 и 11.

опытный и Панхром тип 10-600 для  $\lambda = 644 \text{ м}\mu$  с вычисленными по формулам: Л. П. Мороза (кривые 2), Перрена и Альтмана (кривые 3) и по способу, описанному А. И. Тудоровским (кривые 5). При вычислении кривых 2, 3 и 4 принято, что

$$R = \frac{A}{0.61\lambda}$$



Максимальная разрешающая способность слоя Микрат-200 принята равной  $1100 \text{ мм}^{-1}$ ; она определена на специальной установке при апертуре объектива 0,65.

Как видно из рисунков, совершенно неудовлетворительной является формула Катца: значения разрешающей способности, вычисленные по этой формуле и найденные экспериментально, резко расходятся. Остальные формулы дают значения, более близкие к экспериментальным, и могут служить в первом приближении для вычисления разрешающей способности системы «объектив-фотографический материал». Однако, как следует из рисунков, и эти формулы для слоев с высокой разрешающей способностью и больших апертур дают заметные отклонения от опыта.

### Выводы

1. Измерена разрешающая способность пяти панхроматических фотографических материалов в красной и в синей областях спектра при апертурах практически безаберрационного объектива: 0,075; 0,10; 0,15; 0,24 и 0,30. Установлено, что разрешающая способность всех материалов в обеих зонах спектра увеличивается с ростом апертуры до некоторого максимального значения, которое не может быть превышено при дальнейшем росте апертуры.
2. В результате измерений найдено, что разрешающая способность возрастает с увеличением апертуры для слоев с высокой разрешающей способностью в красной области спектра быстрее, чем в синей. Это явление объясняется избирательным рассеянием света эмульсионными слоями.
3. Произведено сопоставление экспериментальных значений разрешающей способности при различных апертурах со значениями ее, вычисленными по нескольким формулам, и показано, что формулы могут служить для вычислений только с некоторым приближением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Мурашкинский. *Phil. Mag.*, 1923, 46, 29.
2. Д. Стрэтт (Рэлей). Волновая теория света. ГТТИ, 1940, стр. 57.
3. Н. Struve. *Ann. d. Phys. u. Chem.*, 1882, 17, 1008.
4. E. Selwyn. *Proc. Phys. Soc.*, 1943, 55, 286.
5. Rayleigh. *Scient. Papers*, V. I, p. 415.
6. A. Conrady. *Monthly Notices Roy. Astron. Soc.*, 1919, 79, 575.
7. В. Е. Мурашкинский. *Phil. Mag.*, 1924, 47, 1105.
8. В. С. Игнатовский. *Изв. АН СССР*, VII серия, № 6, 1933, стр. 729, 762.
9. А. И. Тудоровский. Теория оптических приборов. Изд. АН СССР. 2-е изд., т. II, 1952, стр. 606.
10. G. Вугат. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1944, 34, 571.
11. F. Perrin a. J. Altman. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1951, 41, 1038.
12. A. Arnulf. *La vision dans les instruments*. Ed. de la Revue d'Optique, 1937.
13. L. Jones and R. Wolfe. *Journ. Opt. Soc., Am.*, 1945, 35, 559.
14. Н. Frieser. *Kinotechnik*, 1935, 17, 167; *Fortsch. d. Phot.*, 1940, Bd. 2, 313; H. Frieser u. Linke. *ZS. f. wiss. Phot.*, 1938, 37, 19.
15. O. Sandvik. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1928, 16, 244.
16. Ф. Л. Бурмистров. Труды ГОИ, 10, вып. 90, 36, 1934.
17. Л. П. Мороз. *ЖТФ*, 1944, 14, 251.
18. Г. А. Истомина. *ДАН СССР*, 1952, 84, 273; 1952, 82, 897.
19. F. Perrin a. J. Altman. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1953, 43, 780.
20. O. Sandvik u. G. Silberstein. *ZS. f. wiss. Phot.*, 1930, 27, 119.
21. S. Corra. *Ottica*, 1939, 4, 228.
22. И. И. Брейдо и П. Х. Прусс. *ЖТФ*, 1952, 22, 515.
23. И. И. Брейдо. *ЖТФ*, 1952, 22, 508.
24. Ю. Н. Гороховский и И. И. Брейдо. *ЖФХ*, 1944, 18, 152.

25. F. Perrin a. H. Hoady. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 1040; F. Perrin a. J. Altman. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1951, 41, 265.
26. R. Poinir. *Science et ind. phot.*, 1944, 15, 257.
27. W. Römer. *Science et ind. phot.*, 1947, 18, 193.
28. A. Couder. *Cahiers de physique*, 1943, 3, 35.
29. E. Selwyn a. L. Tearle. *Proc. Phys. Soc.*, 1946, 58, 493.
30. A. Katz. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 604.
31. P. L. Pryor. *Photogram. Eng.*, 1946, 12, 388.
32. Menzel u. Klein. *Optik*, 1952, 9, 481.
33. Л. П. Мороз. *Успехи научной фотографии*, 1951, т. I, 134.
34. А. Т. Ащеулов, Б. М. Левин, Т. А. Павличук. *Проекционный резольвометр*. Описание. Л., 1952.
35. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха и О. М. Пономаренко. *Успехи научной фотографии*, т. II, 1954, стр. 105.
36. A. Narath. *Kinotechnik*, 1935, 17, 91, 107.
37. F. Ross. *The Physics of the Developed Phot. Image*, N. Y., 1924.
38. H. Roeder. *Photograph. Ind.*, 1941, 351.
39. P. Cobba. *F. Moss. Journ. Franklin Inst.*, 1928, 205, 831.
40. F. E. Washer. *Bur. Standards, Journ. Research*, 1939, 22, 729; E. W. Selwyn. *Phot. Journ.*, 1947, 87B, 34; M. J. Rognier. *Rev. d'Optique*, 1950, 29, 315.



А. Т. АЩЕУЛОВ и М. Д. ХУХРИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В ВИДИМОЙ  
И УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА  
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Проекционный метод определения разрешающей способности фотографических материалов обладает некоторыми недостатками. Одним из них является зависимость контраста оптического изображения решетки, получаемого при помощи объектива, от ее частоты. По этой причине для слоев с большой разрешающей способностью необходимо применять объективы с высокой апертурой, работа с которыми, вследствие их малого поля зрения и малой глубины резкого изображения, представляет известные трудности. Кроме того, при исследовании светочувствительных слоев в широкой области спектра, включая и невидимые лучи, приходится применять различные объективы.

Поэтому некоторые исследователи пытались разработать другие способы определения разрешающей способности фотографических материалов. В частности, Брускальони [1, 2] в 1935 г. предложил интерференционный метод исследования, заключающийся в том, что на образец испытуемого светочувствительного материала без помощи объектива впечатывается система интерференционных полос переменной частоты. Он построил для этой цели интерферометр с гиперболическими щелями по схеме Юнга.

В нашей работе предпринята попытка применить для определения разрешающей способности фотографических материалов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра интерференционную схему Ллойда, которая позволяет получить полосы с очень высокой частотой [3, 4] и, как будет показано ниже, с своеобразным распределением освещенности в интерференционной картине.

Принципиальная схема интерферометра представлена на рис. 1. Здесь  $AB$  — освещенная ртутной лампой щель и  $A'B'$  — ее изображение в зеркале  $S$ . Интерференционные полосы возникают в той части пространства справа от зеркала, в которой распространяются световые волны, и непосредственно от щели и отраженные зеркалом.

Как показали Грин [5], Вольф и Айзен [6] и А. Н. Захарьевский [7], можно легко вычислить распределение освещенности в интерференционной картине, если ограничиться плоскостной задачей, т. е. искать распределение в плоскости, перпендикулярной плоскости щели и поверхности зеркала (иначе говоря, в плоскости чертежа), и принять, что:

- а) зеркало отражает падающие на него лучи полностью при всех углах падения (это означает, что щель и ее изображение имеют одинаковую яркость);
- б) зеркало не оказывает влияния на поляризацию света при отражении;
- в) посторонний и рассеянный свет в системе отсутствуют;
- г) расстояние  $a$  между центрами щели и ее изображения мало по сравнению с расстоянием  $b$  от плоскости щели до точки  $P$ , в которой вычисляется освещенность;
- д) вычисление производится для щели, ширина которой имеет конечную величину  $l_0$ , а длина  $K$  так мала, что расстояние от всех точек малого элемента  $Kdz$  щели до точки  $P$  можно считать постоянным;
- е) распределение освещенности вычисляется для точек, расположенных вблизи оси  $OO'$  системы.

При таких предположениях можно сразу написать выражение для освещенности  $dE$  в точке  $P$ , создаваемой элементом  $Kdz$  щели:

$$dE \approx \left[ 1 + \cos \frac{2\pi}{\lambda} (CM + MP - CP + \frac{\lambda}{2}) \right] dz. \quad (1)$$

Здесь  $(CM + MP) - CP$  — геометрическая разность хода лучей, идущих от элемента  $Kdz$  к точке  $P$  после отражения (от зеркала и непосредственно). Член  $\frac{\lambda}{2}$  учитывает изменение фазы при отражении света от зеркала.

Из рис. 1 легко найти приближенное выражение для разности хода световых волн:

$$CM + MP - CP = [(z+x)^2 + b^2]^{1/2} - [(z-x)^2 + b^2]^{1/2}.$$

Отсюда на основании приближенной формулы

$$(1 + \alpha)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2} \alpha$$

получается

$$CM + MP - CP = \frac{2zx}{b}.$$

После подстановки в (1) для  $dE$  получится окончательное выражение

$$dE \approx \left[ 1 + \cos \left( \frac{4\pi zx}{\lambda b} + \pi \right) \right]. \quad (1a)$$

Освещенность, создаваемая всеми элементами щели, равна интегралу:

$$E \approx \int_{\frac{a}{2} - \frac{l_0}{2}}^{\frac{a}{2} + \frac{l_0}{2}} \left[ 1 + \cos \left( \frac{4\pi zx}{\lambda b} + \pi \right) \right] dz. \quad (2)$$

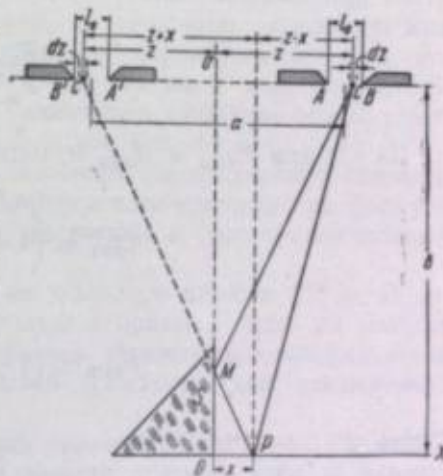


Рис. 1. Схема интерференционной системы Ллойда.



Элементарное интегрирование и простое преобразование приводит к следующей формуле:

$$E \approx \left[ 1 - \cos \frac{2\pi x a}{\lambda b} \frac{\sin \frac{2\pi x l_0}{\lambda b}}{\frac{2\pi x l_0}{\lambda b}} \right] \quad (3)$$

Для характеристики контраста интерференционной картины ниже будет применяться величина  $V$ , называемая видимостью интерференционных полос:

$$V = \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_{\max} + E_{\min}} \quad (4)$$

Из (3) для  $E_{\max}$  и  $E_{\min}$  приближенно можно принять, что

$$E_{\max} \approx \left( 1 + \frac{\sin \frac{2\pi x l_0}{\lambda b}}{\frac{2\pi x l_0}{\lambda b}} \right) \pi$$

$$E_{\min} \approx \left( 1 - \frac{\sin \frac{2\pi x l_0}{\lambda b}}{\frac{2\pi x l_0}{\lambda b}} \right) \pi$$

Тогда

$$V = \frac{\sin \frac{2\pi x l_0}{\lambda b}}{\frac{2\pi x l_0}{\lambda b}} \quad (5)$$

Формулы (3) и (5) позволяют удобно описать свойства системы интерференционных полос, полученных по схеме Ллойда.

1. Из (3) следует, что при

$$\frac{\sin \frac{2\pi x l_0}{\lambda b}}{\frac{2\pi x l_0}{\lambda b}} > 0$$

участки с минимальными освещенностями, т. е. темные полосы, будут на таких расстояниях  $x$  от зеркала, для которых

$$\cos \frac{2\pi x a}{\lambda b} = 1.$$

Для двух соседних темных полос можно написать, что

$$\frac{2\pi x_2 a}{\lambda b} = 2\pi n$$

и

$$\frac{2\pi x_1 a}{\lambda b} = 2(n+1)\pi.$$

Отсюда расстояние  $x_2 - x_1$  между ними будет равно

$$x_2 - x_1 = \frac{\lambda b}{a}.$$

Изменение частоты полос при постоянном  $\lambda$  достигается изменением отношения  $\frac{b}{a}$ .

2. Из (5) следует, что видимость интерференционных полос изменяется по полю, так как она зависит от  $x$ . При  $x$ , равном нулю, видимость равна единице независимо от частоты полос. С увеличением  $x$  видимость полос уменьшается.

3. При увеличении  $x$  до значения, определяемого формулой  $\frac{2\pi x_0 l_0}{\lambda b} = 1$ , видимость делается равной нулю ( $V = 0$ ), т. е. полосы исчезают. При дальнейшем росте  $x$  величина  $V$  приобретает отрицательный знак; это означает, что полосы снова появляются, но темные и светлые полосы меняются местами. При еще большем увеличении  $x$  явление повторяется. Величина  $x_0$  тем больше, чем меньше  $l_0$  и чем больше  $b$ .

Вольфе и Айзен экспериментально измерили распределение освещенности в интерференционной картине Ллойда и вычислили его по формуле (3). Они получили хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Макет интерферометра был собран на швеллере длиной 1,5 м. В качестве зеркала применялась прямоугольная призма, один из катетов которой покрыт слоем алюминия и является отражающей поверхностью, а другой служит в качестве прижимной плоскости для испытуемого материала.

В установке была использована щель переменной ширины. Она освещалась монохроматическим светом при помощи ртутной дуги и кварцевого монохроматора. Ширина  $l_0$  щели и расстояние  $b$  между щелью и плоскостью испытуемого образца, а также расстояние  $a$  между щелью и изображением по желанию могли изменяться. При работе они выбирались так, чтобы получить системы полос различной частоты с более выгодным распределением контраста по полю.

На этой установке было произведено испытание четырех фотографических материалов при  $\lambda = 255, 313, 365, 436$  м $\mu$ .

Для определения предельного разрешения производились последовательные снимки при различных частотах и при различных выдержках для каждой частоты.

Снимки обрабатывались в проявителе Чибисова в течение 4 минут и рассматривались под микроскопом. Из них выбирался один снимок, на котором частота полос признавалась предельно разрешенной. Определение разрешающей способности производилось по этому снимку на измерительном микроскопе путем подсчета числа полос на некотором отрезке, перпендикулярном к направлению полос. Результаты измерений представлены в следующей таблице.

Таблица

Фотографический материал	Разрешающая способность $R$ , мс $^{-1}$ при различных длинах волн				
	$\lambda = 546$ м $\mu$	$\lambda = 436$ м $\mu$	$\lambda = 365$ м $\mu$	$\lambda = 313$ м $\mu$	$\lambda = 255$ м $\mu$
Пленка Панхром 10-600 . . . . .	60	85	155	165	170
Кинонегатив типа А . . . . .	70	80	175	220	230
Кинонегатив типа В . . . . .	65	90	170	220	230
Пластины Принтон . . . . .	—	175	340	440	460



Как видно из таблицы, в коротковолновой части спектра до  $\lambda = 313 \text{ м}\mu$  наблюдается резкое увеличение разрешающей способности испытанных фотографических материалов по сравнению с видимой областью спектра. При дальнейшем уменьшении длины волны этот рост прекращается: разрешающая способность при  $\lambda = 313 \text{ м}\mu$  и  $\lambda = 255 \text{ м}\mu$  приблизительно одинакова. Это явление уже наблюдалось ранее [1, 8] и объяснялось тем, что в ультрафиолетовой области вследствие поглощения света изображение образуется в более тонком слое, чем в видимой области. Разрешающая способность первых трех материалов, определенная проекционным способом в синем свете при апертуре объектива 0,3, оказалась выше на 15—25%. Для последнего материала оба способа дали приблизительно одинаковые результаты.

На основании проведенных опытов можно заключить, что интерференционный метод определения разрешающей способности вполне возможен. Он позволяет работать в широкой области спектра — от ультрафиолетовой до близкой инфракрасной — и является малочувствительным к дефокусировке системы даже при больших частотах. В случае схемы Ллойда достоинством является также переменный контраст интерференционных полос.

Однако в том оформлении, в каком интерференционный метод применен в настоящей работе, он еще не может рассматриваться как технический метод для определения разрешающей способности фотографических материалов. Оценка предельного разрешения по снимкам, на каждом из которых имеются полосы только одной частоты, оказывается крайне затруднительной и требует много времени. Метод должен быть усовершенствован таким образом, чтобы при рассматривании фотографий интерференционных полос при помощи микроскопа в поле зрения были видны полосы нескольких различных частот, как это имеет место в проекционном способе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Brusaglioni. *Ottica*, 1936, 1, 3—4.
2. V. Ronchi. *ZS. f. wiss. Phot.*, 1940, 39, 2.
3. R. E. Hopkins a. F. K. Clapper. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 661.
4. R. N. Wolfe a. F. C. Eisen. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1950, 40, 143.
5. J. W. Green. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1923, 7, 299.
6. R. N. Wolfe a. F. C. Eisen. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 1948, 38, 706.
7. А. Н. Захарьевский. *Интерферометры*, Оборонгиз, М., 1952.
8. И. И. Брейдо. *ЖТФ*, 1952, 22, 508.

И. И. БРЕЙДО

#### КОНТАКТНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Контактный способ определения разрешающей способности весьма прост. Он заключается в том, что специальная испытательная таблица или мира малого размера копируется контактом на испытуемом фотографическом материале. Величину разрешающей способности, как и при проекционном способе, определяют на отпечатке по группе наиболее узких штрихов, еще передаваемых фотографическим слоем отдельно.

Наша задача заключалась в том, чтобы выяснить, в какой мере контактный способ определения разрешающей способности фотографических материалов пригоден для технического применения и может ли он заменить применяющийся в настоящее время проекционный способ.

Прежде всего необходимо было исследовать, как влияет характер светового пучка, применяемого при копировании мира, на значение разрешающей способности фотографического материала, определяемое таким способом. С этой целью мы сравнивали значения разрешающей способности, получаемые при копировании мира в направленном и диффузном пучках света.

Для копирования в направленном (точнее — параллельном) пучке была собрана специальная установка. Она состояла из объектива со светосилой 1 : 5; на расстоянии, равном фокусному расстоянию объектива (30 см), помещалась лампа (6 вольт; 7,5 ватт) с малым светящимся телом. Мира и испытуемый фотографический материал закладывались в специальную копирующую рамку с хорошим пружинным прижимом и помещались на пути параллельного пучка, после чего печатался ряд изображений мира с разными выдержками. Для уменьшения освещенности, получающейся в плоскости экспонирования, в большинстве случаев приходилось применять нейтрально-серые нерассеивающие фильтры с оптической плотностью от 1 до 3, которые помещались между источником света и объективом коллиматора.

Для копирования в диффузном пучке применялся обычный копирующий станок с молочным стеклом; прижим фотографического слоя к миру осуществлялся при помощи той же копирующей рамки.

Мы применяли, в основном, две штриховые миры, сделанные на сухом коллодионе Н. М. Селивановым. Одна имела размер 1,2 мм и частоту штрихов от 50 до 200  $\text{мм}^{-1}$ , другая 2,4 мм и частоту штрихов от 25 до 100  $\text{мм}^{-1}$ . Некоторые опыты производились с изготовленной А. Н. Тихоновым мирой размером в 1,0 мм и частотой штрихов от 60 до 240  $\text{мм}^{-1}$ .



Разрешающая способность определялась, как это обычно принято, по максимальному числу линий, передаваемому фотографическим материалом отдельно при оптимальной экспозиции.

В табл. 1 сопоставлены данные о разрешающей способности, полученные для пяти фотографических материалов копированием миры в параллельном и диффузном пучках.

Таблица 1

Фотографический материал	Разрешающая способность $R$ , мм <sup>-1</sup>	
	в параллельном пучке	в диффузном пучке
Позитивная пленка фабрики № 8	125	75
Панхроматическая пленка фабрики № 8 . . . . .	100	64
Фототехническая пленка ФТ-10 . .	160	70
Двавалитивные пластинки . . . . .	180	30
Пластинки Принтон Агфа . . . . .	190	40

Как видно из таблицы, характер пучка, в котором производится копирование миры, имеет очень большое значение. При контактном копировании миры в диффузном пучке разрешающая способность всех фотографических материалов оказывается значительно более низкой, чем при копировании в параллельном пучке. Это падение особенно сильно для фотографических пластинок и для тех пленок, эмульсионный слой которых покрыт защитным слоем, вследствие чего контакт между мирой и собственно эмульсионным слоем оказывается плохим.

Таким образом, мы приходим к выводу, что для определения разрешающей способности методом контактного копирования необходимо применять для печати направленный пучок света.

Можно было думать, что падение разрешающей способности при диффузном освещении связано с действием на слой косых лучей. Поэтому следовало выяснить, как влияет угол, под которым световой пучок падает на фотографический слой, на значение разрешающей способности, определенное контактными методом. Для этого копировальная рамка с мирой и фотографическим слоем поворачивалась так, чтобы угол падения пучка на слой менялся от 0 до 60°.

Результаты приведены в табл. 2.

Мы видим, что разрешающая способность фотографического материала остается практически неизменной при изменении угла падения света на слой от 0 до 20°, а, начиная с 30°, — несколько уменьшается. Эти результаты хорошо согласуются с данными, ранее полученными Ф. Л. Бурмистровым. Следовательно, падение разрешающей способности при диффузном освещении не посредственно не объясняется действием наклонных пучков.

Для того чтобы выяснить, почему же так сильно падает разрешающая способность при копировании миры в диффузном свете, был сделан следующий опыт. На пленке было получено изображение миры таким образом, что в течение половины времени экспонирования свет падал на слой под углом 30°, а затем копировальная рамка поворачивалась на 60° так,

Таблица 2

Угол падения света на слой, °	Разрешающая способность $R$ , мм <sup>-1</sup>			
	Двавалитивные пластинки	Пластинки Принтон	Пленка изонегатив типа В	Репродукционные пластинки
0	165	190	78	105
5	165	190	78	105
10	165	190	78	105
20	160	190	75	105
30	140	190	70	100
40	125	165	60	100
50	105	150	—	85
60	95	140	—	65

чтобы свет падал под углом (—30°). Рассмотрение в микроскоп показало, что при этом получаются два несовмещенных изображения, раздвинутых между собой на известную величину. Если во время экспонирования поворачивать копировальную рамку вокруг оси, перпендикулярной к направлению падения пучка, то при этом изображение штрихов размывается. Описанные опыты объясняют, почему столь резко падает разрешающая способность фотографического материала при копировании миры в диффузном пучке: при этом на поверхность фотографического слоя одновременно падают пучки света под разными углами и изображение размывается. Это свидетельствует о том, что контакт между мирой и поверхностью светочувствительного слоя оказался не достаточно хорошим, так как при идеальном контакте изображение миры не смещалось бы при изменении угла падения света на слой. Можно было бы думать, что возможно получить лучшие результаты, изменив конструкцию копировальной рамки. В действительности этого не стоит делать, так как эмульсионный слой, как мы уже упоминали, часто бывает покрыт защитным слоем и поэтому достичь «идеального» контакта между мирой и светочувствительным слоем практически все равно невозможно.

Итак, для определения разрешающей способности контактными способом необходимо создавать при копировании миры направленный пучок. Для этого не обязательно пользоваться коллиматором, а достаточно просто поместить лампочку на расстоянии 2—3 м от копировальной рамки с мирой.

Второй этап работы заключался в сравнении данных о разрешающей способности фотографических материалов, получаемых при контактном копировании миры в параллельном пучке, с данными, полученными при помощи существующего проекционного резольвометра Бурмистрова по общепринятой методике (согласно стандарту на резольвометрическое испытание ГОСТ 2819-45).

Результаты испытания фотографических материалов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, для всех фотографических материалов значения разрешающей способности при контактной печати в параллельном пучке оказываются выше, чем при экспонировании на резольвометре. В табл. 3 фотографические материалы расположены в порядке возрастания величины разрешающей способности. Мы видим, что за немногочисленными



Таблица 3

Фотографический материал	Разрешающая способность $R$ , мм <sup>-1</sup>		Величина расхождения, %
	резольво-метр	контактное копирование	
Пластины Инфрахром НИКФИ . . . . .	65	75	25
Кивонегатив типа В фабрики № 8 . . . . .	65	80	23
Пленка Суперпан Агфа . . . . .	70	100	43
Панхроматическая пленка фабрики № 8 . . . . .	74	100	35
Пластины Микро НИКФИ . . . . .	76	105	38
Кивонегатив типа А фабрики № 3 . . . . .	80	105	31
Позитивная пленка » № 8 . . . . .	80	125	55
Спектральные пластины типа II НИКФИ . . . . .	85	125	47
» » » I » . . . . .	95	150	58
Фототехническая пленка ФТ-10 фабрики № 8 . . . . .	100	160	60
Диапозитивные пластины фабрики № 2 . . . . .	110	180	63
Пластины Принтон Агфа . . . . .	120	190	58
Пленка Изопан FF Агфа . . . . .	120	190	58
Пленка Микрат . . . . .	155	>240	—

исключениями, наблюдается общая закономерность: по мере роста разрешающей способности увеличивается расхождение между значениями, определенными обоими методами. Это представляется вполне естественным, так как влияние объектива резольвометра должно сказываться на разрешающей способности совокупности фотографического слоя и объектива тем сильнее, чем ближе разрешающая способность фотографического слоя приближается к разрешающей силе объектива.

Таблица 4

Фотографический материал	Разрешающая способность $R$ , мм <sup>-1</sup>					
	$\lambda = 365 \text{ м}\mu$		$\lambda = 436 \text{ м}\mu$		$\lambda = 577 \text{ м}\mu$	
	резольво-метр	контактное копирование	резольво-метр	контактное копирование	резольво-метр	контактное копирование
Панхроматическая пленка фабрики № 8 . . . . .	120	>200	80	125	70	85
Кивонегатив типа А фабрики № 3 . . . . .	—	185	70	100	82	100
Кивонегатив типа В » № 8 . . . . .	105	165	75	100	75	100
Репродукционные штриховые пластины фабрики № 2 . . . . .	120	>200	80	120	—	—
Пленка Микрат фабрики № 8 . . . . .	155	>240	135	230	170	>240
Пленка Изопан FF Агфа . . . . .	155	240	120	180	140	200
Пленка Изопан F Агфа . . . . .	—	220	90	145	105	130
Пластины Принтон Агфа . . . . .	160	>200	108	180	—	—
Пленка Ультранид Агфа . . . . .	85	150	60	90	50	65

Для ряда материалов сопоставление значений разрешающей способности, полученных на резольвомере и контактным методом, было проведено не только для «белого» света лампы накаливания, но и для монохроматических излучений ртутной лампы  $\lambda = 365 \text{ м}\mu$ ,  $\lambda = 436 \text{ м}\mu$  и  $\lambda = 577 \text{ м}\mu$ . В этих случаях лампа накаливания в резольвомере и в установке для контактного копирования заменялась кварцевой ртутной лампой ПРК-4, причем во втором случае перед лампой ставился экран с отверстием в 2 мм диаметром, ограничивающим величину светящейся поверхности лампы.

Из табл. 4 мы видим, что для всех исследованных материалов величины разрешающей способности, определенные контактным способом копирования, значительно превышают величины, определенные при помощи резольвометра.

Остановимся кратко на вопросе о зависимости разрешающей способности от контраста миры. Как известно, разрешающую способность фотографического материала обычно определяют при помощи испытательных

миры абсолютного контраста; по мере уменьшения контраста миры разрешающая способность падает. Мы исследовали зависимость разрешающей способности, определяемой контактным способом, от контраста миры для пяти фотографических материалов. На рис. 1 приведены средние пересчитанные данные (обозначенные крестиками) для этих пяти материалов, причем разрешающая способность каждого материала для миры абсолютного контраста принята за 100. Сплошная кривая соответствует теоретической формуле  $R = R_{\infty} \sqrt{\frac{1-10^{-D}}{1+10^{-D}}}$  (где  $D$  — оптическая плотность

штриха миры), выведенной для общего случая Фризером, исходя из расчета истинного распределения освещенности в рассеивающем фотографическом слое; пунктирная кривая соответствует упрощенной формуле  $R = R_{\infty}(1-10^{-D})$ , предложенной Сендвиком. Как мы видим, эти кривые, совпадающие при высоких значениях контраста, расходятся при низких значениях ( $D < 0,7$ ), причем экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую  $R = R_{\infty} \sqrt{\frac{1-10^{-D}}{1+10^{-D}}}$ .

Следует обратить внимание на то, что при высоких значениях контраста разрешающая способность изменяется очень медленно. При контрасте миры, соответствующем  $D = 2$ , значение  $R$  практически совпадает со значением для миры абсолютного контраста. Для миры с плотностью штриха  $D = 1$  получающееся значение всего на 10% ниже. Этот вывод

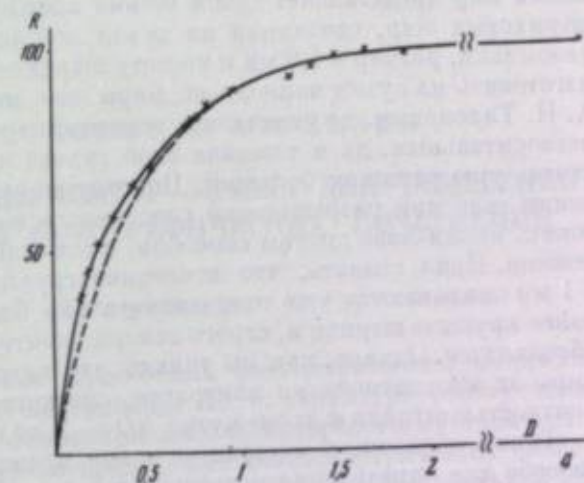


Рис. 1. Зависимость разрешающей способности от оптической плотности штриха миры:

— кривая  $R = R_{\infty} \sqrt{\frac{1-10^{-D}}{1+10^{-D}}}$ ; - - - кривая  $R = R_{\infty} (1-10^{-D})$



существенен для вопроса о том, каким наименьшим контрастом может обладать испытательная мира.

Перейдем теперь к вопросу о пределе величины разрешающей способности, которую можно определять контактным способом. Так как при контактном способе определения разрешающей способности отпечаток миры на фотографическом материале получается в натуральную величину, то этот способ требует применения очень малых мир. Изготовление столь малых мир представляет собой весьма сложную задачу. Наименьшая из штриховых мир, сделанная на сухом коллодионе, имела, как мы уже указывали, размер в 1,0 мм и частоту штрихов от 60 до 240 мм<sup>-1</sup>. Попытка изготовить на сухом коллодионе миры еще меньшего размера, сделанная А. Н. Тихоновым, не увенчалась успехом, качество штрихов было неудовлетворительным, да и толщина слоя сухого коллодиона (~8—10 μ) оказалась уже слишком большой. Поэтому миры, необходимые для определения значений разрешающей способности выше 240 мм<sup>-1</sup>, следует изготовить каким-либо другим способом, и эта задача практически еще не решена. Надо сказать, что последние группы штрихов миры размером в 1 мм оказываются уже тоже значительно более низкого качества, чем более крупные штрихи и, строго говоря, контраст их уже нельзя считать абсолютным. Однако, как мы только что видели, уменьшение контраста миры от абсолютного до контраста, соответствующего разности между плотностью штриха и промежутка  $\Delta D = 2$ , не вносит заметных изменений.

Таким образом, в настоящее время предел применения контактного способа для определения разрешающей способности высокоразрешающих фотографических материалов ограничивается трудностью изготовления испытательных мир достаточного малого размера. Практически следует считать, что контактным способом в настоящее время можно определять разрешающую способность фотографических слоев до 250 мм<sup>-1</sup>, что, как мы видели из приведенных данных, не является достаточным.

Вторым крупным недостатком контактного способа является изнашиваемость мир. Все это и заставляет в конечном итоге предпочесть проекционный способ, несмотря на его большую сложность. Однако контактный способ, подкупающий своей простотой, может быть практически с успехом использован во всех тех случаях, когда требуется определить разрешающую способность фотоматериалов, разрешающих меньше 250 мм<sup>-1</sup>.

### Выводы

1. Контактный способ копирования миры в параллельном пучке света является простым и удобным для определения разрешающей способности фотографических материалов, разрешающих до 250 мм<sup>-1</sup>.
2. Значения разрешающей способности, определенные контактным способом, во всех случаях превышают значения, получаемые при помощи резольвометра, на тем большую величину, чем выше значение разрешающей способности.
3. Недостаток контактного метода состоит в том, что в настоящее время он не применим для испытания фотографических материалов, разрешающих больше 250 мм<sup>-1</sup>, из-за технической трудности изготовления достаточно малых испытательных мир высокого качества.

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ и Б. М. ЛЕВИН

## ПРОЕКЦИОННЫЙ ГРАНУЛОМЕТР—ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МАКРОЗЕРНИСТОСТИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПОЧЕРНЕНИЙ

### Введение

Одним из важных свойств черно-белых фотографических материалов является зернистость их почернений, т. е. структура образующихся в результате проявления отложений высокодисперсного металлического серебра. В отличие от других существенных сенситометрических свойств, методика измерения которых к настоящему времени в значительной мере унифицирована [1, 2], не существует установившейся точки зрения на то, какой из предложенных в разное время многочисленных методов измерения зернистости [1, 2, 3] является наилучшим. Это объясняется тем, что сама структура почернений достаточно сложна и что разные методы оценки зернистости дают суждение о разных сторонах этого явления, сторонах часто довольно трудно сопоставимых.

Мы ранее [4] указывали, что существуют по крайней мере две степени строения почернений. Первой ступенью является тонкая дисперсная структура почернения, состоящая непосредственно из отдельных серебряных зерен и обнаруживаемая при больших увеличениях микроскопа; действительно, поперечник таких зерен, представляющих по существу сильно скрученные клубки тончайших (около 100 Å шириной) серебряных нитей, редко превышает 2—3 μ. Второй ступенью является более грубая вторичная структура почернения, проявляющаяся в неравномерности оптической плотности почернения на равномерно экспонированном участке фотографического материала и обнаруживаемая при малых (3—15×) масштабах увеличения; обычно это явление наблюдается на позитивных изображениях, напечатанных с увеличением с негатива. Эта вторичная структура обусловлена, с одной стороны, более тонкой первичной структурой и, с другой, существованием истинных и кажущихся скоплений серебряных зерен. Истинные скопления вызваны, по видимому, неравномерностью распределения эмульсионных кристаллов в толще исходного эмульсионного слоя (т. е. флуктуациями частичной концентрации галогенида серебра) и особенностями роста серебряных нитей, локализованного в ничтожном объеме, лишь немного превышающем размеры исходного эмульсионного кристалла. Экзотермичность реакции проявления может являться причиной расплавления желатин в микрозоне восстановления галогенида серебра. Стенки такой зоны ограничивают распространение серебряных нитей, приводя к образованию



клубков нитей. В случае близкого соседства двух или более проявляющихся эмульсионных кристаллов эти зоны могут объединяться, и тогда нити, растущие из разных кристаллов, переплетаются и образуют общий клубок — зерно. Как уже и сейчас скопления зерен представляют собой чисто оптическое явление: при рассмотрении почернения имеет место частичное взаимное наложение проекций серебряных зерен, расположенных на разных глубинах проявленного слоя, что создает новые структурные элементы почернения.

Первую из этих структур мы предложили назвать микрозернистостью, а вторую — макрозернистостью [4]. В разных областях фотографии значение этих структур различно. Так, при записи и воспроизведении звука на киноплёнке, в астрономических и спектральных исследованиях и т. д., иными словами, во всех тех случаях, когда используются предельно малые участки фотографического слоя, преобладающее значение играет микрозернистость. Наоборот, в тех областях фотографии, где имеют дело не только с мелкими, но, по преимуществу, с крупными деталями, основное значение имеет макрозернистость, с которой постоянно и встречаются, как с вредным явлением, широкие круги работников фотографии. Терминологическое смешение обоих явлений, обычно называемых одинаково зернистостью, служит причиной множества недоразумений при изучении структурных свойств фотографических слоев и при изыскании средств улучшения их, потому что закономерности, которым подчиняются оба явления, существенно различны, а следовательно, различны и средства воздействия на них.

Большое значение явления макрозернистости для фотографической практики уже давно выдвинуло вопрос о необходимости дополнения советской системы сенситометрии [5], сформулированной в трех государственных общесоюзных стандартах ГОСТ 2817-50, 2818-45 и 2819-45, методом и аппаратурой для стандартного измерения указанного свойства. В свое время (1940 г.) нами был предложен [2], а затем подробно исследован и доработан [3] фотографический проекционный метод измерения макрозернистости. Достаточно близкое соответствие условий такого испытания условиям фотографической практики в значительном числе областей ее применения позволяет нам предложить данный метод в качестве стандартного.

### 1. Содержание метода и требования к прибору

Напомним, в чем заключается фотографический проекционный метод измерения макрозернистости почернений.

На испытуемом черно-белом фотографическом материале получают обычную сенситограмму, экспонируя материал так, чтобы отдельные поля были совершенно равномерно освещены, и проявляя сенситограмму до достижения желаемого значения коэффициента контрастности, например, до рекомендованного ГОСТ 2817—50 значения. При этом особое внимание обращают на то, чтобы избежать механических повреждений (царапин, точек и т. п.) на поверхности эмульсионного слоя. На сенситограмме выбирают поле с желаемой плотностью почернения или отвечающее заданной экспозиции. С этого поля получают на фотографической бумаге или на пленке фотографическом материале, служащем детектором зернистости, ряд равновеликих и равных по плотности отпечатков (полей) при разных масштабах увеличения, образующих ряд геометрической прогрессии. Такой ряд расположенных по прямой друг за другом полей

предложено называть гранулограммой. Внешне гранулограмма похожа на ступенчатую сенситограмму.

Если рассматривать гранулограмму с расстояния наилучшего видения при определенном уровне освещения (например, при освещенности около 500 лк), то можно найти то первое в порядке возрастания масштабов увеличения поле гранулограммы, на котором зернистая структура почернения становится уже отчетливо заметной (мешающей). Несколько разновременных повторных оценок одной гранулограммы позволяет установить среднее для всех оценок численное значение предельного масштаба увеличения  $\beta_{пр}$ . Отсюда находят служащей мерой макрозернистости фактор зернистости  $G = \frac{100}{\beta_{пр}}$ .

Осуществление такого испытания предполагает соблюдение нескольких условий. Во-первых, в качестве экспозиционного прибора должен применяться фотографический увеличитель, который дает высококачественное оптическое изображение, может работать в широком интервале масштабов увеличений (1:12—1:20) и позволяет осуществить быстрый и надежный переход от одного заданного масштаба увеличения к следующему. Во-вторых, должен быть установлен целесообразный модуль геометрической прогрессии в ряду масштабов увеличений, создаваемых указанным прибором. Опыт показывает, что наилучшим является модуль 1,25—1,30; уменьшение модуля, увеличивая объем работы по экспонированию гранулограммы, не увеличивает точности определения предельного масштаба увеличения и даже создает неуверенность при отыскании первого поля с отчетливо заметной зернистой структурой. При этом, обычно, минимальное необходимое увеличение в этом ряду составляет 2,0—2,5. В-третьих, применяемый детектор зернистости (фотографическая бумага или, реже, пленка) должен обладать определенной и нормируемой контрастностью, поскольку с ростом последней увеличивается контраст самой увеличенной картины неоднородности почернения и, следовательно, растет численное значение фактора зернистости. В случае фотографических бумаг предпочтительно нормировать средний градиент  $\bar{g} = 1,0—1,2$  (нормальные бумаги); установлено [3, 6], что фактор зернистости почти линейно растет с ростом среднего градиента. Кроме того, следует всегда иметь бумагу с одним и тем же характером поверхности (желательно полуматовая или умеренно глянцевая). Лишь при соблюдении указанных требований к детектору можно сопоставимо сравнивать между собой гранулограммы разных почернений. В-четвертых, плотности самих полей гранулограммы должны быть нормированными и по возможности одинаковыми на протяжении всей гранулограммы, поскольку условия различия тонких деталей сильно зависят от участка характеристической кривой, на котором воспроизводится деталь яркости рассматриваемого поля гранулограммы. Опыт показывает, что в случае детектирования при помощи фотографической бумаги плотность поля гранулограммы на последней должна быть около 0,5. Близ этой плотности кривая зависимости предельного масштаба увеличения от плотности поля гранулограммы проходит через минимум и в известных границах мало зависит от плотности. Таким образом, экспозиционный прибор должен обеспечивать постоянство экспозиции при всех масштабах увеличения.

Очевидно, что выполнение вышеописанного гранулометрического испытания требует специализированного экспозиционного прибора для быстрого и надежного получения гранулограмм путем последовательного



экспонирования каждого поля. Ниже описывается разработанная авторами конструкция такого прибора, названного проекционным гранулометром и уже использованного при проведении нескольких исследований.

## 2. Конструкция гранулометра

Проекционный гранулометр представляет собой прецизионный горизонтальный фотографический увеличитель с автоматической установкой на резкость в интервале масштабов увеличения от  $2,5\times$  до  $30\times$  и с автоматическим же поддержанием постоянства освещенности в плоскости изображения. Основными оптическими элементами прибора являются: 1) лампа накаливания с конической спиралью типа СЦ-62 (номинальный режим питания 12 вольт 100 ватт), 2) симметричный двухлинзовый конденсор с фокусным расстоянием 20 мм и 3) микрофотографический объектив

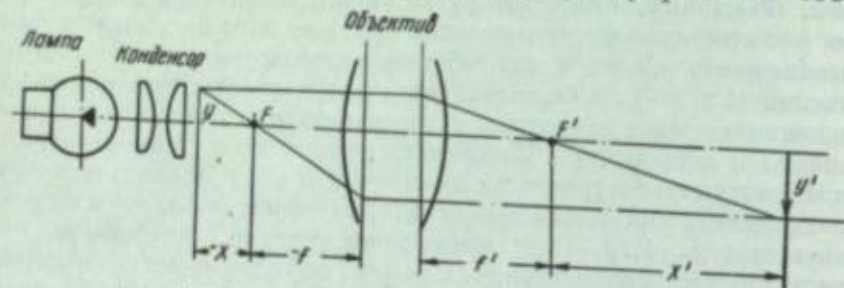


Рис. 1. Принципиальная оптическая схема гранулометра.

типа Микропланар с фокусным расстоянием 23,9 мм и относительным отверстием 1:4,5<sup>1</sup>. Увеличитель снабжен подвижной кассетой, позволяющей получать ряд прилегающих друг к другу снимков исследуемого почернения с разными масштабами увеличения.

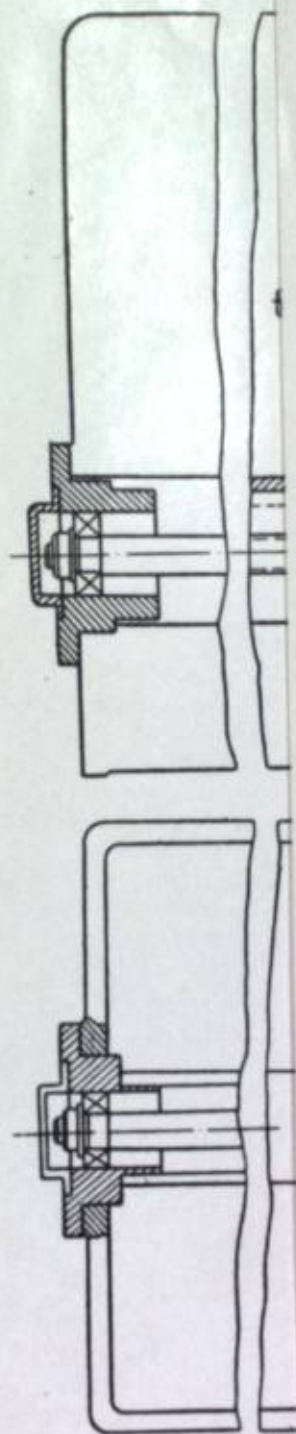
Соответственно сформулированным выше требованиям в основе гранулометра лежит известный в оптике принцип инвертора, т. е. самофокусирующегося проекционного прибора переменного увеличения. Принципиальная схема последнего представлена на рис. 1.

Масштаб линейного увеличения инвертора,  $\beta = \frac{x'}{x}$ , находится из соотношения  $\beta = \frac{x'}{f}$ , а взаимное расположение объекта исследования (почернения) и его изображения, фиксируемого фотографической бумагой, определяется формулой Ньютона  $x \cdot x' = f^2$ ; здесь  $x$  и  $x'$  — расстояние по оптической оси от объекта до первого фокуса объектива и, соответственно, от второго фокуса до изображения, а  $f$  — фокусное расстояние объектива. Соответственно этому лекало, служащее для автоматической фокусировки, должно иметь рабочую поверхность, описывающуюся уравнением гиперболы.

Устройство гранулометра следует из оптикинематической схемы, в принципиальной своей части предложенной нами ранее [9] и представленной на рис. 2, и из общего вида прибора, показанного на рис. 3.

Внутри легкого коробчатого корпуса 1, закрывающегося скользящей по его ребрам светонепроницаемой крышкой 2, расположен горизонтальный рельс 3, вдоль которого перемещается основная часть прибора —

<sup>1</sup> Этот объектив аналогичен объективу резольвометра Ф. Л. Бурмистрова [7], применяемого при испытании разрешающей способности фотографических материалов по ГОСТ 2819—45 [8].





его головка 4. Перемещение осуществляется в пределах 855 мм при помощи находящегося внутри рельса ходового винта 5 и жестко соединенной с головкой гайки 6, посредством вращения рукоятки 7, управляющей редуктором 8.

Головка прибора 4 состоит из ряда частей. Лампа 9 заключена в кожух 10, в торцовую стенку которого вмонтирован конденсор 11. Последний равномерно освещает участок исследуемого почернения 12, закрепленного в объектодержателе 13 между опорной плоскостью и стеклянной пластиной. Объектив 14, вблизи входного зрачка которого конденсором образуется изображение конической спирали лампы, изображает участок по-

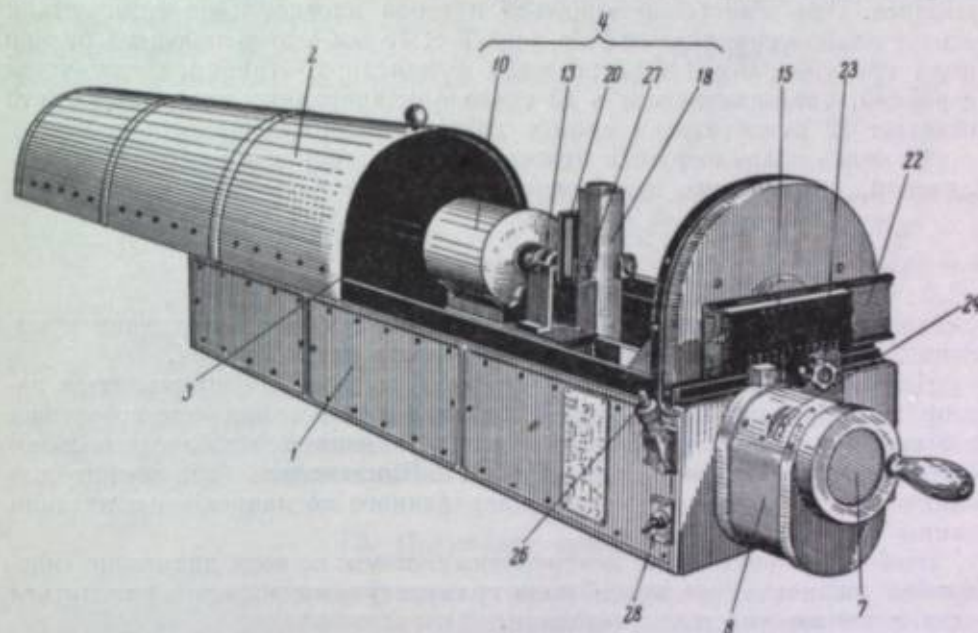


Рис. 3. Общий вид гранулометра (при открытой крышке).

чернения на поверхности детектирующего зернистость фотографического материала, находящегося в кассете 15 и прижимающегося к опорной плоскости последней.

Автоматическая фокусировка осуществляется следующим образом. На задней боковой стенке рельса 3 монтируется стальное лекало 16, рабочая поверхность которого отвечает, как уже указывалось, уравнению гиперболы

$$x' = \frac{f^2}{kx}$$

где  $k$  — коэффициент передачи механического клина. В поверхность лекала сверху упирается под действием пружины шуп 17, жестко соединенный с вертикально перемещающимся в колонке 18 ползуном; эта колонка составляет один из узлов головки прибора. На боковой стороне ползуна укреплены механический клин 19, обладающий коэффициентом передачи 1:6,25, и оправа описываемого далее оптического клина 21. В боковую поверхность механического клина упирается под действием пружины жестко соединенный с оправой объектива 14 горизонтальный палец 20. Таким образом, при перемещении головки прибора вдоль по рельсу через посредство механического клина осуществляется продольное перемещение объектива относительно исследуемого почернения. Изменение расстояния



$x$  достигается этим перемещением, а изменение расстояния  $x'$  определяется суммой перемещений объектива относительно почернения и всей головки относительно кассеты. Применение клина с достаточно высоким коэффициентом передачи уменьшает влияние ошибок лекала и других элементов механизма прибора на резкость изображения по сравнению с тем, что имело бы место в обычном, не имеющем клина инверторе.

Детектирующий фотографический материал (обычно фотографическая бумага) помещается в кассету альбомного типа формата  $30 \times 115$  мм. Эта кассета неразрывно связана с горизонтальными направляющими пазами 22 и вместе с ними легко надевается на выступающее окончание корпуса. Она может перемещаться в своей плоскости по горизонтали относительно ограничительного окна  $9 \times 15$  мм (определяющего размер поля гранулограммы) и посредством рукоятки 23 трибки, соединенной с рейкой, устанавливаться в 12 точно фиксированных положениях (что отвечает 12 прилегающим один к другому полям гранулограммы).

12 полей гранулограммы отвечают следующему ряду масштабов увеличений, образующих геометрическую прогрессию с модулем 1,25:

$$2,5 - 3,1 - 3,9 - 4,9 - 6,1 - 7,6 - 9,5 - 11,9 - 14,9 - 18,6 - 23,3 - 29,1.$$

Установка на заданный масштаб осуществляется путем вращения рукоятки 7 при наблюдении за шкалой редуктора через окно 24.

Для экспонирования в течение заданного времени применяется затвор 25, управляемый кнопкой 26. Для регулирования общего уровня освещения и спектрального состава света применяются добавочные светофильтры, вставляемые в рамочку 27. Выключатель 28 служит для включения и выключения стабилизированного по напряжению питания лампы прибора.

Особое значение имеет центровка системы: во всем диапазоне масштабов увеличений на центр поля гранулограммы должен приходиться один и тот же участок почернения.

Для поддержания постоянства освещенности в плоскости изображения (при постоянной силе света лампы) служит расположенный около объектива и перемещающийся по вертикали нейтрально-серый оптический клин 21. Элементарный расчет показывает, что этот клин не может быть линейным, т. е. обладающим постоянным на всем своем протяжении градиентом приращения оптической плотности, а должен обладать переменным, убывающим с ростом плотности градиентом изменения последней. Для осуществления такого клина определяют кривую изменения освещенности в плоскости изображения при изменении масштаба увеличения в отсутствие клина и на основе этой кривой находят требуемый вид кривой изменения плотности клина. Задаваемую кривую находят либо расчетно, либо экспериментально. При расчетном определении следует учитывать не только изменение апертурного угла в пространстве предметов, но и виньетирование изображения светящегося тела лампы оправой объектива, возникающее в результате перемещения последнего относительно лампы. Как описано ниже, мы пользовались более простым экспериментальным способом.

Представление о требуемой точности перемещения объектива относительно исследуемого почернения дает следующий расчет. В случае несопадения опорной плоскости кассеты с плоскостью изображения почернения на величину  $dx'$  диаметр кружка размытия  $\Delta$  находится из элементарной (рис. 4) формулы

$$\Delta = \frac{dx'}{z(1+\beta)},$$

где  $z$  — величина, обратная отношению диаметра объектива к диаметру отверстия кассеты. Смещению в пространстве изображений  $dx'$  соответствует смещение в пространстве предметов  $dx$ , причем, исходя из формулы Ньютона

$$x' = x\beta^2$$

и, следовательно

$$dx' = \beta^2 dx,$$

откуда

$$dx = \frac{z(1+\beta)\Delta}{\beta^2}.$$

Исходя из того, что у данного объектива  $z = 4,5$ , а допустимый диаметр кружка размытия  $\Delta = 0,1$  мм,  $dx$  в имеющем место в гранулометре диапазоне масштабов увеличения от  $\beta = 2,5$  до  $\beta = 30$  изменяется от 0,25 мм до 0,016 мм. Столь высокие в области больших увеличений требования к точности установки объектива относительно почернения могут быть удовлетворены лишь при высокой точности изготовления и установки лекала, при применении описанного выше механического клина с большим коэффициентом передачи (малым углом) и соблюдении хорошего прижима щупа и пальца к обеим поверхностям, по которым они скользят.

### 3. Испытание гранулометра

В изготовленных образцах гранулометра при помощи селенового фотоэлемента, расположенного непосредственно за ограничительным окном

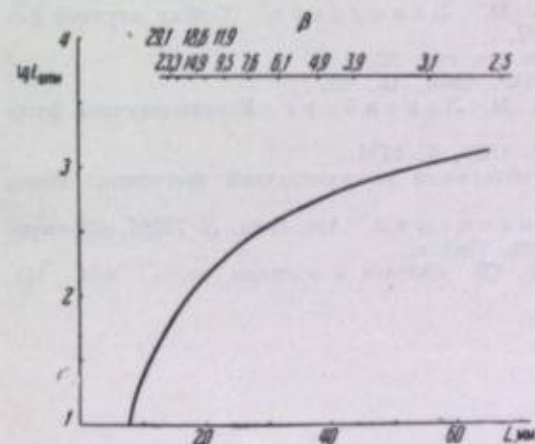


Рис. 5. Зависимость освещенности в фокальной плоскости гранулометра (в отсутствие оптического клина) от масштаба увеличения.

кассеты и соединенного с высокочувствительным гальванометром, была измерена зависимость освещенности  $E_{отн}$  в плоскости изображения от масштаба увеличения  $\beta$  в отсутствие оптического клина. Полученная таким образом кривая, по оси абсцисс которой отложено линейное перемещение механического клина  $L$ , представлена на рис. 5. Эта кривая была использована для расчета и изготовления необходимого оптического клина. Для изготовления такого клина методом отлива желатиновой пленки с нейтрально-серым сочетанием

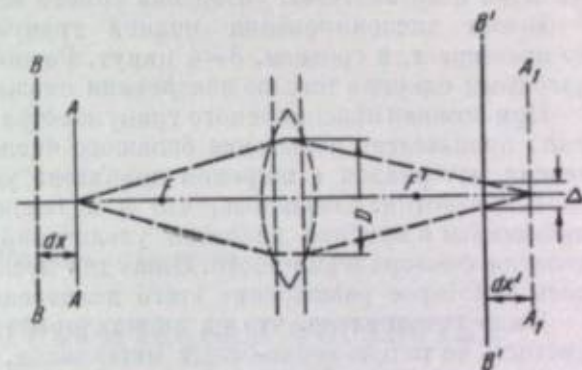


Рис. 4. Схема для расчета требуемой точности перемещения объектива гранулометра.

анилиновых красителей [10] был изготовлен специальный стальной шаблон, профиль которого соответствовал указанной кривой.



После установки такого клина в прибор непостоянство освещенности при изменении  $\beta$  не превышало  $\pm 10-15\%$  ( $\Delta \lg E_{\text{отн}} = 0,04-0,06$ ); остаточные отклонения объясняются неточностью изготовления отливочного шаблона и неточностью установки самого клина в приборе.

Время экспонирования полной гранулограммы в нашем приборе не превышает, в среднем, 3—4 минут. Разновременные полученные гранулограммы одного и того же почернения оказываются вполне идентичными.

При помощи проекционного гранулометра по выше описанной методике было произведено испытание большого числа разнообразных фотографических материалов в широком диапазоне условий химико-фотографической обработки. Оказалось, что в подавляющем большинстве случаев имеющийся в приборе диапазон увеличений вполне достаточен для определения фактора зернистости. Лишь для нескольких почернений требовалось некоторое расширение этого диапазона в обе стороны.

Было установлено, что на данном приборе можно изучать макрозернистость не только черно-белых материалов, но и цветных многослойных материалов. В этом случае в качестве детектора применяется цветная фотографическая бумага.

### Выводы

Сконструирован и построен проекционный гранулометр, предназначенный для определения макрозернистости почернений фотографическим проекционным методом. В приборе предусмотрена автоматическая фокусировка в пределах масштабов увеличений от  $2,5\times$  до  $30\times$  и автоматическое поддержание постоянного уровня освещенности в плоскости изображения. Произведено испытание прибора, показавшее его практическую пригодность для технических испытаний.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз. Теория фотографического процесса. Гл. XVI—XIX, ГТТИ, 1949.
2. Ю. Н. Гороховский. Методы фотографической сенситометрии, Госкиноиздат, 1948.
3. Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. I, 1951, стр. 86—97.
4. Ю. Н. Гороховский. Там же, стр. 23.
5. Ю. Н. Гороховский. ЖТФ, 1946, 16, 55.
6. Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. I, 1951, стр. 98.
7. Ф. Л. Бурмистров. ЖТФ, 1936, 6, 1731.
8. ГОСТ 2819-45. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод резольвометрического испытания.
9. Б. М. Левин и Ю. Н. Гороховский. Авт. свид. № 73211, «Фотографический увеличитель» от 30 марта 1944 г.
10. Л. А. Вейтман. Светофильтры, Сб. «Оптика в военном деле», изд. III, т. I, гл. 4, 1945, стр. 141.

### Часть вторая

## ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Г. П. ФАЕРМАН

### СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ПРОЯВЛЕНИЯ

Значение проявления для фотографического процесса очень велико. Не будет преувеличением сказать, что фотография не существовала бы, если бы не были найдены способы проявления скрытого фотографического изображения. Тем не менее, современный уровень понимания происходящих при проявлении процессов далеко не соответствует их практическому значению.

Причина такого несоответствия заключается прежде всего в том, что общий уровень физико-химических знаний, повидимому, еще недостаточен для исчерпывающего разъяснения данного частного вопроса. Вторая, более специальная причина, состоит в том, что до сравнительно недавнего времени не было известно, какова природа изменений, производимых светом в галондном серебре.

Доказательство того, что скрытое фотографическое изображение представляет собою не что иное, как коллоидные частицы металлического серебра, было дано лишь около четверти века назад нашими соотечественниками: Т. П. Кравцем, М. В. Савостьяновой и их учениками и сотрудниками. Только с этого времени развитие теории процесса проявления стало на твердое и подлинно научное основание.

В сложном сочетании различных химических и физических процессов, называемом нами процессом проявления, важнейшую роль играет реакция восстановления ионов серебра проявляющим веществом до металлического серебра. Мы будем в дальнейшем называть эту реакцию «реакцией проявления».

На основе термодинамического и электрохимического изучения этой реакции уже в настоящее время оказывается возможным построить систему представлений, позволяющую объяснить с единой точки зрения многие явления, наблюдаемые в процессе фотографического проявления.

Так, например, на основе этих представлений удалось разъяснить функции отдельных компонентов проявителя и установить некоторые количественные закономерности между составом проявителя и результатами его действия. Получил также объяснение механизм «избирательного действия» проявителя, т. е. были выяснены причины, вследствие которых восстановление серебра проявителем происходит преимущественно в подвергшихся освещению местах светочувствительного слоя. Были разъяснены и некоторые другие существенные явления.

Теория проявления не исчерпывается, конечно, рассмотрением названных вопросов. Она должна охватывать и вопросы о причинах пригодности одних восстановителей в качестве проявляющих веществ и непригодности



других, о природе индукционного периода, природе и механизме возникновения фотографической вуали, вопрос о роли диффузионных явлений в процессе проявления и многие другие. Единой и исчерпывающей теории, удовлетворительно объясняющей хотя бы только все важнейшие явления, наблюдаемые при фотографическом проявлении, пока еще не создано. Более того, «электрохимическая» теория проявления пока не объясняет и некоторых фактов, относящихся к роли состава проявителя и механизма проявления. Тем не менее она, даже в нынешнем ее виде, оказывается в состоянии объяснить большее число фактов, чем это могла сделать любая другая из предлагавшихся в разное время теорий проявления. Кроме того, электрохимическая теория позволила установить ряд количественных закономерностей, в то время как все другие теории являются преимущественно качественными.

Следует особо отметить, что мысль о том, что в основе проявления лежит электрохимическая реакция, принадлежит нашему соотечественнику, преподавателю физики Петербургского университета В. В. Лермантову. В 1877 г. в статье «О фотографическом процессе» [1] В. В. Лермантов описал серию опытов, которые резюмировал следующим образом:

«Итак, мы имеем право заключить, что проявление и усиление фотографического негатива происходит гальваническим путем, от действия местных молекулярных элементов. Зная это, мы уже можем полагать, что от действия света поверхностные частицы чувствительного слоя, соответствующие светлым местам изображения, становятся металлическими проводниками тока. Для этого иодистое и бромистое серебро должно разложиться на металл и галогид, или претерпеть какое-либо другое неизвестное изменение, делающее его способным заменять серебро в рассмотренном выше элементе».

Эта замечательная идея опередила свое время. Она была высказана тогда, когда не существовало еще теории электролитической диссоциации, теории гальванических элементов, теории концентрационных и окислительных потенциалов, теории явлений перенапряжения. Она была опубликована только на русском языке. Попытки экспериментальной проверки ее, предпринятые Н. Хамамановым [2], по состоянию электрохимии того времени не могли дать количественного подтверждения правильности высказывавшихся взглядов, а кажущаяся простота и наглядность взглядов Оствальда и авторитет его имени отодвинули в тень работу мало известных русских ученых.

Должно было пройти более полувека для того, чтобы взгляды Лермантова и Хамаманова заняли в фотографической науке подобающее им место.

Возврат к этим взглядам связан с возникновением и развитием так называемой «электрохимической теории проявления». Эта теория, основные идеи которой были сформулированы в 1931—1932 гг. в работах Г. П. Фаермана и Н. Н. Шияшкиной [3, 4, 5] и Г. П. Фаермана и С. И. Чербова [6], первоначально ставила себе целью разработку вопроса о назначении и роли компонентов проявителя в процессе проявления. Будучи по существу термодинамической, она пользовалась представлением о реакции проявления, как о реакции, протекающей в обратимом гальваническом элементе. Это позволило количественно характеризовать и измерять свободную энергию реакции проявления, измеряя э. д. с. соответствующего гальванического элемента.

Действительно, максимальная работа реакции проявления:  $\text{Ag}^+ + \text{Red} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Ox}$ , величина и знак которой определяют направление протека-

ния реакции, может быть измерена путем измерения э. д. с. гальванического элемента, в котором обратимо протекает эта реакция. На катоде такого элемента будет происходить восстановление ионов серебра по реакции  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$  и потенциал его будет равен  $E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]$ .

На аноде будет происходить окисление проявляющего вещества по реакции  $\text{Red} - e \rightleftharpoons \text{Ox}$  и потенциал этого электрода будет выражаться соотношением

$$E_{\text{Red}} = E_n + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Если потенциал «серебряной системы» ( $E_{\text{Ag}}$ ) будет положительнее потенциала «проявляющей системы»  $E_{\text{Red}}$ , то  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} > 0$ , и будет происходить восстановление ионов серебра и образование проявленного серебряного изображения. Если  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} < 0$ , то будет происходить процесс ослабления проявленного изображения. Если  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} = 0$ , то будет иметь место состояние равновесия реакции; проявление не произойдет, но не будет и ослабления проявленного изображения.

Развернутое выражение для этого равенства дает возможность объяснить роль многих из компонентов проявителя в процессе проявления.

Для «физического» проявления это выражение будет иметь следующий вид:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] - E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - \frac{RT}{F} / \ln [\text{H}^+], \quad (1)$$

где  $E_{\text{Ag}}$  — нормальный потенциал серебра;

$[\text{Ag}^+]$  — концентрация ионов серебра в растворе проявителя;

$E_0$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал проявляющего вещества;

$[\text{Ox}]$  — концентрация окисленной формы проявляющего вещества;

$[\text{Red}]$  — концентрация восстановленной формы проявляющего вещества;

$/ \ln [\text{H}^+]$  — функция, определяющая зависимость окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества от концентрации ионов водорода в растворе проявителя. Вид этой функции зависит от природы и типа окисления проявляющего вещества.

Для бромистого серебра  $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = L_{\text{AgBr}}$ . Поэтому для «химического» проявления выражение (1) принимает вид:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}} = E_{\text{AgBr}} - \frac{RT}{F} \ln [\text{Br}^-] - E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - \frac{RT}{F} / \ln [\text{H}^+], \quad (2)$$

где  $E_{\text{AgBr}}$  — нормальный потенциал бромосеребряного электрода;

$[\text{Br}^-]$  — концентрация ионов брома в проявителе.

Эти уравнения позволили объяснить, в чем заключается назначение и действие в проявителе щелочи, бромистого калия и сульфита, а также некоторые другие свойства проявителей. Чтобы сделать это, пришлось допустить, что возрастание величины  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}}$  сопровождается ускорением проявления и, наоборот, уменьшение ее влечет за собой сначала замедление, а затем и прекращение проявления. Такое допущение совершенно естественно и в общей форме не может вызывать возражений, если известно, что реакция действительно в данных условиях протекает

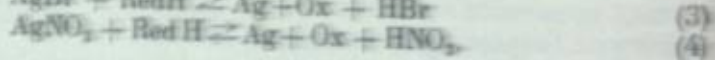
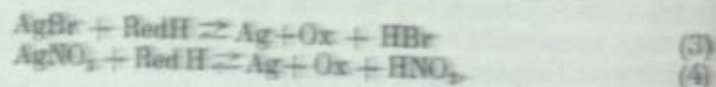


и что она обратима. Вопрос о конкретном виде функциональной зависимости скорости реакции от разности потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем составляет особую проблему, о которой речь впереди.

Из уравнений (1) и (2) непосредственно следует, что действие проявителя должно зависеть от его рН, что увеличение рН проявляющего раствора должно иметь последствием ускорение проявления и что, следовательно, щелочь вводится в состав проявителя для того, чтобы создать в нем требуемую концентрацию ионов водорода. Если это так, то при равных значениях рН проявителя, независимо от того, при помощи какой щелочи данное рН было достигнуто, проявление данным веществом должно происходить почти одинаково. Если проявляющее вещество не является кислотой или основанием (как, например, феррооксалат железа), то и действие его не должно зависеть от рН проявителя. Физическое проявление может происходить в кислой среде потому, что происходящее в кислом растворе смещение потенциала проявляющего вещества в сторону положительных значений компенсируется соответствующим смещением потенциала «серебряной» системы, происходящим вследствие пониженной по сравнению с «химическим» проявлением концентрации ионов серебра в растворе.

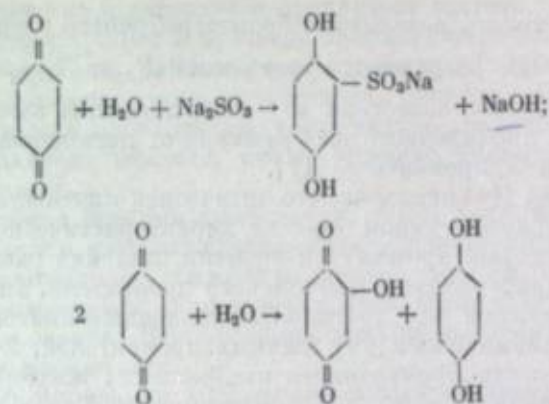
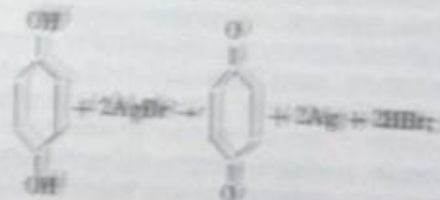
Все эти выводы из уравнений (1) и (2) были подтверждены экспериментально [3, 4, 5].

Природа и концентрация щелочи не являются, однако, вполне безразличными, поскольку они определяют буферную емкость раствора. В процессе проявления происходит образование бромистоводородной кислоты (при химическом) или азотной кислоты (при физическом) проявления по реакции



Происходящее вследствие этого уменьшение рН проявителя будет тем сильнее, чем меньше кислотная буферность проявляющего раствора. Это понижение, наряду с происходящим одновременно накоплением ионов брома, будет понижать активность проявителя. На участках с большой оптической плотностью изображения замедление проявления, обнаруживаемое по понижению величин оптических плотностей в верхней части характеристической кривой, будет больше, чем в нижней. В незабуференных проявителях это явление будет выражено сильнее чем в забуференных. Эти явления, отмеченные уже давно [3], в последнее время явились предметом специального исследования С. Г. Богданова и Н. В. Подковой [7, 8]. С. Г. Богданов и Н. В. Подкова показали, что форма характеристической кривой проявленного изображения существенно зависит от степени забуференности примененного проявителя, выяснили, какими свойствами должны обладать так называемые «выравнивающие» проявители, и установили ряд других практически важных закономерностей, связанных с буферными свойствами проявителей.

Леман и Таулт [9] доказали, что сульфит реагирует с продуктами окисления проявляющего вещества по схеме:



В результате часть продуктов окисления регенерируется в исходные, другая же часть образует моносulfонат натрия, причем образуется эквивалентное количество NaOH.

Эта реакция происходит довольно быстро, вследствие чего продукты окисления проявляющего вещества присутствуют в растворе проявителя в очень небольшом количестве. Концентрация их остается приблизительно постоянной и в том случае, если концентрация проявляющего вещества изменяется. Таким образом, в присутствии сульфита окислительно-восстановительный потенциал «проявляющей» системы будет характеризоваться уравнением

$$E_{\text{Red}} = E' - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Red}],$$

где  $E' = E_n + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ox}]$  при  $[\text{Ox}] = \text{const}$ .

Это значит, что в проявителе, содержащем сульфит, восстановительный потенциал проявляющего вещества, окисленная форма которого способна реагировать с сульфитом натрия, будет линейно зависеть от логарифма концентрации проявляющего вещества. Если принять, что плотность изображения, достигаемая за некоторое время проявления, пропорциональна разности потенциалов  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}}$  и что при химическом проявлении  $E_{\text{Ag}}$  остается приблизительно постоянным, то следует ожидать линейной зависимости между оптической плотностью изображения и логарифмом концентрации проявляющего вещества. Соответствующая обработка данных Рейндерса и Бойкера [10], А. И. Кан-Когана [11], Иванса и Гэнсона [12], работа В. А. Вейденбаха и Е. А. Карповича [13], исследовавших цветные проявители, и, наконец, обстоятельная работа С. Г. Богданова и П. И. Левиной [14], всесторонне подтвердили правильность этого соотношения.

Точно так же несколькими исследователями [15, 16] было экспериментально доказано, что проявляемое серебряное изображение имеет потенциал, равный или очень близкий к потенциалу бромосеребряного или серебряного электрода в растворе, в котором концентрации ионов брома и серебра равны соответственно концентрациям этих ионов в химическом или физическом проявителях. Тем самым мы получаем еще одно подтверждение применимости уравнения (2) для истолкования роли компонентов проявителя и, в частности, роли концентрации ионов брома. Из уравнения (2) следует, что повышение концентрации ионов брома делает потенциал «серебряной» системы более отрицательным. Это приближает его к потенциалу «проявляющей» системы и тем самым замедляет процесс проявления.



Так как зависимость потенциала бромосеребряного электрода от концентрации ионов  $[Br^-]$  выражается уравнением  $E_{Ag} = E_{AgBr} - \frac{RT}{F} \ln [Br^-]$ , то становится понятной известная из опыта линейная зависимость оптической плотности проявленного изображения от логарифма концентрации бромистого калия в проявителе [17].

Н. Н. Шишкина [18] показала, что оптическая плотность проявленного изображения в прямолинейном участке характеристической кривой, достигаемая за некоторый промежуток времени, линейно растет с возрастанием рН парааминофенолового и метолового проявителя. Та же закономерность была обнаружена для диэтилпарафенилендиаминового и этилоксиэтилпарафенилендиаминового [19] цветных проявителей. Это значит, что оптическая плотность проявленного изображения возрастает линейно с увеличением разности  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$  потенциалов. Такая же линейная зависимость наблюдается и между рН и  $\frac{1}{t}$ , где  $t$  — время, необходимое для получения какой-либо плотности изображения. Подобное же наблюдение было сделано Рейндерсом [15] для случая проявления оксалатом, цитратом и малонатом железа.

Еще в 1934 г. В. А. Вейденбах выполнил опыт [20], показавший, что метолгидрохиноновый и п-аминофенол-гидрохиноновый проявители проявляют почти одинаково, если рН их таковы, что окислительно-восстановительные потенциалы метола и п-аминофенола в проявляющих растворах можно считать одинаковыми.

Н. Н. Шишкина [18] специально и более подробно исследовала этот вопрос на примере метолового и п-аминофенолового проявителей одинакового молекулярного состава, но имевших различные значения рН. Эти значения рН выбирались таким образом, чтобы, с одной стороны, расчетные значения восстановительных потенциалов обоих веществ были одинаковы, с другой же стороны, чтобы получить серию метоловых и п-аминофеноловых проявителей с изменяющимися, но равными для обоих проявителей значениями  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$ .

Результаты опытов Н. Н. Шишкиной сводятся к тому, что если проявлять в описанных условиях опыта проявляющими веществами, близкими по химическому строению их молекул и типу реакции окисления, то результаты проявления получаются почти одинаковыми. Оптические плотности, лежащие в прямолинейном участке характеристической кривой и достигаемые за одинаковые времена проявления, оказываются линейно зависящими от рН раствора и  $\Delta E$  при одинаковых угловых коэффициентах наклона прямой. Если же сравнивать разнородные проявляющие вещества (например, метол и феррооксалат или даже феррооксалат и ферроцитрат), то даже при равных значениях  $\Delta E$  результаты проявления сильно различаются между собою.

Зная зависимость от температуры окислительно-восстановительных потенциалов метола и п-аминофенола, изученную С. Г. Богдановым [21, 22] и Камероном [23], Н. Н. Шишкина [24] установила, что проявляющие растворы этих двух веществ при равных значениях окислительно-восстановительных потенциалов, создававшихся путем соответствующих изменений рН, дают одинаковые результаты проявления при различных температурах в интервале от  $+10^\circ$  до  $25^\circ$ . Тем самым было показано, что электрохимическая теория охватывает также и зависимость хода проявления от температуры.

Таким образом, выражение свободной энергии реакции проявления через разность потенциалов электродов построенного на этой реакции гальванического элемента дает возможность рационально и количественно ис-

толковать назначение и действие в проявителе щелочи, сульфита, бромистого калия, концентрации и природы проявляющего вещества, выяснить причины истощаемости работающего проявителя, природу «выравнивающего действия» некоторых проявителей, перекинуть мост между химическим и физическим проявлением, рационально сравнивать действие различных проявляющих веществ, учесть влияние температуры на процесс проявления и т. д.

Представление о реакции проявления, как о реакции электрохимической, таким образом, позволило объяснить с единой точки зрения, и притом не только с качественной, но и количественной стороны, большое число фактов. Функции отдельных компонентов проявителя получили физико-химическое истолкование. Были созданы рациональные основы для построения рецептуры проявителей.

В период формирования этой теории вопрос об электрохимическом истолковании механизма проявления не ставился. Этому препятствовало, с одной стороны, распространенное в физической химии мнение, что между свободной энергией реакции и ее скоростью нет и не может быть в принципе никакой связи. С другой стороны, считалось, что катодный и анодный процессы должны быть непременно пространственно разделены.

Создание и развитие теории переходного состояния в химической кинетике и кинетической теории электрохимических потенциалов изменили принципиальный подход к этим вопросам и сделали возможным распространение электрохимических представлений и на истолкование механизма реакции проявления.

Фундаментальным фактом, объяснение которого обязательно для всякой теории проявления, является тот факт, что реакция проявления идет в присутствии серебряных частиц скрытого изображения много быстрее, чем в их отсутствие. Это, по удачной терминологии В. И. Шеберстова [25], «избирательное действие» проявителя долгое время, с легкой руки Оствальда, объяснялось как результат кристаллизации серебра на «центрах проявления» из его пересыщенного раствора, возникающего в проявителе в процессе проявления. Эта, как мы теперь знаем, совершенно ошибочная идея, вследствие авторитета Оствальда, на долгие годы укрепилась в фотографической науке и не вполне изжита даже в настоящее время, несмотря на свою очевидную несостоятельность.

Мысль о том, что избирательное действие проявителя является следствием каталитического ускорения реакции проявления частицами скрытого изображения, в самой общей форме была высказана Фольмером [26]. Однако он не предложил никакого конкретного механизма такого каталитического действия скрытого изображения. Такой механизм впервые в отчетливой и физически ясной форме был предложен А. И. Рабиновичем [27]. Он предположил, что серебряные частицы скрытого изображения способны адсорбировать проявляющее вещество. Происходящее при этом локальное повышение концентрации проявляющего вещества должно было бы, как полагал А. И. Рабинович, вызывать соответствующее ускорение реакции восстановления бромистого серебра. А. И. Рабинович сделал попытку экспериментально обосновать свою точку зрения, названную им «адсорбционной теорией проявления», производя прямые определения адсорбции гидрохинона на зольях серебра [28]. Однако результаты его опытов, весьма трудных в экспериментальном отношении, были в дальнейшем подвергнуты сомнению [29]. В настоящее время способность зольей металлического серебра адсорбировать проявляющее вещество не может считаться достоверно доказанной, а следовательно, основная идея адсорбционной теории остается гипотетической.

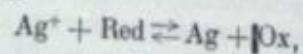


Следующий шаг в развитии каталитических представлений о механизме реакции проявления сделал Джеймс [30]. Он экспериментально показал, что реакция восстановления ионов серебра различными проявляющими веществами катализируется золями серебра, золота, палладия и сернистого серебра. Однако при истолковании результатов своих опытов Джеймс исходил из общих представлений современной теории гетерогенного катализа, согласно которой действие катализатора объясняется адсорбцией реагирующих веществ на его поверхности. Происходящее за счет энергии адсорбции снижение энергии активации реакции является причиной ее ускорения. Джеймс предполагает, что такое снижение энергии активации реакции проявления происходит в результате адсорбции ионов серебра на границе: центр проявления бромистое серебро — раствор проявителя. В качестве единственного доказательства наличия адсорбции ионов серебра Джеймс рассматривает то обстоятельство, что, согласно его опытам, скорость реакции восстановления  $\text{AgNO}_3$  некоторыми проявляющими веществами, катализируемой золями металлического серебра, оказывается пропорциональной концентрации ионов серебра в дробной степени [31].

Сомнительно, чтобы наличие того или иного эмпирического коэффициента в формальном уравнении скорости химической реакции могло рассматриваться как существенное доказательство наличия адсорбции соответствующего компонента на катализаторе. Уже по одному этому взгляды Джеймса не могут считаться достаточно хорошо обоснованными. Еще более сомнительными становятся они, если принять во внимание, что из собственных же опытов Джеймса следует, что для одних реакций в кинетическом уравнении приходится пользоваться дробным показателем степени у концентрации ионов серебра, для других — у концентрации проявляющего вещества и, наконец, в некоторых случаях эти концентрации входят в уравнение с показателем степени, равным единице. При этом численные величины показателей не остаются неизменными при изменении pH проявляющего раствора, при переходе от физического проявления к химическому и т. п. Это значит, что, следуя методу Джеймса, пришлось бы предполагать, что иногда адсорбируются ионы серебра, в других случаях — молекулы или ионы проявляющего вещества, и, наконец, иногда — и те и ни другие. Все эти сомнительные допущения приходится делать только во имя сохранения общих представлений, связываемых обычно в настоящее время со словом «катализ».

Спрашивается: так ли это необходимо? Нельзя ли дать картину механизма реакции проявления и каталитического действия на нее центров скрытого изображения, отказавшись от «адсорбции» как способа объяснения причин снижения энергии активации реакции и заменив ее другим процессом?

Оказывается, это можно сделать. Для этого нужно только рассмотреть реакцию проявления



как совокупность двух электрохимических реакций  $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$  и  $\text{Red} - e = \text{Ox}$ , разыгрывающихся на серебряном центре проявления, как на электроде.

В качественной форме это объяснение заключается в следующем. При «физическом» проявлении оставшийся после фиксирования в слое центр скрытого изображения — коллоидная частица металлического серебра находится в соприкосновении с раствором, содержащим ионы серебра и проявляющее вещество. Взаимодействуя с ионами серебра, она должна приобретать электрохимический потенциал, свойственный серебря-

ному электроду, погруженному в раствор ионов серебра данной концентрации (мы пока не принимаем во внимание влияния размеров коллоидной частицы на ее потенциал).

При «химическом» проявлении частица скрытого изображения находится, с одной стороны, в непосредственном контакте с кристаллической решеткой бромистого серебра, а с другой — с раствором, содержащим растворенное в проявителе бромистое серебро и бромистый калий. Это значит, что такая частица должна вести себя как бромосеребряный электрод, принимая значение потенциала, соответствующее концентрации ионов брома в растворе.

Но та же частица, будучи частицей благородного металла и находясь во взаимодействии с присутствующим в растворе проявляющим веществом, должна приобретать потенциал, отвечающий значению окислительно-восстановительного потенциала этого вещества при существующем в растворе соотношении концентраций его восстановленной и окисленной форм.

В обоих случаях потенциал будет устанавливаться в результате обмена электронами между металлом и ионами в растворе. Опыт показывает, что потенциалы таких систем устанавливаются чрезвычайно быстро. Поэтому можно думать, что скорость такого обмена велика, а энергия активации при обмене электроном между ионом серебра или восстановителя и металлом мала.

Однако в растворе проявителя значения электрохимического потенциала серебряного или галоидно-серебряного электрода и окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества обычно довольно значительно отличаются друг от друга. Так как обе потенциалобразующие системы будут влиять на потенциал частицы скрытого изображения, то очевидно, что этот последний не будет равновесным до тех пор, пока не установится равенство потенциалов серебряной и окислительно-восстановительной систем в растворе. Пока же такое равновесие не установится, потенциал центра проявления в каждый данный момент будет определяться разностью скоростей перехода электронов от восстановителя на металл и с металла на ионы серебра.

Первый из этих процессов соответствует анодному, второй — катодному процессам, разыгрывающимся на электродах соответствующего гальванического элемента.

В данном случае, однако, в отличие от гальванического элемента, эти процессы пространственно не разделены и разыгрываются на поверхности одной и той же частицы центра проявления. Эта частица будет, таким образом, играть роль как бы некоторого канала, по которому совершается перетекание электронов от частиц проявляющего вещества к ионам серебра, при энергиях активации ниже уровня того активационного барьера, преодоление которого необходимо для протекания реакции восстановления ионов серебра проявляющим веществом в гомогенных условиях. Другими словами, она будет катализировать реакцию проявления.

Опыты, характеризующие численное значение потенциала центра проявления, показывают, что этот потенциал по величине близок потенциалу, который имел бы серебряный или бромосеребряный электрод в этих условиях. Это значит, что скорость разряда ионов серебра на центре проявления (катодный процесс) больше скорости передачи ему электронов от ионов проявителя (анодный процесс). Эти скорости зависят как от энергий активации анодного и катодного процессов, так и от концентрации в растворе ионов серебра и восстановленной и окисленной форм проявляющего вещества.



Описанный выше механизм действия центров проявления предполагает, что центрам проявления свойственна электронная проводимость. Более того, рассматривая проявление, как частный случай катализа коллоиднодисперсными веществами, можно сделать допущение, что предполагаемый механизм может иметь более общее значение при попытках объяснить каталитическое действие коллоидных металлов на ионные реакции.

Центры чувствительности и проявления, по существующим воззрениям, состоят из металлического (К. В. Чибисов [32]) или сернистого (Шеннард [33]) серебра. Оба эти вещества обладают электронной проводимостью. Оба они катализируют реакцию восстановления ионов серебра гидрохиноном (Джеймс [31]). Вопрос о связи электронной проводимости веществ с их каталитической активностью в отношении реакции проявления был предметом специального исследования, результаты которого изложены в нашей с Е. Д. Воейковой статье [34]. Результаты этой работы и их значение для теории механизма проявления будут рассмотрены нами немного далее.

Высказанные общие соображения относительно механизма реакции проявления и каталитического действия серебряных частиц скрытого изображения опираются на термодинамические принципы и, в частности, на термодинамическую теорию электрохимических потенциалов.

Для того, чтобы конкретизировать механизм явления и дать его количественную теорию, необходимо прибегнуть к его молекулярно-кинетической трактовке.

Попытки такой трактовки, опирающейся на электрохимические представления, были сделаны рядом советских авторов. Я имею в виду работы П. Д. Данкова [35], Д. А. Франк-Каменецкого [36], В. С. Анастасевича [37] и, в особенности, Х. С. Багдасарьяна [38, 39]. Попытки построения на тех же электрохимических основаниях кинетической схемы механизма процесса проявления были сделаны также Герни и Моттом [40], Бергом [41] и рядом других иностранных авторов. Из всех этих работ наиболее законченной и, как представляется, наиболее близко и полно охватывающей действительную картину явления, является работа Х. С. Багдасарьяна.

Работа Х. С. Багдасарьяна представляет собою попытку рассмотрения механизма процесса проявления с точки зрения кинетической теории механизма возникновения электродных потенциалов, развитой А. Н. Фрумкинским [42].

Как известно, А. Н. Фрумкин рассматривает возникновение скачка потенциала на границе «металл/раствор ионов этого металла», как результат суммирования скоростей процессов образования и разряда ионов у поверхности металла. Он исходит из предположения, что скорости этих процессов конечны и что равновесное значение потенциала устанавливается тогда, когда суммы скоростей прямых и обратных процессов равны по величине и противоположны по знаку. Из общих кинетических соображений эти скорости предполагаются зависящими экспоненциально от величины скачка потенциала на границе металл/раствор. Предполагается также, что энергии активации этих процессов составляют некоторую часть от изменения общей энергии реакции, пропорциональной скачку потенциала.

А. Н. Фрумкин показал, что, исходя из этих предположений, могут быть получены не только выражения для равновесных значений потенциала, тождественные получаемым термодинамическим путем, но и выражения для неравновесных процессов, в частности, для зависимости между величиной водородного перенапряжения и силой тока.

Х. С. Багдасарьян применил соображения А. Н. Фрумкина к процессам физического и химического проявления. Считая процесс разряда ио-

нов или молекул проявителя на серебряном центре проявления наиболее медленной стадией проявления и применяя общее выражение, предложенное А. Н. Фрумкинским для стационарного потенциала

$$k_1 \exp \frac{\alpha_1 \varphi_0 n F}{RT} = k_2 \cdot e \cdot \exp \left( - \frac{\alpha_2 \varphi_0 n F}{RT} \right)$$

к случаю взаимодействия Red и Ox-форм проявляющего вещества и ионов серебра с центром проявления, Х. С. Багдасарьян пишет общее уравнение

$$\begin{aligned} k_1 [\text{Red}] \cdot e^{\frac{\alpha FE}{RT}} \cdot S + k_2 e^{\frac{\beta FE}{RT}} S = \\ = k_3 [\text{Ox}] \cdot e^{-\frac{\gamma FE}{RT}} + k_4 [\text{Ag}^+] \cdot e^{-\frac{\delta FE}{RT}} S. \end{aligned} \quad (5)$$

Слева в этом уравнении стоят выражения для скорости анодных процессов: а) передачи электронов от проявляющего вещества к серебряному центру проявления и б) накопления в нем электронов вследствие перехода ионов серебра в раствор. Справа — выражения скоростей катодных процессов разряда молекул окисленной формы проявляющего вещества и ионов серебра,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  и  $k_4$  — константы скоростей этих реакций в условиях отсутствия скачка потенциала на границе серебро/раствор;  $E$  — значение этого скачка;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  — доли энергии соответствующих реакций, составляющие энергии активации, при этом  $\alpha + \gamma = \beta + \delta = 1$ ;  $S$  — поверхность центра проявления. Остальные обозначения — обычные.

В условиях протекания процесса восстановления ионов серебра на металле член  $k_2 e^{-\frac{\delta FE}{RT}}$  становится равным нулю. Как было уже сказано, опыт показывает, что потенциал центра проявления ( $E$ ) обычно равен или близок по значению к обратному потенциалу серебряного или бромосеребряного электрода в этих условиях, т. е. установка «серебряного» потенциала происходит значительно быстрее, чем окислительно-восстановительного. Тогда процесс проявления уподобляется процессу растворения металлов в кислотах, рассмотренному А. Н. Фрумкинским ([42], стр. 16).

Для этого процесса Х. С. Багдасарьян пишет уравнение

$$- \frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{d[\text{Ag}]}{dt} = k_1 [\text{Red}] e^{\frac{\alpha FE}{RT}} S - k_3 [\text{Ox}] e^{-\frac{\gamma FE}{RT}} S, \quad (6)$$

где  $\frac{d[\text{Ag}]}{dt}$  — скорость осаждения серебра на центре проявления. В условиях, когда концентрация Ox-формы мала или Ox-форма вовсе отсутствует, это уравнение обращается в

$$\frac{d[\text{Ag}]}{dt} = k_1 [\text{Red}] e^{\frac{\alpha FE}{RT}} S. \quad (7)$$

Принимая во внимание, что  $E = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+]$ , т. е.  $e^{\frac{\alpha FE}{RT}} = E_{\text{Ag}}' [\text{Ag}^+]$ , получаем

$$\frac{d[\text{Ag}]}{dt} = k_1' [\text{Red}] \cdot [\text{Ag}^+]^{\alpha} S. \quad (8)$$



Это уравнение тождественно найденному экспериментально Джеймсом в его опытах по каталитическому восстановлению ионов серебра гидрохиноном в присутствии золь серебра для автокаталитической части этого процесса.

Для случая, когда концентрация Ох-формы значительна и реакция протекает в условиях, близких к равновесным, Х. С. Багдасарьян, преобразуя уравнение (6) и вводя в него величину  $E_{Red}$  — окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества в форме

$$\frac{k_1}{k_2} \times \frac{[Red]}{[Ox]} = e^{\frac{FE_{Red}}{RT}}, \text{ получает уравнение скорости проявления}$$

$$\frac{d[Ag]}{dt} = k_3 \frac{F}{RT} [Ox] [Ag]^y \Delta ES. \quad (9)$$

Это уравнение показывает, что скорость проявления должна быть при этих условиях пропорциональной разности ( $\Delta E$ ) потенциалов «серебряной» и «проявляющей» систем.

Используя уравнение  $[Ag^+][Br^-] = L_{AgBr}$  (в сущности не совсем основательно, так как он исходит из схемы механизма проявления Герни и Мотта, предполагающей восстановление ионов серебра непосредственно из кристаллической решетки AgBr на границе с серебряной частицей центра проявления, а не из раствора), Х. С. Багдасарьян переписывает уравнение (8) в форме

$$\frac{d[Ag]}{dt} = k_1 [Red] [Br^-]^{-x} S \quad (10)$$

и, применяя его уже не к проявлению отдельного зерна, а к проявлению слоя, получает уравнение

$$\lg T = \alpha \lg [Br^-] + \text{const} \quad (11)$$

( $T$  — время проявления первых следов изображения), правильно передающее известную логарифмическую зависимость скорости проявления от концентрации ионов брома. Это уравнение удовлетворительно передает данные экспериментов Шеппарда и Миза, Джеймса и др., что рассматривается Х. С. Багдасарьяном как доказательство применимости уравнения (6) для выражения скорости как физического, так и химического проявления.

Если общий подход Х. С. Багдасарьяна к рассмотрению механизма фотографического проявления следует признать правильным, то установленные им конкретные количественные закономерности нуждаются еще в серьезной экспериментальной проверке. В качестве таковой несомненно не могут служить результаты опытов Джеймса, в формальном совпадении с которыми Х. С. Багдасарьян видит доказательство правильности полученных им формул.

Действительно, для начальной стадии реакции восстановления ионов серебра гидрохиноном, протекающей в присутствии гуммиарабика и катализируемой коллоидным серебром, Джеймс установил, что скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации Red-формы восстановителя и дробной степени концентрации ионов серебра. Х. С. Багдасарьян вывел аналогичное уравнение (10) для скорости выделения серебра на единичном центре проявления. Однако формула Х. С. Багдасарьяна ока-

зывается в согласии с результатами одних опытов Джеймса и в противоречии с другими.

В попытках объяснить полученные им экспериментальные результаты Джеймс вынужден то отвергать, то принимать адсорбцию проявляющего вещества и ионов серебра на центрах проявления, а также на границе: серебро/бромистое серебро/раствор или AgBr/раствор. Х. С. Багдасарьян же выбирает из этих опытов только те, которые согласуются с его формулой, и видит в них ее экспериментальное подтверждение. Это дает возможность Джеймсу выдвигать несоответствие результатов этих опытов формуле Х. С. Багдасарьяна, как основное возражение против электрохимической теории механизма проявления.

В сущности, среди опубликованных в печати работ только экспериментальные результаты работ Мейдингера [43] и А. И. Рабиновича [44] могли бы быть пригодны для проверки формул Х. С. Багдасарьяна. Но недостаточная точность измерений, произведенных этими авторами, не позволяет, к сожалению, пользоваться ими для количественных целей.

Одна и та же закономерность (8), найденная Джеймсом эмпирически, используется как Х. С. Багдасарьяном в качестве экспериментального доказательства правильности его электрохимического объяснения механизма проявления, так и Джеймсом, рассматривающим ее как доказательство справедливости его «адсорбционной» теории.

Очевидно, что этот спор может быть решен только таким экспериментом, результаты которого будут находиться в хорошем согласии с одной из точек зрения и в противоречии с другой. Опыты, произведенные нами совместно с Е. Д. Воейковой [34], как нам кажется, отвечают этому требованию и свидетельствуют в пользу электрохимического механизма проявления.

С точки зрения электрохимического объяснения механизма проявления существенно, чтобы центр проявления был способен обмениваться электронами с ионами и молекулами, находящимися в растворе, и чтобы он обладал заметной электронной проводимостью.

Для «адсорбционного» же механизма, в том виде, как он предполагается Джеймсом, наличие этих свойств для центров проявления не обязательно. Следовательно, если реакция восстановления ионов серебра проявляющими веществами будет катализироваться веществами, обладающими электронной проводимостью, а вещества, не обладающие этим свойством, катализаторами не будут, то это должно свидетельствовать в пользу электрохимического механизма катализа.

Нами было предпринято изучение влияния золь различных веществ на скорость реакций восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном, *p*-аминофенолом и *p*-фенилендиаминном, протекавших в разбавленных растворах этих веществ в присутствии небольшого количества желатина.

Эти опыты показали, что все вещества, обладающие электронной проводимостью, будь то металлы (Ag, Cu) или полупроводники ( $Ag_2S$ ; CuS; HgS; CdS; PbS; Se;  $V_2O_5$ ), сильно катализируют реакцию между ионами серебра и представителями основных классов проявляющих веществ. Вещества же, не обладающие заметной электронной проводимостью (AgJ, AgBr, Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub>, антрацен, стеклянный порошок), существенно не влияют на скорость изучавшихся реакций. В то же время многие из этих веществ, не являющихся катализаторами, заведомо хорошо адсорбируют как ионы серебра, так и проявляющие вещества, что по Джеймсу [30] должно способствовать ускорению реакции восстановления ионов серебра.



Результаты этих опытов, таким образом, могут рассматриваться как доказательство правильности электрохимической теории механизма проявления.

А. Н. Фрумкин весьма осторожно и с оговорками вводит предположение о том, что скорость разряда ионов пропорциональна их концентрации в растворе и экспоненциальной функции энергии активации. При этом он считает последнюю пропорциональной дробной доле скачка потенциала. Х. С. Багдасарьян принимает эти закономерности как данные. В этом бы еще большой беды не было. Но в стремлении согласовать свою формулу с результатами опытов Джеймса и придать ей универсальное значение он забывает об общем принципе, выдвинутом А. Н. Фрумкинским. А этот принцип не исключает возможности такой скорости передачи электронов металлу от Red-формы проявляющего вещества, которая приближалась бы по величине к скорости обмена ионами серебра между металлом и раствором. В этом случае показатели степени у концентраций [Red] и  $[Ag^+]$  в формуле Х. С. Багдасарьяна получаются иными. Если скорость передачи электронов от Red-формы проявляющего вещества центру проявления будет равна скорости передачи электронов от центра проявления ионам серебра, то потенциал центра проявления будет иметь значение среднее между значениями  $E_{Red}$  и  $E_{Ag}$ . Концентрации [Red] и  $[Ag^+]$  будут входить в этом случае в уравнение А. Н. Фрумкина с одинаковыми показателями степени. Если же скорость анодного процесса будет заметно больше скорости катодного, то потенциал центра проявления будет приближаться к значению окислительно-восстановительного потенциала проявляющего вещества в растворе проявителя. Таким образом, формула Х. С. Багдасарьяна является только частным случаем одной из возможных зависимостей скорости проявления индивидуального зерна от концентраций реагирующих веществ, но не универсальной зависимостью.

В поисках экспериментального подтверждения выведенных им формул Х. С. Багдасарьян оставляет в стороне возможность воспользоваться для доказательства справедливости электрохимического механизма проявления хорошо установленным фактом существования линейной зависимости между величиной оптической плотности изображения, достигаемой за некоторое время проявления  $D_t$ , и разностью потенциалов  $\Delta E$  «серебряной» и «проявляющей» систем.

Более того, в своей статье [38, стр. 339] он специально оговаривает невозможность использования полученной им формулы (9), из которой такая зависимость вытекает, для теоретического истолкования этой экспериментально найденной зависимости. Возвращаясь к этому вопросу в конце своей статьи, Х. С. Багдасарьян даже оспаривает самое существование такой зависимости. Между тем, наличие линейной зависимости между  $D_t$  и  $\Delta E$  во многих случаях не только фактически имеет место, но эта зависимость естественным образом вытекает из теории электродных потенциалов Фрумкина.

Попытаемся показать это. Прежде всего примем во внимание надежно экспериментально доказанное положение, что процесс проявления основан на обратимой реакции. Во многих случаях (например, при проявлении органическими проявляющими веществами, в особенности в присутствии сульфита) эта реакция протекает в условиях, когда равновесие (вследствие увода из сферы реакции Ox-формы) не может быть достигнуто. В некоторых случаях (например, проявление щавелевожелезным проявителем) равновесное состояние реакции может быть экспериментально реализовано. Именно это обстоятельство позволяет применить термодинамическую теорию к изучению реакции проявления.

Это же позволяет выразить те же явления в терминах кинетических представлений теории А. Н. Фрумкина.

Опыт показывает, что потенциал центра проявления (во всяком случае, когда размеры серебряной частицы его достаточно велики) равен обратному потенциалу, который установился бы на серебряном или бромосеребряном электродах, погруженных в соответственные проявляющие растворы. Это значит, как правильно и указывает Х. С. Багдасарьян, что процесс ионного обмена между металлическим серебром и ионами серебра в растворе происходит с большой скоростью. А. Н. Фрумкин в своей статье специально рассматривает подобный случай (для реакции растворения металла в кислоте) и показывает, что скорость выделения водорода (в случае А. Н. Фрумкина) или разряда Red-формы (в нашем случае) однозначно будет определяться общим соотношением, связывающим скорость его выделения с потенциалом поверхности металла. Это соотношение выведено А. Н. Фрумкинским как для случая процесса, идущего при малых отклонениях потенциала электрода от равновесных значений, так и для случая значительных отклонений. Небольшие отклонения потенциала от равновесных значений, измеряемые величиной перенапряжения, связаны с силой тока, т. е. со скоростью разряда ионов, а следовательно и с количеством выделившегося вещества, соотношением

$$\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0}, \quad (12)$$

где  $\eta$  — перенапряжение,  $i$  — сила тока, а  $i_0$  — скорость обмена ионов с электродом, соответствующая равновесному значению потенциала.

А. Н. Фрумкин словесно формулирует это выражение следующим образом: «Скорость электродной реакции будет, таким образом, пропорциональна отклонению от равновесного потенциала. Линейное соотношение между поляризацией и силой тока для малых отклонений от равновесных потенциалов, которое вытекает из изложенной теории, не связано со специальным выбором функций, а получилось бы и при другом их виде». Здесь речь идет о функциях, связывающих скорость электродной реакции с концентрацией ионов и потенциалом электрода, принимаемых А. Н. Фрумкинским условно, а Х. С. Багдасарьяном безусловно за экспоненциальные.

Таким образом, пропорциональность между количеством серебра, образованного при проявлении, т. е.  $D_t$ , и разностью потенциалов  $\Delta E = E_{Ag} - E_{Red}$ , играющей в данном случае роль анодного перенапряжения при передаче электронов серебряному центру проявления от ионов или молекул проявляющего вещества, не только не противоречит, как думает Х. С. Багдасарьян, но прямо вытекает из кинетической теории электродных потенциалов.

Этот вывод теории подтверждается результатами опытов Н. Н. Шишкиной и других авторов. Электрохимическая теория в ее кинетической форме находится, да иначе это и быть не могло бы, в полном согласии с ее термодинамической формой. Это обстоятельство представляется мне одним из наиболее солидных доказательств в пользу «электродного» или электрохимического механизма процесса проявления и вытекающего из него изложенного выше объяснения избирательного действия проявителя.

При переходе от одного проявляющего вещества к другому плотности изображения  $D_t$ , достигаемые за одинаковое время проявления при одинаковых значениях  $\Delta E$ , в общем случае оказываются различными. Х. С. Багдасарьян считает, что это обстоятельство свидетельствует против элек-



трохимической теории автора, произвольно приписывая последнему никогда им не высказывавшееся утверждение о «существовании некоторой универсальной зависимости между величиной  $\Delta E$  и скоростью проявления» [38]. Однако линейность зависимости между  $D_t$  и разностью потенциалов серебряной и проявляющей систем во всех случаях сохраняется. Как мы только что показали, эта линейность находится в полном соответствии с выводами теории электродных потенциалов Фрумкина. Различие же коэффициентов в уравнении, выражающем эту зависимость, является результатом различия в скорости перехода электронов от проявляющего вещества к центру проявления. Эта скорость  $\alpha_{\text{прог}}$  не должна быть одинаковой для различных веществ и потому неодинаковость скоростей проявления различными проявляющими веществами при равных  $\Delta E$  не только не противоречит электрохимической теории проявления, но вполне закономерно объясняется ею. Практически это означает, что в общем случае не следует ожидать одинаковых скоростей проявления различными проявляющими веществами, даже в том случае, если их окислительно-восстановительные потенциалы одинаковы. Такое совпадение скоростей проявления может иметь место только в том частном случае, когда сравниваемые проявляющие вещества очень близки по своему химическому строению (как, например, метол и *p*-аминофенол в опытах Н. Н. Шишкиной [18, 24]). Если же сравниваются существенно различные вещества (как, например, гидрохинон и метол), то при равных разностях потенциалов  $\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Red}}$  скорость проявления будет безусловно не одинакова.

Для значительных отклонений потенциала электрода от равновесного или, в нашем случае, для значительных разностей  $\Delta E$  А. Н. Фрумкин устанавливает соотношение

$$\eta = \frac{\alpha RT}{nF} \ln i + K, \quad (13)$$

т. е. линейную зависимость между перенапряжением и логарифмом силы тока или, в случае проявления — между  $\Delta E$  и логарифмом  $D_t$ . Опыты Рейндерса, как кажется, подтверждают и это соотношение. Впрочем, применение измерений оптической плотности для характеристики количества образовавшегося при проявлении серебра не дают в области больших  $D$  достаточно точных данных для количественного суждения о применимости формулы (13). Эти данные должны быть еще получены.

Рассмотренные мною вопросы не исчерпывают, конечно, всех вопросов теории проявления. Они касаются только, да и то не в полной мере, основного звена процесса проявления: реакции восстановления ионов серебра проявляющим веществом. Но эта реакция — только одно из звеньев процесса проявления. Другие звенья его также играют при проявлении заметную роль. Таковы, например, процессы диффузии компонентов проявителя в эмульсионный слой и продуктов реакции проявления из эмульсионного слоя, существенно влияющие на кинетику проявления фотографического изображения.

Остается не выясненным вопрос о связи проявляющего действия различных органических веществ с их строением и механизмом окисления; вопрос о природе индукционного периода; вопрос о том, почему при проявлении иногда получается нитевидное серебро, иногда же правильно ограниченные кристаллы; может ли происходить восстановление ионов серебра из кристаллической решетки галоидного серебра или растворение галоидного серебра является обязательной стадией процесса проявления и многие другие. В настоящее время еще нет такой общей теории, которая была

бы в состоянии объяснить все относящиеся к процессу проявления факты. Но для создания такой теории уже многое сделано и следует надеяться, что в результате дальнейших усилий эта важная задача будет решена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лермантов. О фотографическом процессе, СПб., 1877.
2. Н. Н. Хамапов. Об электровозбудительных силах некоторых проявляющих растворов. Записки Русск. технич. об-ва, 16, вып. 3, Труды V отдела, 1882, стр. 97.
3. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1932, 3, 390.
4. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1934, 5, 456.
5. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1934, 5, 464.
6. Г. П. Фаерман и С. И. Чербов. Фотокинохим. пром., 1934, № 3, 30.
7. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. ЖПХ, 1950, 23, 702.
8. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. Настоящий сборник, стр. 202.
9. E. Lehmann u. E. Tausch. Phot. Korr., 1935, 71, № 2, 17; № 3, 35.
10. W. Reinders u. M. Beukers. Ber. VIII Int. Kongress Phot., Dresden, 1932, стр. 171.
11. А. И. Кан-Коган. Фотокинохим. пром., 1934, 2, № 3, 35.
12. R. Evans a. W. Hanson. Journ. Phys. Chem., 1937, 41, 509.
13. В. А. Вейденбах и Е. А. Карпович. ЖФХ, 1951, 25, 903.
14. С. Г. Богданов и П. И. Левина. Настоящий сборник, стр. 177.
15. W. Reinders. Journ. Phys. Chem., 1934, 38, 783.
16. R. Evans a. W. Hanson. Journ. Soc. Mot. Pict. Eng., 1938, 30, 559.
17. A. N. Nietz. The Theory of Development, Rochester, N. Y., 1922.
18. Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1937, 10, 848.
19. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1951, 25, 1022.
20. G. Faerman. IX Congr. Intern. Phot., Paris, 1935, стр. 198.
21. С. Г. Богданов. ЖФХ, 1936, 7, 733.
22. С. Г. Богданов. ЖФХ, 1934, 5, 1445.
23. А. Е. Самогоп. Journ. Phys. Chem., 1938, 42, 1217.
24. Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1948, 22, 331.
25. В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления, изд. 1-е, М., 1933.
26. M. Volmer. ZS. f. wiss. Phot., 1921, 20, 189.
27. А. И. Рабинович, С. С. Пейсахович, Л. Минаев. Ber. VIII, Kongress Intern. Phot. Dresden, 1932, стр. 186.
28. А. И. Рабинович, С. С. Пейсахович. ZS. f. wiss. Phot., 1934; 33, 94.
29. E. Perry, A. Ballard a. S. E. Sheppard. Journ. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 2357.
30. Т. Н. James. Catalytic Phenomena Related to Photographic Development. Сводка работ в виде статьи в сб. Advances in catalysis and related subjects, 1950, II, 103.
31. Т. Н. James. Journ. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 648.
32. К. В. Чибисов. Успехи химии, 1953, 22, 1226.
33. S. E. Sheppard. a) Gelatin in Photography, N. Y., б) Phot. Journ., 1925, 65, 380.
34. Г. П. Фаерман и Е. Д. Воейкова. Настоящий сборник, стр. 150.
35. П. Д. Даников. ДАН СССР, 1939, 24, 773; 1940, 26, 792.
36. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 13, 1403.
37. В. Анастасевич. ЖТФ, 1944, 14, 467.
38. X. С. Багдасарьян. ЖФХ, 1943, 17, 336.
39. X. С. Багдасарьян. Успехи химии, 1947, 14, 652.
40. P. V. Gerin и Н. Ф. Мотт. Успехи химии, 1938, 7, 1755.
41. W. F. Berg. Trans. Farad. Soc., 1943, 39, 115.
42. А. Н. Фрумкин. Электродные потенциалы. Труды Второй конференции по коррозии металлов, изд. АН СССР, 1940, стр. 5.
43. W. Meidinger. Phys. ZS., 1935, 36, 312.
44. А. И. Рабинович Trans. Farad. Soc., 1938, 34, 921.



А. А. МИХАЙЛОВА И К. В. ЧИБИСОВ

## О РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИИ

Было бы неправильно рассматривать проявление изолированно от других стадий фотографического процесса. Это подтверждается тем обстоятельством, что в настоящее время имеются основания говорить о единстве отдельных стадий сложного фотографического процесса [1, 2], который начинается с созревания фотографической эмульсии, продолжается при экспонировании эмульсионного слоя и образовании скрытого изображения и завершается получением видимого изображения в процессе проявления. Однако следует иметь в виду, что единство не означает тождества отдельных стадий, иными словами, следует говорить не только об их сходстве, но и о различии. Поэтому представляет значительный интерес сравнительное изучение действия различных химических агентов на отдельных стадиях фотографического процесса, что должно так или иначе уточнить теоретические представления о механизме частных процессов, используемых для получения фотографического изображения. Вместе с тем такого рода исследование может иметь самостоятельное практическое значение с точки зрения целесообразного использования отдельных химических соединений в процессе проявления и, в частности, для его регулирования и устранения вуалеобразования.

Настоящая работа посвящена изучению действия ряда органических соединений на процессы химического (второго) созревания эмульсий и их проявления, т. е. имеет целью сравнить между собой эти два процесса. Как видно из приводимых ниже результатов, оказалось, что те вещества, которые не влияют на вуалеобразование в стадии созревания фотографической эмульсии, не влияют на него и в процессе проявления; вещества же, замедляющие вуалеобразование при созревании, вызывают противвуалирующее действие и замедляют проявление скрытого изображения. Такого рода подобие действия этих соединений дополнительно свидетельствует о химически сходных чертах процессов созревания и проявления.

В научно-фотографической литературе ряд химических соединений получил название десенсибилизаторов, антивуалирующих веществ и тормозителей созревания фотографических эмульсий. Представляло интерес сравнить между собой влияние этих групп соединений на процесс второго созревания эмульсий и на изменение их фотографических свойств в процессе проявления. В связи с этим было исследовано свыше тридцати различных классов соединений. Так, например, для группы десенсибилизаторов было изучено действие пинакриптола зеленого и 2-аминофлавиидулина; из группы антивуалирующих веществ изучались бензотриазол и 1,2-нафто-

триазол, а в качестве тормозителей были взяты гистидин и 2-меркаптобензимидазол.

Эти соединения вводились в эмульсию двумя способами: в начале второго созревания — в желатину и после достижения максимальной светочувствительности — в эмульсию. Сенситограммы проявлялись 8 мин., как правило, в метолгидрохиноновом проявителе. Результаты действия

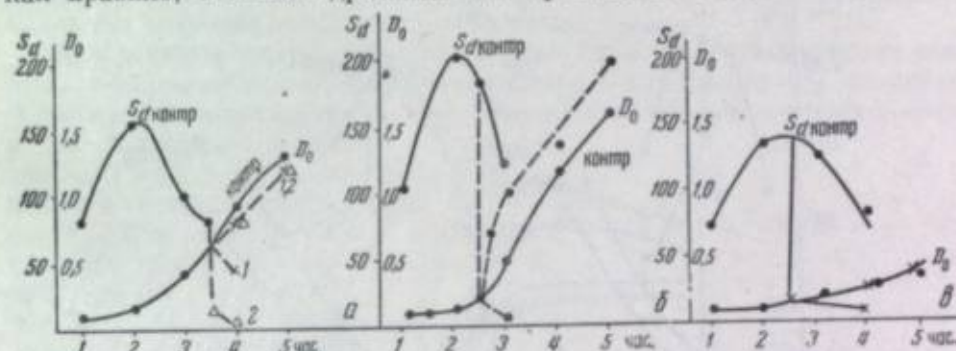


Рис. 1. Влияние десенсибилизаторов на фотографические свойства эмульсии.

а — влияние пинакриптола зеленого: 1 —  $2,5 \cdot 10^{-4}$  г-м на 1 г желатин; 2 —  $2,5 \cdot 10^{-4}$  г-м на 1 г желатин; б — влияние 2-аминофлавиидулина  $4,0 \cdot 10^{-4}$  г-м на 1 г желатин, проявлено в метолгидрохиноновом проявителе; в — влияние 2-аминофлавиидулина  $4,0 \cdot 10^{-4}$  г-м, проявлено в п-аминофеноловом проявителе.

перечисленных соединений рассматривались на кинетических кривых изменения светочувствительности и плотности вуали.

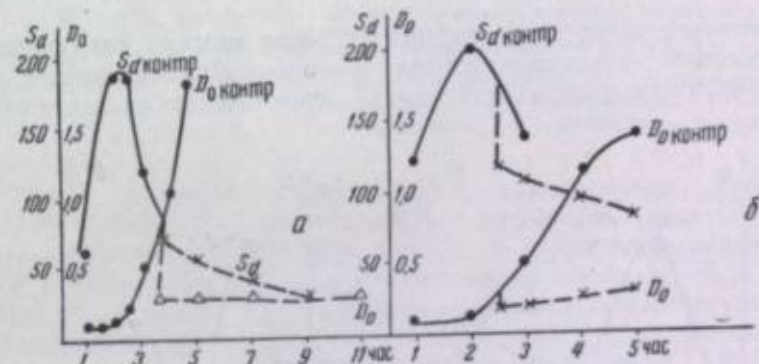


Рис. 2. Влияние антивуалирующих веществ на фотографические свойства эмульсии.

а —  $1,0 \cdot 10^{-4}$  г-м бензотриазола на 1 г желатин; б —  $2,4 \cdot 10^{-4}$  г-м 1,2-нафто-триазола на 1 г желатин.

На рис. 1 показано действие первой группы изучавшихся соединений. Если пинакриптол зеленый и 2-аминофлавиидулин вводятся в эмульсию после достижения максимальной светочувствительности, то наблюдается моментальное падение светочувствительности. Вуаль, по сравнению с контрольной эмульсией, изменяется различно, а именно: пинакриптол зеленый значительно замедляет рост вуали, 2-аминофлавиидулин, наоборот, ускоряет ее рост. Однако при замене метолгидрохинонового проявителя п-аминофеноловым последнее соединение действует, как пинакриптол зеленый.

На рис. 2 показано действие антивуалирующих веществ — бензотриазола и 1,2-нафто-триазола. Здесь также наблюдается моментальное снижение светочувствительности, но в обоих случаях замедлен рост вуали.



Подобно антиуалирующим веществам ведут себя тормозители созревания, т. е. они также снижают светочувствительность и замедляют рост вуали. На рис. 3 показано действие гистидина и 2-меркаптобензимидазола.

При введении десенсибилизаторов, антиуалирующих веществ и тормозителей созревания в начале второго созревания наблюдается снижение

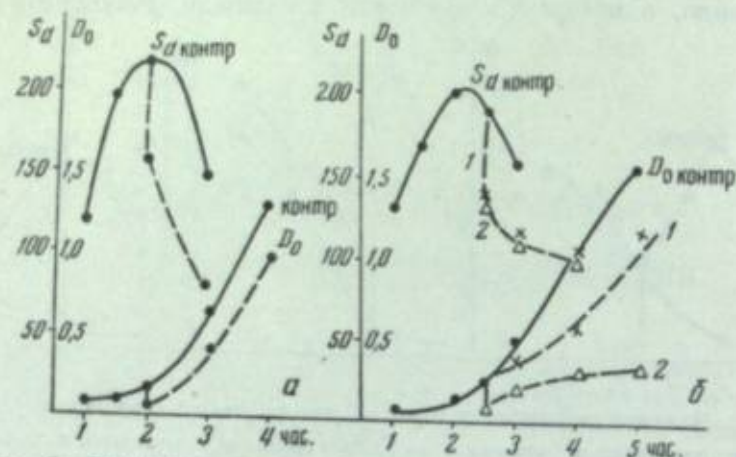


Рис. 3. Влияние тормозителей созревания на фотографические свойства эмульсии.

а —  $1,0 \cdot 10^{-7}$  г-м гистидина на 1 г желатин; б —  $3,0 \cdot 10^{-7}$  г-м 2-меркаптобензимидазола на 1 г желатин; з —  $2,0 \cdot 10^{-7}$  г-м 2-меркаптобензимидазола на 1 г желатин.

светочувствительности и замедление скорости второго созревания (максимум светочувствительности сдвинут в сторону больших времен созревания). Тормозители и антиуалирующие вещества сильно замедляют рост

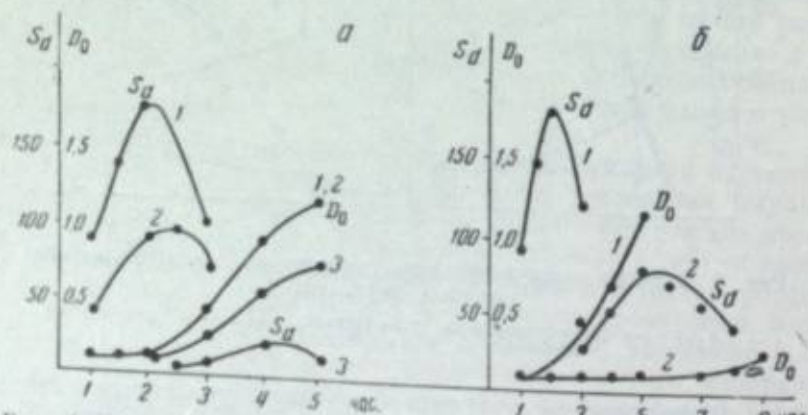


Рис. 4. Влияние пинакриптола зеленого и 1,2-нафтотриазола на фотографические свойства эмульсии.

а — влияние пинакриптола зеленого: 1 — контрольная эмульсия; 2 —  $2,5 \cdot 10^{-7}$  г-м пинакриптола зеленого на 1 г желатин; з —  $2,5 \cdot 10^{-7}$  г-м пинакриптола зеленого на 1 г желатин; б — влияние 1,2-нафтотриазола  $2,5 \cdot 10^{-7}$  г-м на 1 г желатин.

вуали, десенсибилизаторы — незначительно. На рис. 4 в качестве примера показано действие пинакриптола зеленого и 1,2-нафтотриазола, введенных в эмульсию в начале второго созревания.

Поскольку испытанные вещества показали способность снижать свето-

чувствительность при введении их в эмульсию, естественно, встал вопрос, на какой же стадии фотографического процесса они оказывают свое влияние, т. е. вызывает ли их присутствие действительно замедление образования скрытого изображения или же они только тормозят проявление скрытого изображения, но с увеличением времени проявления конечный фотографический эффект будет достигать той же степени величины, какая имеет место без введения в эмульсию этих веществ.

Для решения этого вопроса изучавшиеся вещества (пинакритол зеленый, бензотриазол, меркаптобензимидазол и тиобензанилид) вводились в фотографическую эмульсию, как указано выше (в начале второго созревания и в момент достижения эмульсией максимальной светочувствительности). При введении их в начале второго созревания кинетика проявления изучалась только для образцов эмульсии в момент достижения максимальной светочувствительности. Если указанные вещества вводились эмульсию в середине созревания, то пробы эмульсии для изучения кинетики проявления брались за одну минуту до их введения и через одну минуту после этого. Экспериментальные пластинки проявлялись различное время (до больших значений плотности вуали)

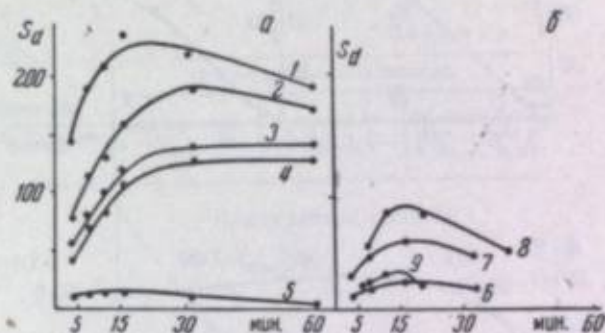


Рис. 5. Действие десенсибилизаторов, антиуалирующих веществ и тормозителей созревания на образование скрытого изображения.

а — вещества вводились в момент достижения эмульсией максимальной светочувствительности; б — вещества вводились в начале второго созревания. 1 — контрольный опыт; 2 — введен бензотриазол; 3 — тиобензанилид; 4 — 2-меркаптобензимидазол; 5 — пинакритол зеленый; 6 — бензотриазол; 7 — тиобензанилид; 8 — 2-меркаптобензимидазол; 9 — пинакритол зеленый.

в метолгидрохиноновом проявителе. Полученные результаты, представленные на рис. 5, показывают, что изученные вещества действительно влияют на образование скрытого изображения, т. е. уменьшают светочувствительность совокупности эмульсионных микрокристаллов, — во всех случаях максимальная светочувствительность, достигавшаяся в процессе проявления, оказалась значительно или во много раз меньше величины контрольной эмульсии.

Действие пинакриптола зеленого и бензотриазола было изучено также при введении их в метолгидрохиноновый проявитель. Эти опыты показали (рис. 6) замедление проявления — сравнительно небольшое в случае пинакриптола зеленого и сильное под действием бензотриазола, при этом увеличивается коэффициент контрастности и не изменяется максимальная светочувствительность, достигаемая при длительном проявлении.

Следует отметить, что снижение светочувствительности и замедление роста вуали в описанных опытах не сопровождалось разрушением серебряных центров, которые обнаруживались бы микроанализами.

Таким образом, можно считать, что типичным и общим для трех указанных групп соединений является способность снижать светочувствительность при созревании, причем это действие оказывается моментальным в случае введения их в эмульсию в процессе второго созревания.

Ввиду того что переселенные соединения снижают светочувствительность, они прежде всего должны называться десенсибилизаторами. Тогда по характеру действия на вуалирующую способность эмульсии их



следует разделить на три типа. К первому типу относятся десенсибилизаторы, которые при созревании эмульсии незначительно уменьшают ее вуалирующую способность и вместе с этим незначительно замедляют скорость проявления. Ко второму типу — десенсибилизаторы, заметно уменьшающие вуалирующую способность эмульсии, замедляющие скорость

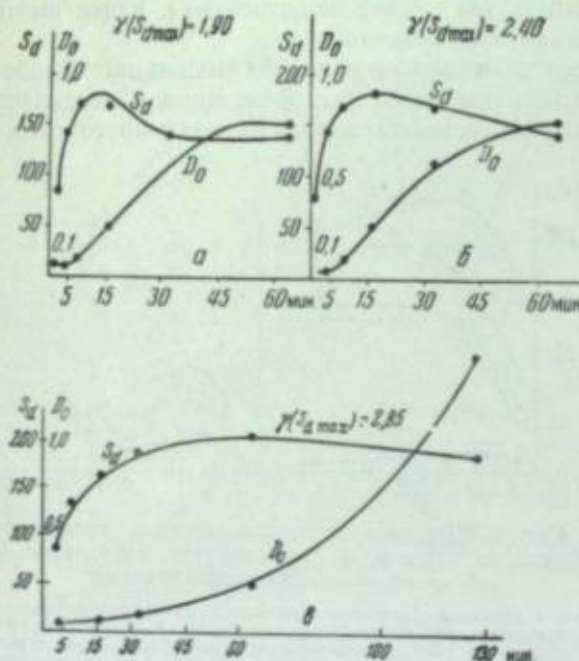


Рис. 6. Действие пинакриптола зеленого и бензотриазола на процесс проявления. а — контрольный опыт; проявитель метологидрохиноновый; б — в 1 л метологидрохинонового проявителя содержится  $0,5 \cdot 10^{-2}$  г-м пинакриптола зеленого; в — в 1 л метологидрохинонового проявителя содержится  $1,0 \cdot 10^{-2}$  г-м бензотриазола.

Что касается механизма действия рассмотренных веществ, то здесь могут быть высказаны лишь общие соображения. Принимая во внимание способность бромистого серебра образовывать комплексы с органическими соединениями, можно ожидать, что при введении десенсибилизаторов в эмульсию образуются более или менее прочные адсорбционные соединения на поверхности бромистого или металлического серебра и, в частности, на границе раздела между бромистым серебром и серебряными центрами. Тогда моментальное уменьшение светочувствительности можно объяснить тем, что адсорбированные молекулы являются акцепторами фотоэлектронов и конкурируют с центрами светочувствительности за образование скрытого изображения. Захват фотоэлектронов может осуществляться необязательно непосредственно путем восстановления адсорбированных молекул: можно представить себе схему фотоэлектрохимического процесса<sup>1</sup>, в результате которого при участии галогидного серебра, как оптического сенсibilизатора, образуется перекись водорода (или активный кислород), связываемые адсорбированными молекулами. Можно также предполагать, что последние создают препятствия концентрированию атомов серебра около центров светочувствительности.

<sup>1</sup> Для этого можно руководствоваться схемой фотоэлектрического процесса в микрогетерогенной сенсibilизирующей системе: суспензия  $ZnO$ /раствор [3].

проявления. К третьему типу относятся соединения, которые показывают повышение вуали, ускоряя процесс проявления. Однако повышение вуали и ускорение процесса проявления представляют собой вторичное явление, так как этот тип десенсибилизаторов превращается в первый при замене проявляющего вещества.

Было показано, что десенсибилизаторы неодинаково адсорбируются на бромистом и металлическом серебре. Десенсибилизаторы первой группы в значительно большем количестве адсорбируются на бромистом серебре, тогда как десенсибилизаторы второй группы — примерно в равных количествах (при собственном значении pH реакционной смеси).

Комплексы, находящиеся на поверхности раздела между центрами и бромистым серебром, а также на самих серебряных центрах уменьшают их активность, блокируют их, что приводит к торможению восстановительного процесса как во втором созревании, так и при проявлении.

Возможность образования адсорбционных комплексных соединений и влияние их на фотографические свойства были показаны в следующих опытах: эмульсию, содержащую пинакриптол зеленый или бензотриазол, поливали на стекло и перед сушкой купали в растворе бромистого калия. Такие пластинки имели фотографические свойства, близкие к контрольной эмульсии, как это видно из экспериментальных данных, приведенных в таблице.

Таблица

Время созревания, часы	Сенситометрические величины: светочувствительность и вуаль	Эмульсия контрольная	Введены десенсибилизаторы		
			без промывки	промыто водой	промыто 0,1 и 0,001 н. КВг
Пинакриптол зеленый					
2	$S_d$	150	90	100	140
	$D_0$	0,23	0,26	0,26	0,30
Бензотриазол					
2	$S_d$	185	110	—	160
	$D_0$	0,25	0,13	—	0,28

### Выводы

1. Настоящая работа посвящена систематическому исследованию разнообразных классов органических соединений, которые в научно-фотографической литературе описаны как десенсибилизаторы, антивуалирующие вещества и тормозители созревания. Исследование показало, что типичным и общим их свойством является способность моментально, при введении в эмульсию в стадии второго созревания, снижать светочувствительность.
2. В отношении действия на вуаль при созревании и на процесс проявления скрытого изображения их можно разбить на три группы: а) вещества, уменьшающие вуаль при созревании и замедляющие процесс проявления незначительно; б) вещества, вызывающие значительно сильнее такой же эффект, и в) вещества, повышающие вуаль при созревании и ускоряющие процесс проявления.
3. Эта классификация имеет условный характер, так как поведение веществ первой и второй групп изменяется с изменением их концентрации в эмульсии или в проявителе, а в отношении третьей группы — при замене проявляющего вещества.
4. Показано, что действие этих веществ связано с адсорбцией на бромистом или металлическом серебре. Высказаны общие соображения о механизме действия подобных веществ.

### ЛИТЕРАТУРА

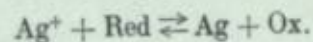
1. К. В. Чибисов. Кинофотохимпром., 1940, № 6, 24.
2. Ц. С. Ариольд. ДАН СССР, 1953, 88, № 2, 289.
3. В. И. Веселовский и Д. Н. Шуб. ЖФХ, 1952, 26, 509.



Г. П. ФАЕРМАН и Е. Д. ВОЕЙКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
ЗОЛЕЙ НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА  
ПРОЯВЛЯЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1. Известно, что основной химической реакцией, дающей возможность получения фотографического изображения, является реакция проявления:



Основным характерным свойством реакции проявления является то, что кристаллы галогенного серебра, подвергшиеся действию света, восстанавливаются во много раз скорее, чем незасвеченные кристаллы. Это увеличение скорости восстановления галогенного серебра происходит за счет каталитического действия на реакцию проявления металлических серебряных частиц скрытого изображения, образовавшихся в результате действия света.

Среди многочисленных теоретических попыток объяснения механизма катализа при реакции проявления можно различить два основных направления — адсорбционное и электрохимическое.

Сторонники адсорбционной теории проявления считают, что понижение энергии активации реакции происходит вследствие адсорбции иона серебра или иона (молекулы) проявляющего вещества на частице металлического серебра или, по соседству с нею, на поверхности кристалла галогенного серебра. При этом передача электрона совершается непосредственно от проявляющего вещества к иону серебра, т. е. механизм процесса на поверхности катализатора тот же, что и в растворе [1, 2, 3].

Электрохимическая теория проявления придерживается другой точки зрения [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Она предполагает, что коллоидная частица серебра (скрытого изображения) при взаимодействии ее с ионами серебра приобретает потенциал серебряного электрода, отвечающий наличной концентрации ионов серебра. Та же частица, взаимодействуя с проявляющим веществом, должна была бы приобрести электрохимический потенциал, отвечающий окислительно-восстановительному потенциалу проявляющего вещества в проявителе данного состава. Так как эти потенциалы не равны, то на частице скрытого изображения будут одновременно происходить анодный процесс передачи ей электронов от молекул или ионов проявляющего вещества и катодный процесс разряда ионов серебра, ведущий к выделению металлического серебра на частице скрытого изображения. Эти процессы будут продолжаться до тех пор, пока потенциалы не сравняются или пока все проявляющее вещество не перейдет в окисленную форму.

Таким образом, серебряная частица скрытого изображения является как бы проводником электронов от проявляющего вещества к ионам серебра. Следовательно, катализ процесса проявления частицей скрытого изображения состоит в том, что передача электронов через эту частицу будет происходить много легче, чем непосредственная передача электронов от проявляющего вещества ионам серебра.

Отсюда следует, что частица скрытого изображения, которая является катализатором в реакции проявления, должна быть способна к обмену электронами с находящимися в растворе и в кристалле реагирующими ионами (или молекулами) и должна обладать электронной проводимостью.

Таковыми свойствами может обладать не только металлическое серебро, но и многие другие вещества.

Каталитическое действие на реакцию проявления различных веществ, обладающих электронной проводимостью (а также отсутствие такого действия у ионнопроводящих веществ) могло бы явиться подтверждением предполагаемого электрохимического механизма теории проявления.

2. Мы изучали влияние добавок различных золей, как электронно-, так ионнопроводящих веществ, на реакцию восстановления разбавленных растворов азотнокислого серебра различными проявляющими веществами в желатиновой среде.

Вещества, используемые в качестве катализаторов реакции, выбирались с учетом природы проводимости (электронной или ионной). Нами были выбраны: из металлов — серебро и медь; из полупроводников, обладающих электронной и смешанной проводимостью, — селен, пентаокись ванадия и сернистые соли свинца, серебра, ртути, кадмия и меди. Кроме того, было изучено действие на реакцию восстановления ионов серебра некоторых ионных проводников и диэлектриков, причем предполагалось, что они вряд ли окажутся катализаторами реакции.

В качестве восстановителей были взяты представители трех основных классов проявляющих веществ: гидрохинон, *p*-аминофенол и *p*-фенилендиамин. Желатиновая среда (0,5%) замедляла реакцию и предотвращала оседание образующихся при восстановлении частиц металлического серебра.

Для изучения действия золей на скорость реакции восстановления азотнокислого серебра прежде всего необходимо было изучить скорость этой реакции в отсутствие золы. Чтобы определить скорость реакции, мы должны были иметь возможность определить количество восстановленного серебра в процессе протекания реакции. Ввиду малой концентрации серебра в растворе, трудности отделения азотнокислого серебра от коллоидного металлического серебра, выделяющегося в результате реакции, а также невозможности надежного торможения реакции, нам не удалось прямым аналитическим методом определять одну из этих концентраций, несмотря на неоднократные попытки создания такого метода.

Для наблюдения за ходом реакции мы воспользовались тем, что возникающее в результате реакции восстановления металлическое серебро выделяется в виде поглощающих и рассеивающих свет коллоидных частиц, и наблюдали за ходом реакции по изменению поглощения света при помощи фотоэлектрического колориметра ФЭК-М. При этом мы предполагали, что оптическая плотность золя может служить мерой количества восстановленного серебра. Основанием для такого предположения служил не только опыт построения и применения в фотопромышленности различного рода фотоэлектрических аргентометров, построенных на том же принципе, но и наши прямые опыты, показавшие, что в интервале оптических плотностей от 0,25 до 1,3 в наших условиях имеет место линейная



зависимость между оптической плотностью реакционной смеси и концентрацией восстановленного серебра.

Некоторое незначительное различие окрасок золь восстановленного серебра, как было установлено специальными опытами, не сказывалось существенным образом на результатах измерений. Измерения оптической плотности реакционной смеси производились всегда при экранировании лампы колориметра красным светофильтром (КС-14), так как в противном случае реакция протекала с заметным ускорением вследствие активности освещения.

Было обращено специальное внимание на чистоту применявшихся веществ. Они имели фабричную квалификацию «х. ч.» или же специально очищались (азотнокислое серебро, желатина, п-аминофенол, п-фенилендиамин).

Золь серебра готовилась по методу Кольшюттера [10] (восстановлением окиси серебра водородом). Золи меди и селена готовились по способу Гутбира — восстановлением гидразин-гидратом [11, 12]. Сульфиды металлов готовились по способу Проста [13] пропусканием сероводорода в разбавленный раствор соли соответствующего металла. Пятиокись ванадия получалась пептизацией метаванадата аммония азотной кислотой [14]. Золи сернистого бария и углекислого кальция готовились методом осаждения, а золь антрацена — вливанием спиртового раствора его в реакционную смесь. Все золи готовились в 0,5%-ном желатиновом растворе.

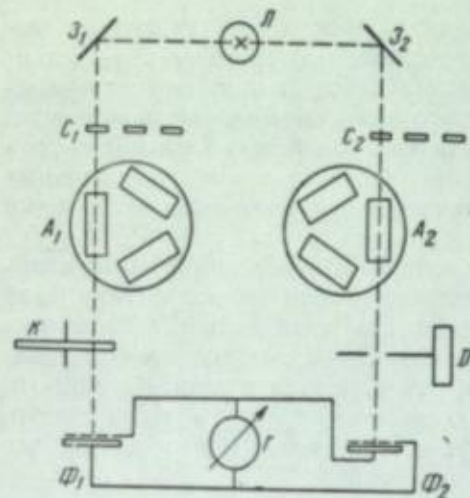


Рис. 1. Схема фотоэлектрического колориметра:

Г — гальванометр; Ф<sub>1</sub>, Ф<sub>2</sub> — фотоэлементы; К — серый или; А<sub>1</sub>, А<sub>2</sub> — кюветы с растворами; С<sub>1</sub>, С<sub>2</sub> — светофильтры; З<sub>1</sub>, З<sub>2</sub> — зеркала; Л — лампа; Д — диафрагма.

Опыт производился следующим образом.

Приготавливались: 1) 0,006 М раствор азотнокислого серебра, 2) 0,006 М раствор проявляющего вещества в буферном растворе с известным рН и 3) 1%-ный раствор желатины.

Все растворы готовились на дважды перегнанной воде.

Раствор азотнокислого серебра использовался в течение 2—3 дней, а растворы проявляющих веществ готовились ежедневно свежие, так как при длительном стоянии на воздухе они окисляются, а продукты их окисления ускоряют реакцию.

15 мл раствора азотнокислого серебра отбирались пипеткой в колбочку емкостью 100 мл, последняя закрывалась пробкой и помещалась в термостат с температурой 25°. В другую колбочку наливалось 40 мл 1%-ного раствора желатины, 20 мл 0,006 М раствора гидрохинона; в опытах с золями сюда же добавлялось 2 мл испытуемого золя. Из этой колбочки отбирались пипеткой 15 мл смеси и приливались к 5 мл дистиллированной воды. Этот раствор (при опытах с золем он слегка окрашен) служил для сравнения при наблюдении за ходом реакции в колориметре (рис. 1).

Колбочка с оставшимися 45 мл смеси (состоящей из 30 мл 1%-ного раствора желатины и 15 мл раствора гидрохинона) закрывалась пробкой

и тоже ставилась в термостат. Вода из этого же термостата пропускалась сквозь двойные стенки колориметра для того, чтобы внутри прибора устанавливалась та же температура.

В оба световых пучка колориметра ставились кюветы с раствором, состоящим из 15 мл смеси проявляющего вещества с желатиной и 5 мл воды, при помощи серого клина (К) устанавливалась нулевая точка. После этого из левого пучка света кювета с этим раствором убиралась. Колбочки с растворами вынимались из термостата, и смесь желатины с проявляющим веществом быстро вливалась в раствор азотнокислого серебра. В момент сливания растворов пускался секундомер. Реакционная смесь быстро перемешивалась, затем вливалась в кювету и ставилась

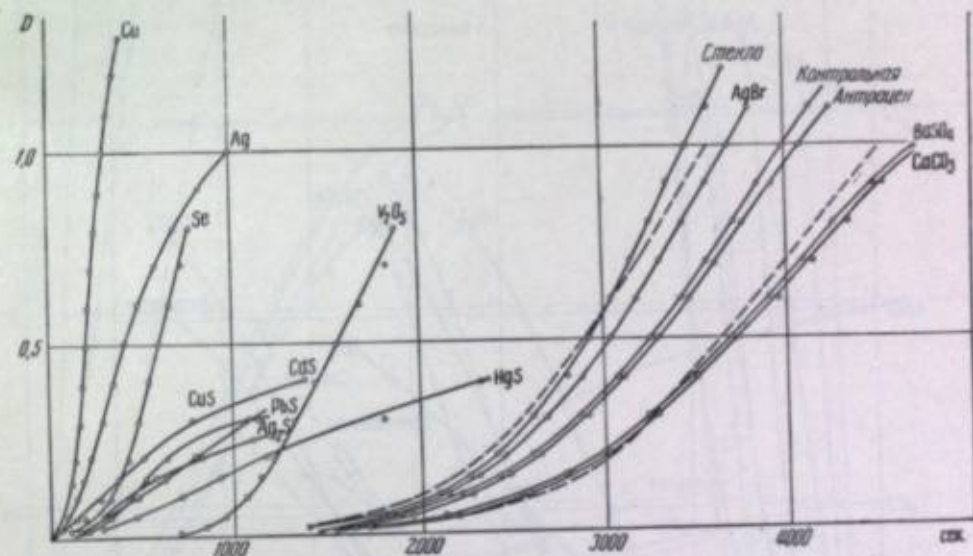


Рис. 2. Кинетические кривые реакции восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном в присутствии различных золь и в отсутствие золя (контрольная).

в левый световой пучок колориметра. Барабан, связанный с диафрагмой (Д), устанавливался на некоторую оптическую плотность. Тем временем в левой кювете протекала реакция, и оптическая плотность реакционной смеси становилась равной установленной на барабане. Мы замечали время, при котором стрелка гальванометра (Г), связывающего оба фотоэлемента (Ф<sub>1</sub> и Ф<sub>2</sub>), проходила через нуль, т. е. количества света, падающего на оба фотоэлемента, уравнивались.

Полученные данные наносились на график зависимости плотности от времени, выражавшегося в секундах. Таким образом, было изучено действие золь серебра, меди, селена, пятиокси ванадия, сульфидов серебра, меди, кадмия, ртути и свинца, антрацена, сернистого бария и углекислого кальция — на реакцию восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном, п-аминофенолом и п-фенилендиамином.

3. Реакция восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном производилась в бифталатном буфере при рН=7,7. Концентрация гидрохинона в реакционной смеси была 0,0015 М. Ход реакции восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном в бифталатном буфере в присутствии различных золь представлен на рис. 2.

Все кривые представляют собой средние из результатов 4—6 опытов, а кривая контрольного опыта является средней из 49 опытов.



Пунктирными линиями показаны пределы воспроизводимости отдельных контрольных опытов.

Воспроизводимость опытов, выполненных в присутствии катализирующих золей, была вполне удовлетворительной. Повидимому, при наличии катализатора серебро, возникающее в процессе реакции, отлагается преимущественно на частицах катализирующего золя. Образование новых зародышей, на которых могло бы выделяться серебро, или вообще не имеет

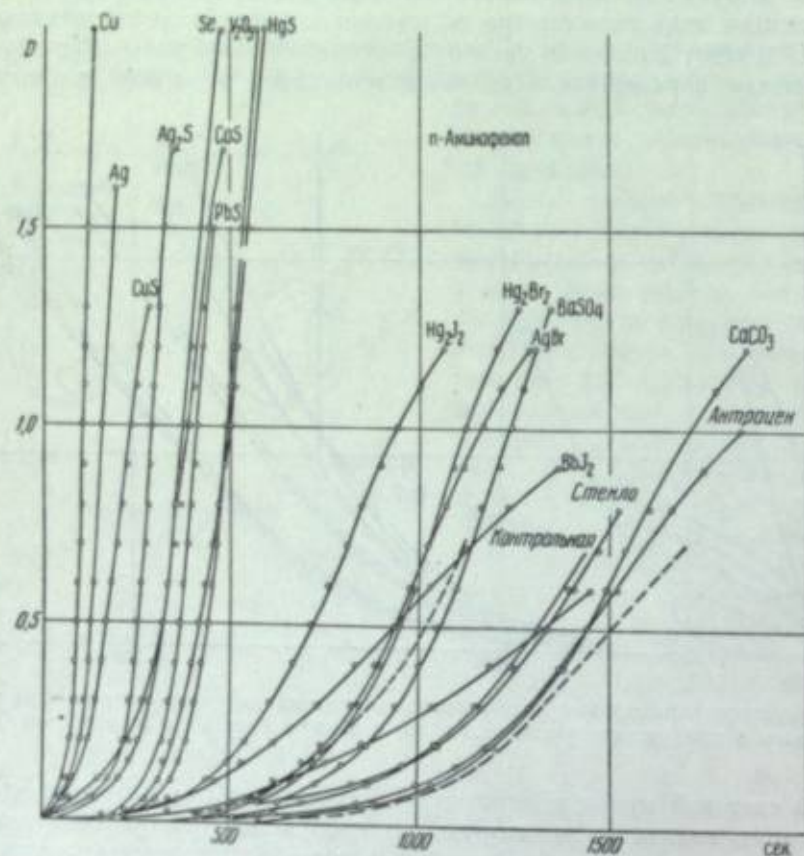


Рис. 3. Кинетические кривые реакции восстановления азотнокислого серебра *p*-аминофенолом в присутствии различных золей и в отсутствие золя (контрольная).

места, или происходит в сравнительно малых количествах. Так как количество добавляемого золя всегда одинаково, концентрация его частиц тоже одинакова, то и восстановленное серебро отлагается на приблизительно одинаковом количестве зародышей. В случае отсутствия катализатора (или в опытах с добавками некатализирующих золей) реакция протекает с некоторым индукционным периодом, во время которого образуются частицы серебра, служащие катализатором при последующем восстановлении серебра, так как реакция протекает по механизму, типичному для автокаталитических реакций. При этом от количества возникающих зародышей, которое зависит от случайных причин, в дальнейшем зависит скорость восстановления азотнокислого серебра. Поэтому воспроизводимость катализируемой реакции была более высокой, чем воспроизводимость реакции в отсутствие катализатора.

Из рис. 2 видно, что золи меди, серебра и селена сильно увеличивают скорость реакции восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном, резко сокращая ее индукционный период. Сульфиды меди, серебра, свинца, кадмия и ртути, а также пятиокись ванадия тоже сильно ускоряют реакцию. При катализе сульфидами сначала происходит быстрый рост плотностей, который затем прекращается. Повидимому, бифталатный буфер способствует возникновению очень грубодисперсных

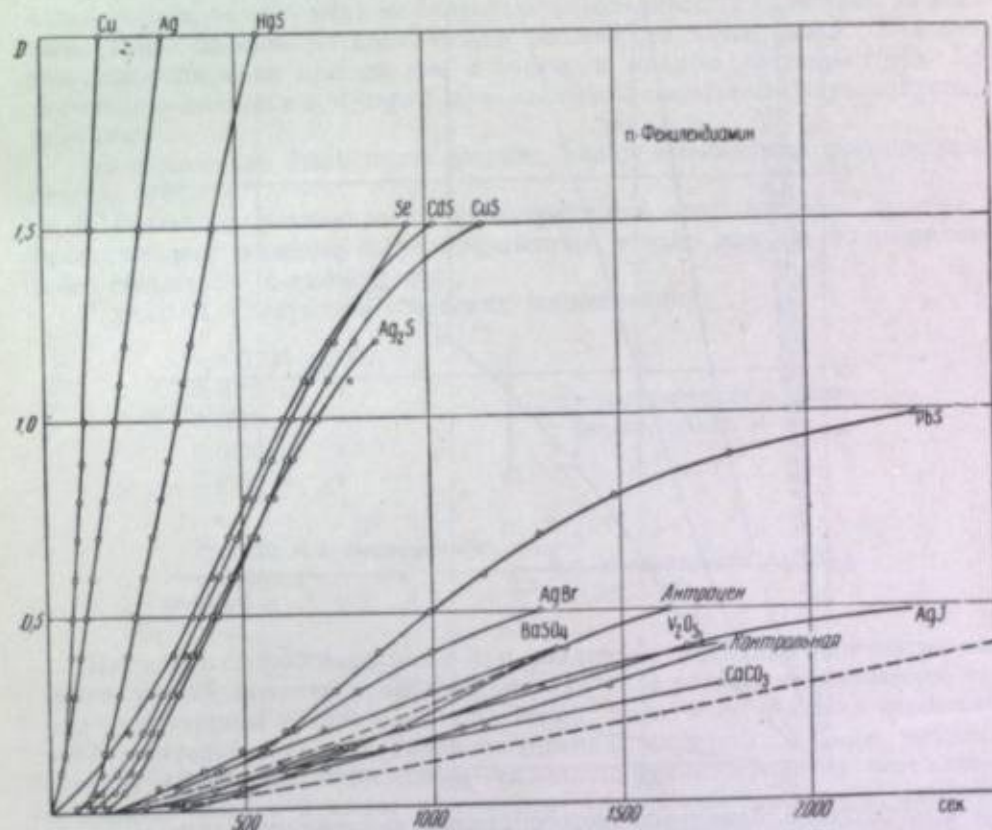


Рис. 4. Кинетические кривые реакции восстановления азотнокислого серебра *p*-фенилендиаминном в присутствии различных золей и в отсутствие золя (контрольная).

частиц металлического серебра, которые слабее рассеивают свет и потому не создают больших плотностей.

Все золи ионнопроводящих веществ, как, например, бромистое серебро, сернистый барий и углекислый кальций, а также антрацен, не ускоряют или очень слабо ускоряют реакцию. Индукционные периоды и кинетические кривые этих реакций лежат в пределах колебаний контрольных опытов.

4. Реакция восстановления азотнокислого серебра *p*-аминофенолом производилась в ацетатном буфере при  $\text{pH} = 4,6$ . Концентрация *p*-аминофенола в реакционной смеси составила  $0,00103 \text{ M}$ .

На рис. 3 представлены кривые зависимости оптических плотностей реакционной смеси от времени при восстановлении азотнокислого серебра *p*-аминофенолом в присутствии катализаторов, не катализирующих коллоидных растворов и без всяких добавок.



Все эти кривые также представляют собой средние из данных 5—6 опытов, а кривая контрольного опыта с надписью «контрольная» — среднюю из 52 опытов. Пунктирными линиями показаны пределы колебаний контрольных опытов.

В опытах как с гидрохиноном, так и с *p*-аминофенолом реакция восстановления катализируется зольными металлами, сульфидов металлов, селен

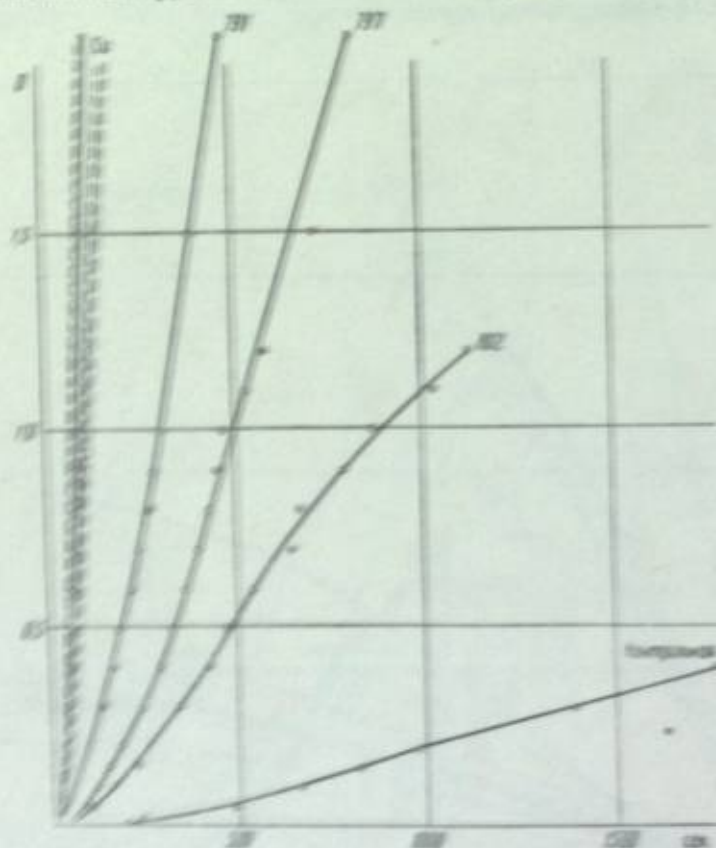


Рис. 5. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра *p*-фенилендиамином в присутствии зольной меди от времени при равном стехиометрическом соотношении *p*-фенилендиамин-зольная медь.

Опыт 795 — 1 час; опыт 797 — 1 час 45 мин.; опыт 802 — 2 часа.

и пентаоксида ванадия. Золи веществ, обладающих высокой проводимостью, не являются катализаторами, и их кинетические кривые лежат в области колебаний кривых контрольных опытов.

5. Реакция восстановления азотнокислого серебра *p*-фенилендиамином изучалась в дихинофосфатном буфере при  $\text{pH} = 2,4$ . Концентрация *p*-фенилендиамина в реакционной смеси была  $0,0015 \text{ M}$ .

На рис. 4 представлены кривые скорости восстановления азотнокислого серебра *p*-фенилендиамином в присутствии различных золь и без добавок золь. Контрольная кривая является средней из 52 опытов. Пунктирные кривые ограничивают область колебаний кривых скоростей некатализируемой реакции.

Из рис. 4 видно, что восстановление *p*-фенилендиамином протекает с небольшим индукционным периодом, после чего скорость реакции почти не возрастает, а остается постоянной.

Золи, оказывавшие ускоряющее действие на реакцию восстановления *p*-аминофенолом и гидрохиноном, а именно: медь, серебро, сульфиды ртути, кадмия, меди, серебра, свинца и селен, катализируют также и реакцию восстановления *p*-фенилендиамином. Только золь пентаоксида ванадия оказался по отношению к этой реакции каталитически не активным.

Было замечено, что когда золь меди добавлялся в смесь растворов *p*-фенилендиамина и желатинны, приготовленную для опытов, и затем эта смесь в течение одного-двух часов выдерживалась в термостате перед началом опыта, то золь меди не оказывал каталитического действия на реакцию. Такое падение каталитической активности меди можно объяснить тем, что золь меди при долгом стоянии в кислом растворе ( $\text{pH} = 2,4$ ) постепенно окислялся и терял при этом свою способность катализировать реакцию.

Это объяснение было подтверждено рядом специально поставленных опытов (рис. 5).

6. Опыты с различными концентрациями азотнокислого серебра и проявляющего вещества были произведены только для одного проявляющего вещества — *p*-аминофенола.

Изучались следующие сочетания концентраций:

0,0005 M $\text{AgNO}_3$	}	при концентрации <i>p</i> -аминофенола $0,00103 \text{ M}$
0,0010 » »		
0,0015 » »		
0,0020 » »		
0,0030 » »		
и		
0,00052 M <i>p</i> -аминофенола	}	при концентрации $\text{AgNO}_3$ $0,00155 \text{ M}$
0,00103 » »		
0,00155 » »		

Изучение скорости реакции при различных исходных концентрациях реагирующих веществ производилось как в отсутствие катализатора, так и в присутствии катализирующих золь, но не всех, а только некоторых представителей основных типов соединений: из металлов были выбраны серебро и медь; из неметаллов — селен; из числа сернистых металлов — сульфиды серебра и меди; из окислов — пентаокись ванадия и, наконец, из солей, не оказывающих каталитического действия, — сернистый барий.

Строились кривые скоростей реакции при одном и том же катализаторе и разных концентрациях реагирующих веществ. Из сравнения семейства таких кривых, полученных при разных концентрациях азотнокислого серебра и разных концентрациях *p*-аминофенола при катализаторах  $\text{Ag}$  (рис. 6),  $\text{Se}$  (рис. 7),  $\text{Ag}_2\text{S}$  (рис. 8), видно следующее. Увеличение концентрации азотнокислого серебра в два раза увеличивает скорость реакции в такой же мере, как увеличение концентрации *p*-аминофенола в полтора раза; а уменьшение концентрации азотнокислого серебра в три раза приводит к такому же изменению скорости, как уменьшение концентрации *p*-аминофенола в два раза.

Из полученных результатов с отчетливостью следует, что в пределах изученных концентраций скорость реакции различным образом зависит от исходных концентраций обоих компонентов в реакционной смеси. Изменение концентрации проявляющегося вещества оказывает значительно большее влияние на индукционный период и скорость реакции, чем изменение концентрации азотнокислого серебра.



Если представить графически (рис. 9) зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации проявляющего вещества, то получится прямая с наклоном, тангенс угла которого равен 1. Если же представить графически ту же зависимость для различных концентраций

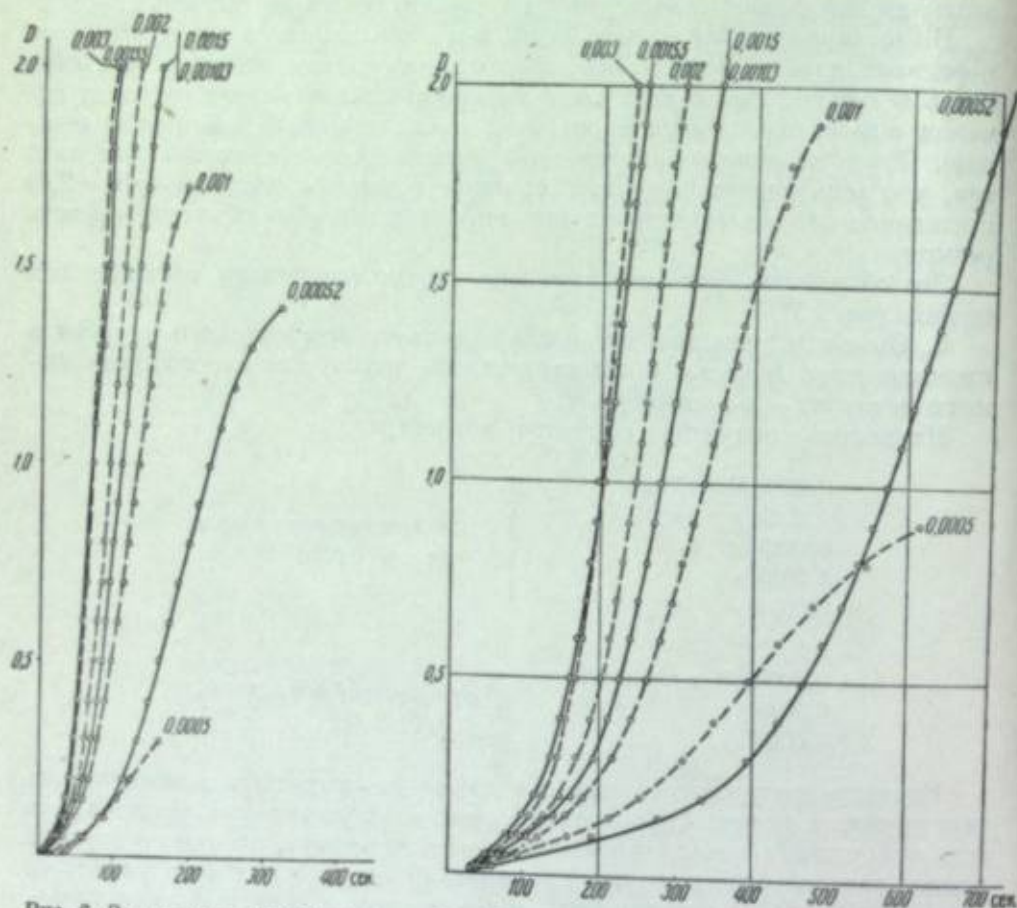


Рис. 6. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом в присутствии золи серебра от исходных концентраций реагирующих веществ:

—○—○— различные концентрации  $\text{AgNO}_3$  при концентрации п-аминофенола 0,00103 М; —○—○— различные концентрации п-аминофенола при концентрации  $\text{AgNO}_3$  0,0015 М.

азотнокислого серебра, то получится прямая с наклоном, тангенс угла которого лежит в пределах 0,3—0,6.

Была сделана попытка на основании полученных результатов определить, каков порядок реакции относительно каждого из реагирующих веществ. Была получена формула

$$\frac{d\text{Ag}}{dt} = K [\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OH})] [\text{AgNO}_3]^\alpha, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — изменяется в пределах от 0,36 до 0,74 в зависимости от природы катализатора реакции.

Такую же зависимость наблюдал Джеймс [15] при изучении реакции вос-

становления азотнокислого серебра гидрохиноном. Он считал, что подобная зависимость указывает на наличие адсорбции ионов серебра на катализаторе.

С другой стороны, Х. С. Багдасарьян [9] вывел подобную же формулу, исходя из основных положений кинетики электродных процессов [16].

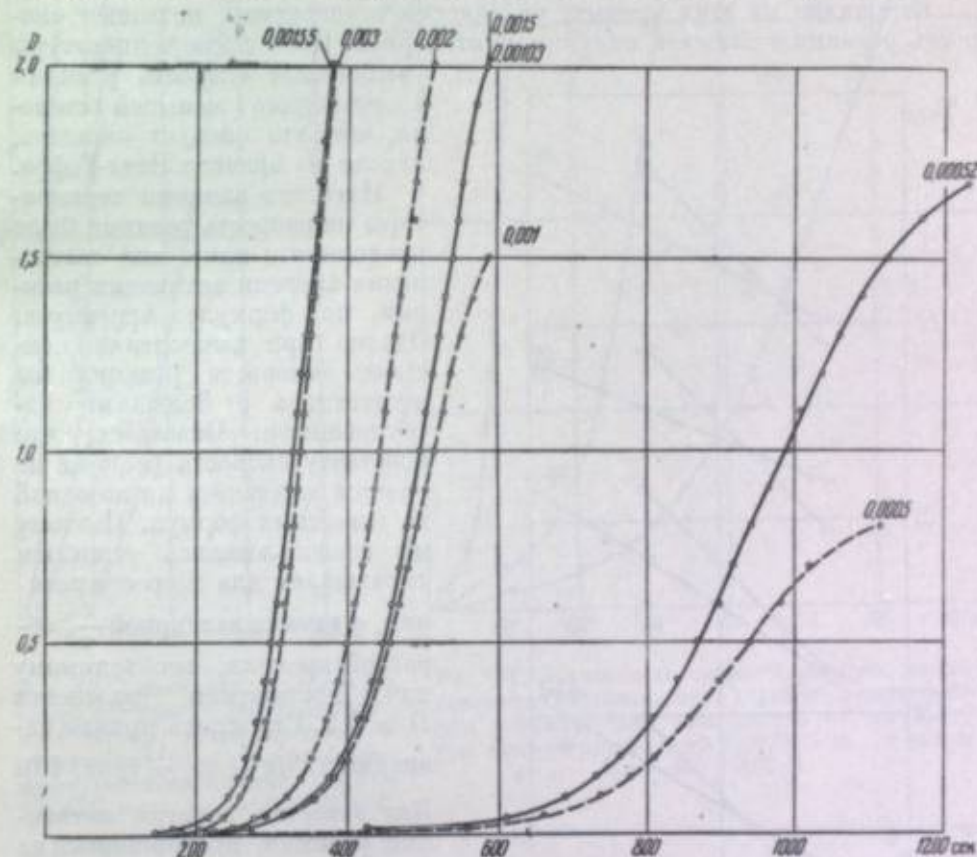


Рис. 8. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом в присутствии золи сернистого серебра от исходных концентраций реагирующих веществ:

—○—○— различные концентрации  $\text{AgNO}_3$  при концентрации п-аминофенола 0,00103 М; —○—○— различные концентрации п-аминофенола при концентрации  $\text{AgNO}_3$  0,0015 М.

Можно считать, что полученные результаты хорошо согласуются с формулой Х. С. Багдасарьяна.

Полученная зависимость изменения скорости реакции от исходных концентраций азотнокислого серебра и п-аминофенола может быть следующим образом истолкована на основании электрохимических представлений о механизме проявления.

Скорость реакции должна зависеть от соотношения скоростей обмена электронами между проявляющим веществом и катализатором и между катализатором и ионами серебра. В изученном нами случае скорость реакции лимитируется первым процессом, т. е. обменом электронами между п-аминофенолом и катализатором. Однако полученная нами эмпирическая зависимость не является универсальной; могут быть и другие случаи, когда скорость реакции будет определяться скоростью обмена электронами между катализатором и ионами серебра.



7. Скорость реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом как в присутствии некоторых золей, так и в отсутствие их изучалась при температурах +10, 25 и 40°. Полученные результаты приводятся на кривых рис. 10, 11 и 12.

Как видно из этих кривых, увеличение температуры повышает скорость реакции и снижает индукционный период. Повышение температуры увеличивает скорость реакции в несколько меньшей степени, чем это следует ожидать, исходя из правила Вант-Гоффа.

Изучение влияния температуры на скорость реакции было предпринято нами для вычисления энергии активации реакции по формуле Аррениуса. Однако при вычислении константы скорости реакции мы встретились с большими затруднениями. Оказалось, что константу скорости реакции не удается вычислить ни по одной из известных формул. Поэтому мы воспользовались условным выражением для скорости реакции, а именно величиной  $\frac{1}{t}$ , обратной времени, необходимому для достижения плотности  $D = 0,2$ . Строились кривые зависимости  $\lg \frac{1}{t}$  от  $\frac{1}{T}$  (рис. 13).

Как известно, энергия активации реакции пропорциональна наклону этих кривых. Сопоставление их показало, что наклоны этих кривых в присутствии золя приблизительно одинаковы и, во всяком случае, не меньше наклона кривой для контрольной реакции. Следовательно, энергии активации всех изучавшихся реакций приблизительно одинаковы.

Подобное же равенство энергий активации получилось при введении в формулу Аррениуса вместо константы скорости реакции

Рис. 9. Зависимость логарифма скорости реакции от исходных концентраций реагирующих веществ:

○ —  $\lg [AgNO_3]$ ;  $\Delta$  —  $\lg [C_6H_4ONH_2]$

реакции других величин — величины, обратной времени окончания индукционного периода, и величины, обратной времени достижения максимальной скорости реакции.

Казалось бы, такое отсутствие влияния катализатора на энергию активации противоречит современным представлениям о сущности действия катализаторов. Однако анализ условий наших опытов позволяет найти объяснение этому явлению.

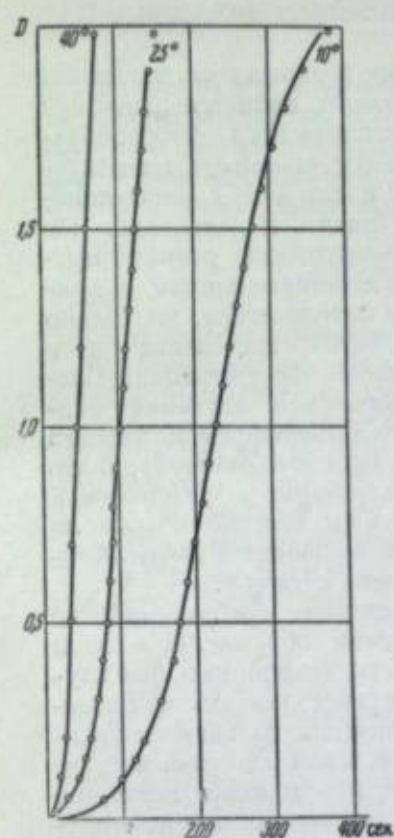


Рис. 10. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом в присутствии золя серебра от температуры: концентрации —  $AgNO_3$  0,0015 M, п-аминофенола 0,00103 M.

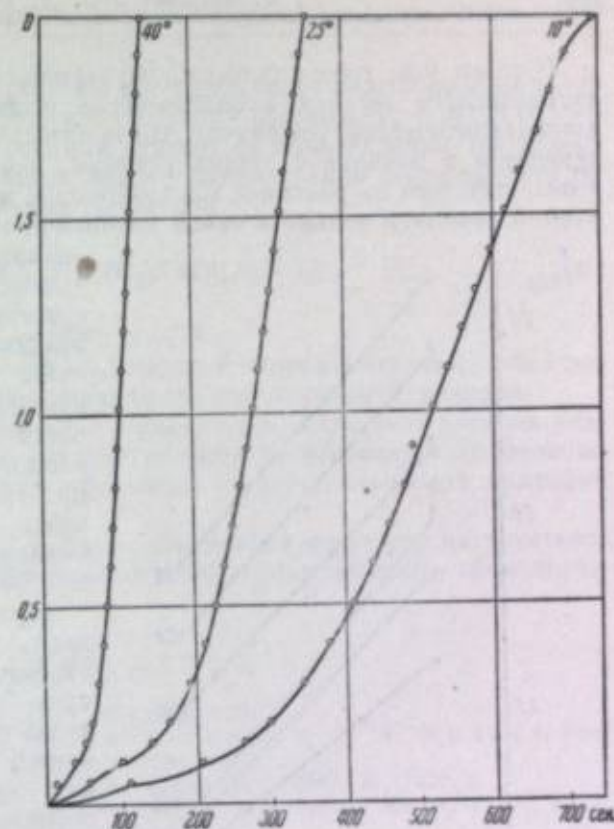


Рис. 11. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом в присутствии золя селена от температуры: концентрации —  $AgNO_3$  0,0015 M, п-аминофенола 0,00103 M.

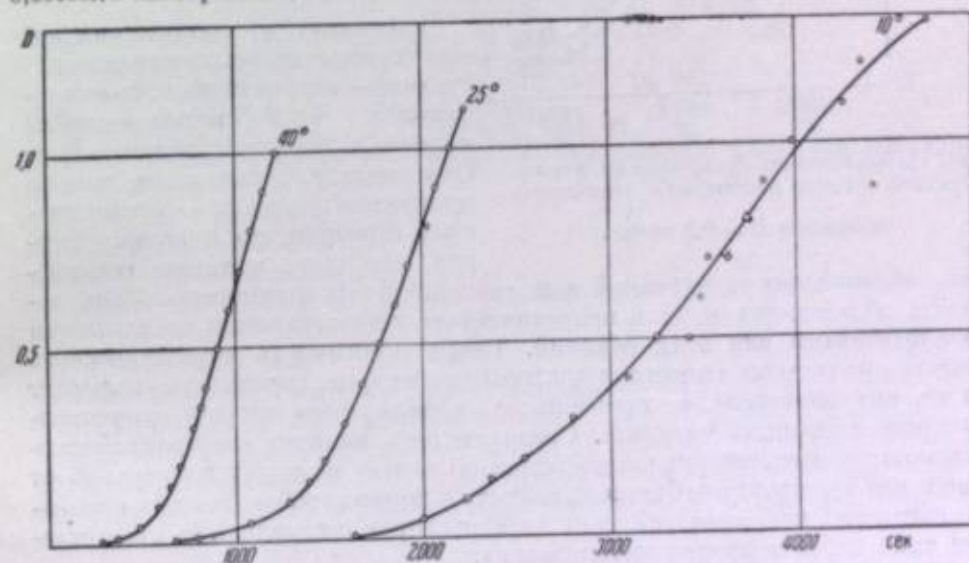
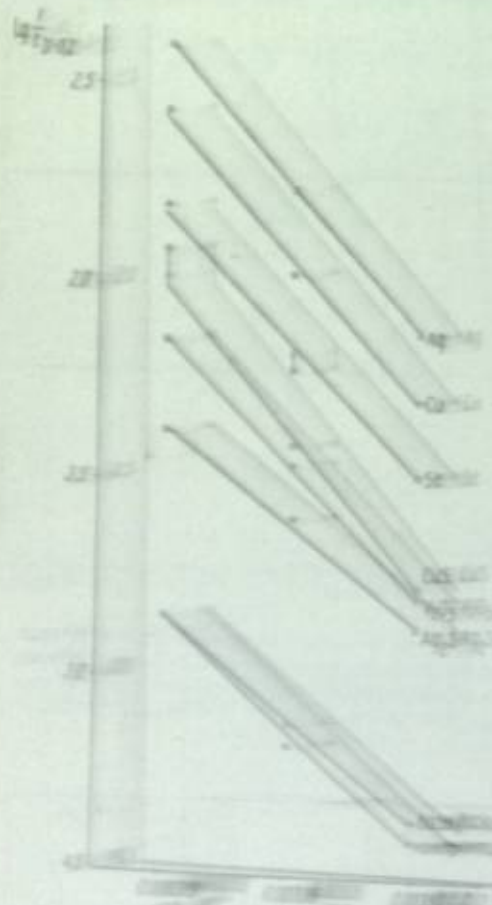


Рис. 12. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом от температуры: контрольные опыты — п-аминофенол 0,00103 M,  $AgNO_3$  — 0,0015 M.



Как мы уже говорили выше, изучаемая нами реакция восстановления азотнокислого серебра проявляющими веществами является реакцией автокаталитической. Это значит, что частицы металлического серебра, образующиеся в начальной стадии реакции, начинают оказывать каталитическое действие на реакцию. Следовательно, мы имеем дело с некаталитизируемой реакцией только в самой начальной ее стадии. В дальнейшем же



некаталитизируемая реакция протекала в действительности в присутствии катализатора, но только возникающего постепенно и в очень малой концентрации. Следовательно, для изучения скорости некаталитизируемой реакции в чистом виде необходимо удалить продукты реакции из реакционной смеси, чтобы они не оказывали никакого воздействия на дальнейшее течение реакции.

Приведенные соображения позволяют, таким образом, осмелиться утверждать, что при катализе изучаемой нами реакции не происходит снижения ее энергии активации. Если же возможно, что такое снижение и имеет место, то автокаталитическая природа изучаемой нами реакции не дает нам возможности определить ее энергетические параметры в условиях отсутствия катализатора.

#### Выводы:

1. Формирование частиц металлического серебра, происходящее в начальной стадии восстановления азотнокислого серебра, оказывает каталитическое действие на реакцию. Катализатором в этой фазе реакции являются образовавшиеся в реакционной смеси частицы металлического серебра. Следовательно, изучаемая нами реакция является автокаталитической. В дальнейшем же некаталитизируемая реакция протекала в действительности в присутствии катализатора, но только возникающего постепенно и в очень малой концентрации. Следовательно, для изучения скорости некаталитизируемой реакции в чистом виде необходимо удалить продукты реакции из реакционной смеси, чтобы они не оказывали никакого воздействия на дальнейшее течение реакции. Приведенные соображения позволяют, таким образом, осмелиться утверждать, что при катализе изучаемой нами реакции не происходит снижения ее энергии активации. Если же возможно, что такое снижение и имеет место, то автокаталитическая природа изучаемой нами реакции не дает нам возможности определить ее энергетические параметры в условиях отсутствия катализатора.

2. Зависимость скорости реакции восстановления азотнокислого серебра п-аминофенолом от исходных концентраций реагирующих веществ указывает на то, что скорость реакции зависит от концентрации проявляющего вещества в большей степени, чем от концентрации азотнокислого серебра, и может быть выражена формулой

$$\frac{dAg}{dt} = K[C_6H_4(NH_2)(OH)][AgNO_3]^\alpha,$$

где  $\alpha$  находится в пределах от 0,36 до 0,74.

3. Показано, что, на основе электронной теории катализа, возможно заранее произвести выбор катализаторов для изучаемой реакции.

4. Результаты изучения влияния температуры на скорость реакции указывают на то, что энергия активации реакции не изменяется от введения катализатора. Это может быть объяснено автокаталитической природой изучаемой реакции.

5. Полученные экспериментальные результаты могут рассматриваться, как новое подтверждение правильности электрохимического объяснения механизма проявления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Volmer, ZS. f. wiss. Phot., 1921, 20, 189.
2. А. И. Рабинович, С. С. Пейсахович и Л. А. Минаев. Ber. VIII Inter. Kongr. Phot., 1931, S. 186 Dresden.
3. T. H. James a. G. Kornfeld. Chem. Rev., 1942, 30, Febr. 1.
4. W. Reinders u. M. Beukers. Ber. VIII Intern. Kongr. Phot., Leipzig, 1932, S. 174.
5. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. ЖФХ, 1932, 3, 390; 1934, 5, 456, 464.
6. Г. П. Фаерман и С. И. Чербов. Фотохимия, 1934, 2, № 3, 30.
7. P. V. Gärni и Н. Ф. Мотт. Успехи химии, 1938, 7, 1755; Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.
8. W. F. Berg. Trans. Farad. Soc., 1943, 39, 115.
9. X. С. Багдасарьян. ЖФХ, 1943, 17, 336.
10. V. Kohlschütter. ZS. f. Elektroch., 1908, 14, № 6, 49.
11. A. Gutbier. ZS. anorg. Chem., 1902, 32, 355; 1905, 44, 227.
12. A. Gutbier. Koll. ZS., 1921, 30, 97; 1922, 31, 33.
13. E. Prost. Bull. Akad. Roy. Belg. (3), 1887, 14, 312.
14. W. Biltz. Berichte, 1904, 37, 1098.
15. T. H. James. Journ. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 648.
16. А. Н. Фрумкин. Труды II конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР, т. I, 1940, стр. 5.



Г. П. ФАЕРМАН и Н. Н. ШИШКИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ПРОЯВЛЯЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Реакция восстановления ионов серебра проявляющим веществом лежит в основе процесса фотографического проявления. Тем не менее она, как это ни странно, чрезвычайно мало изучена. Имеется всего несколько работ, посвященных изучению кинетики и механизма протекания этой реакции [1—7]. Очевидно, что без детального изучения реакции восстановления ионов серебра невозможно разобраться в механизме протекания такого сложного процесса, как процесс проявления, где эта реакция осложнена присутствием твердой фазы галогенида серебра, диффузионными явлениями и т. п. Поэтому мы предприняли исследование кинетики реакции восстановления азотнокислого серебра представителями основных классов проявляющих веществ: гидрохиноном, *p*-аминофенолом и *p*-фенилендиамином. Реакция осуществлялась в водных растворах в отсутствие лиофильных коллоидов. Исследовалась зависимость скорости ее от состава реакционной среды. Мы следили за ходом реакции, протекавшей в кювете фотоэлектрического колориметра ФЭК-М, по нарастающей оптической плотности реакционной смеси. Такого рода измерения могут служить для определения количества серебра только в том случае, если оптическая плотность реакционной смеси пропорциональна количеству восстановленного серебра.

Мы предприняли специальные опыты, чтобы установить, имеет ли место такая пропорциональность. Для этого готовились серия растворов азотнокислого серебра различных концентраций. Добавляя в эти растворы восстановитель в количествах, по меньшей мере в четыре раза превышающих необходимые для полного восстановления находящегося в растворе азотнокислого серебра, мы получали таким образом серию золь с известными концентрациями металлического серебра в них. Измерив оптические плотности этих золь, мы строили график интересующей нас зависимости. В качестве восстановителей применялись изучавшиеся нами: гидрохинон, *p*-аминофенол и *p*-фенилендиамин в различных буферных растворах.

Полученные результаты представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что независимо от природы восстановителя и состава буферного раствора имеет место линейная зависимость между концентрацией серебра и оптической плотностью реакционной смеси. Эта зависимость сохраняется по крайней мере в интервале значений от  $D = 0,20$  до  $D = 1,5$  а в некоторых случаях и до больших значений оптической плотности. Состав буфера оказывает, по видимому, некоторое влияние на наклон прямой. Воспроизводимость результатов повторных опытов оказалась очень хорошей. Результаты одновременных опытов почти в точности совпадали между собой.

Окраска золь серебра различных концентраций немного изменялась в зависимости от условий опытов.

Чтобы выяснить, в какой мере различие в окраске золь могло отражаться на результатах измерений, мы произвели измерения спектров поглощения этих золь. Эти измерения показали, что положение максимума на кривых поглощения золь различной концентрации не изменяется.

Вычисление величин отношений ординат этих кривых для различных длин волны показало, что эти отношения остаются приблизительно постоянными.

На рис. 2 приведены зависимости  $\lg D_\lambda = f(\lambda)$  для золь различных концентраций. Параллельность этих кривых указывает на удовлетворительное выполнение закона Бугера и, следовательно, на возможность характеризовать количество восстановленного серебра при помощи величин оптических плотностей даже в том случае, если окраски золь несколько различаются между собой.

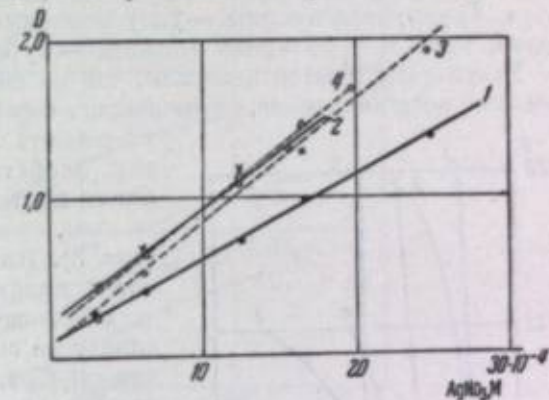


Рис. 1. Зависимость между оптической плотностью и концентрацией:

- 1 — *p*-аминофенол } литарионный буфер, pH = 4,0;  
2 — гидрохинон }  
3 — *p*-фенилендиамин } фосфатноцитратный буфер, pH = 3,0.  
4 — *p*-аминофенол }

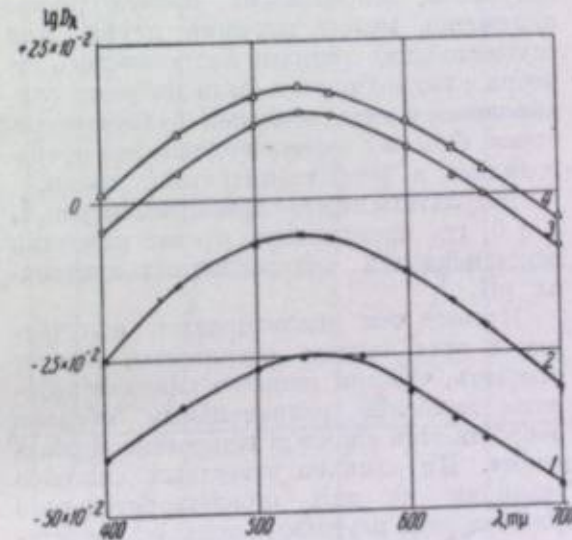


Рис. 2. Зависимость логарифма оптической плотности от длины волны для различных концентраций серебра:

- 1 —  $C_{Ag} = 3,12 \times 10^{-4} M$  } концентрация *p*-аминофенола  $C = 50 \times 10^{-4} M$ ;  
2 —  $C_{Ag} = 6,25 \times 10^{-4} M$  }  
3 —  $C_{Ag} = 10,0 \times 10^{-4} M$  } фосфатноцитратный буфер, pH = 3,0.  
4 —  $C_{Ag} = 12,5 \times 10^{-4} M$  }

Этот метод позволил измерить скорость реакции, не прибегая к методу взятия проб, а ведя непрерывное наблюдение за ходом реакции и измеряя количества образовавшегося серебра. Воспроизводимость опытов была вполне удовлетворительной. Времена, необходимые для достижения некоторой заданной плотности, колебались для отдельных опытов, произведенных в отсутствие катализатора, в пределах  $\pm 15\%$ . Воспроизводимость опытов для реакции в присутствии катализаторов обычно была лучше, чем в отсутствие их. Опыты производились при  $25^\circ \pm 0,05$ .

Известно, что скорость реакции проявления зависит от pH проявителя. В условиях наших опытов pH реакционной среды создавался при помощи буферных систем. Прежде всего мы попытались установить, влияет ли состав буферного раствора на ско-



рость происходящей в нем реакции восстановления ионов серебра. Восстановление осуществлялось гидрохиноном и *p*-аминофенолом при  $\text{pH} = 4,0$  в присутствии следующих буферных систем: 1) гликоколь — серная кислота, 2) вторичный фосфат натрия — лимонная кислота, 3) цитрат калия — бура, 4) уксусная кислота — уксуснокислый натрий, 5) бифталат калия — едкий натр и 6) янтарная кислота — бура.

Результаты опытов показали, что по своему воздействию на скорость реакции восстановления азотнокислого серебра эти буферные системы можно разбить на две группы. В гликоколевом, фосфатном и цитратном буферах реакция протекает медленнее, чем в янтарнокислом, уксуснокислом и бифталатном (рис. 3). Влияние буферов одинаково для

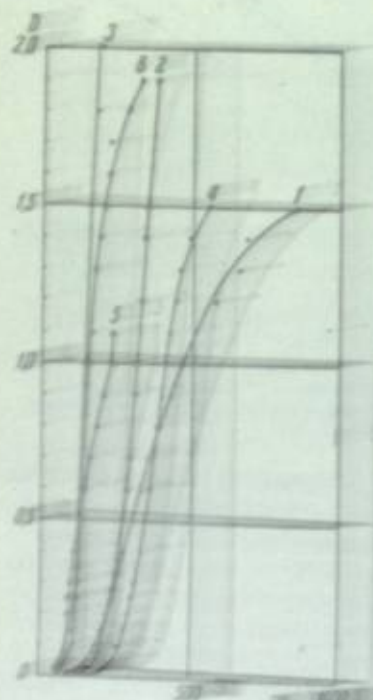


Рис. 3. Влияние буферных систем на скорость реакции восстановления азотнокислого серебра.

обих проявляющих веществ. Убедившись в том, что состав буфера влияет на скорость реакции восстановления серебра, мы приступили к исследованию скорости этой реакции при различных значениях  $\text{pH}$  создаваемых одними и теми же буферными системами. Реакции азотнокислого серебра с *p*-аминофенолом изучались в четырех буферных системах: гликоколевой, в которой реакция протекала с наименьшей скоростью, янтарнокислой, обеспечивающей наибольшую скорость протекания реакции, фосфатной и цитратной, занимающих промежуточное положение между первыми двумя. Для осуществления реакции азотнокислого серебра в гидратном виде выбраны гликоколь и янтарнокислая буферная система. Служит фениленаминном производим и фосфатцитратной смесью.

Результаты опытов приведены на рис. 4, 5 и 6. Установлено, что при изменении  $\text{pH}$  скорость восстановления азотнокислого серебра увеличивается. При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ . При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ . При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ .

Результаты опытов приведены на рис. 4, 5 и 6. Установлено, что при изменении  $\text{pH}$  скорость восстановления азотнокислого серебра увеличивается. При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ .

При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ . При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ .

При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ . При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ .

При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ . При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ .

При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ . При этом скорость реакции восстановления азотнокислого серебра увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ .

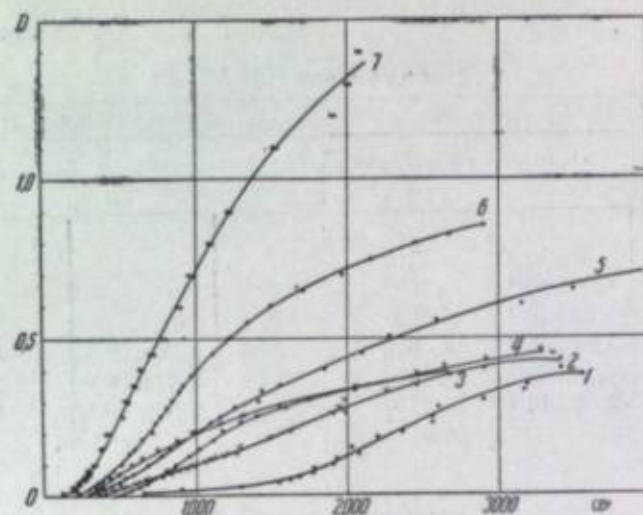


Рис. 4. Влияние  $\text{pH}$  на скорость реакции восстановления гидрохиноном. Буфер: гликоколь — серная кислота; гидрохинон —  $0,01 \text{ M}$ ; азотнокислое серебро —  $0,01 \text{ M}$ ;

1 —  $\text{pH} = 1,16$ ; 2 —  $\text{pH} = 1,52$ ; 3 —  $\text{pH} = 2,00$ ; 4 —  $\text{pH} = 2,41$ ;  
5 —  $\text{pH} = 2,98$ ; 6 —  $\text{pH} = 3,50$ ; 7 —  $\text{pH} = 4,05$ .

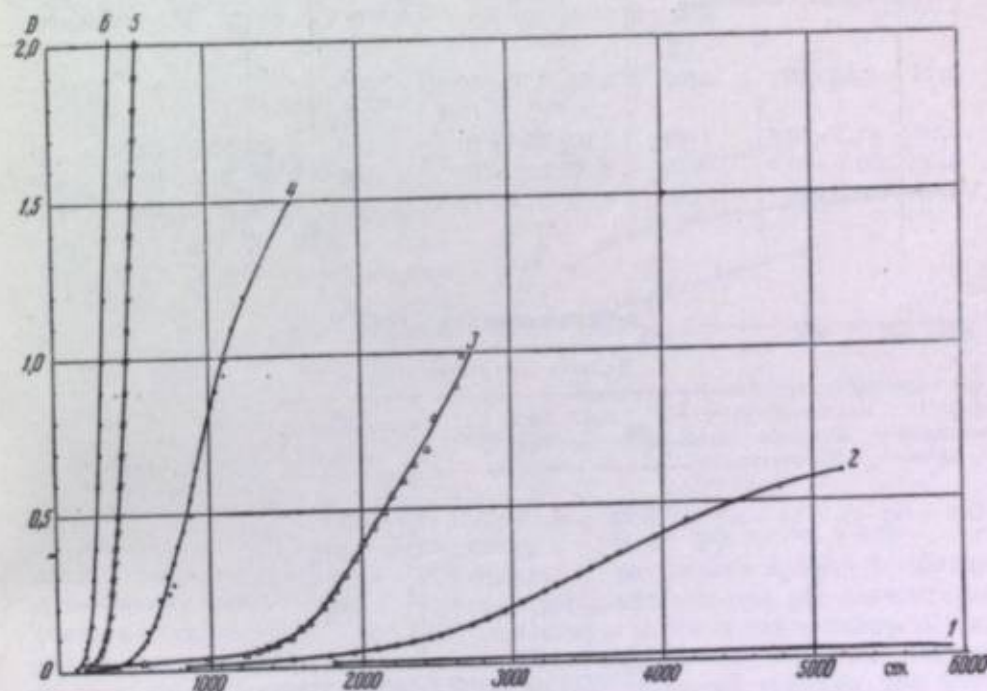


Рис. 5. Влияние  $\text{pH}$  на скорость реакции восстановления *p*-аминофенолом. Буфер:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — лимонная кислота; *p*-аминофенол —  $0,0025 \text{ M}$ ; азотнокислое серебро —  $0,0025 \text{ M}$ ;

1 —  $\text{pH} = 2,26$ ; 2 —  $\text{pH} = 2,56$ ; 3 —  $\text{pH} = 2,85$ ; 4 —  $\text{pH} = 3,03$ ; 5 —  $\text{pH} = 3,53$ ; 6 —  $\text{pH} = 4,02$ .



Таблица 1

Гидрохинон 0,01 М					
Глиноколь — серная кислота			Янтарная кислота — бура		
pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс.	t для $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс., сен.	pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс.	t для $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс., сен.
1,46	$2,38 \times 10^{-4}$	2110			
1,52	$1,96 \times 10^{-4}$	1600			
2,00	$3,34 \times 10^{-4}$	1030			
2,98	$3,34 \times 10^{-4}$	845	2,96	$1,25 \times 10^{-3}$	460
3,50	$6,25 \times 10^{-4}$	770	3,50	$3,33 \times 10^{-3}$	200
4,05	$9,09 \times 10^{-4}$	440	4,04	$5,00 \times 10^{-3}$	185

п-Аминофенол 0,0025 М

Глиноколь — серная кислота			Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> — лимонная кислота			Янтарная кислота — бура		
pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс.	t для $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс., сен.	pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс.	t для $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс., сен.	pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс.	t для $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс., сен.
2,74	$0,66 \times 10^{-4}$	3800	2,56	$2,32 \times 10^{-4}$	3520			
			2,85	$9,1 \times 10^{-4}$	2380			
3,03	$12,5 \times 10^{-4}$	1190	3,03	$25,0 \times 10^{-4}$	950	2,96	$3,33 \times 10^{-3}$	590
3,50	$100,0 \times 10^{-4}$	520	3,53	$20,0 \times 10^{-4}$	500	3,51	$20,0 \times 10^{-3}$	230
4,05	$100,0 \times 10^{-4}$	230	4,02	$20,0 \times 10^{-4}$	320	4,04	$50,0 \times 10^{-3}$	120

п-Фенилендиамин 0,0015 М

Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> — лимонная кислота		
pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс.	t для $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ манс., сен.
2,40	$1,39 \times 10^{-4}$	710
2,56	$3,20 \times 10^{-4}$ *	340
2,68	$5,89 \times 10^{-4}$	220
3,01	$20,0 \times 10^{-4}$	130

\* Получено графической интерполяцией.

с лишним раз больше, чем в опытах с п-фенилендиаминном. Если сравнивать скорости реакции при одинаковых концентрациях п-аминофенола и п-фенилендиамина, то вполне отчетливо видно, что скорость восстановления п-аминофенолом значительно меньше, чем п-фенилендиаминном (табл. 2).

Таблица 2

Буфер Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> — лимонная кислота			
п-Фенилендиамин концентрация 0,0025 М		п-Аминофенол концентрация 0,0025 М	
pH	Время в сен. для D=0,3	pH	Время в сен. для D=0,3
2,40	740		
2,56	350*	2,56	3520
2,68	220	2,85	1880
3,01	70	3,03	740
3,53	0	3,53	380
3,99	0	4,02	250

\* Получено графической интерполяцией.

Эти результаты можно предположительно объяснить следующим образом. Возникающие частицы серебра, становясь передатчиками электронов от восстановителя к ионам серебра, заряжаются отрицательно. Наличие отрицательного заряда на коллоидных частицах различных металлов является фактом, хорошо известным в коллоидной химии. В то же время гидрохинон находится в реакционной смеси в виде отрицательно заряженных ионов. Очевидно, что передача электрона коллоидной частице серебра в этих условиях будет происходить труднее, чем в том случае, когда электроны будут передаваться частице серебра от нейтральных молекул, как это имеет место в случае п-фенилендиамина. Амфотерный характер п-аминофенола обуславливает его промежуточное положение. Если проанализировать быстроту изменения скорости реакции с изменением pH, то можно прийти к вполне отчетливому заключению о том, что наиболее резко от pH зависит скорость восстановления п-фенилендиаминном и менее всего — скорость восстановления гидрохиноном. Это видно из табл. 3, где сопоставлены для разных проявляющих веществ отношения скоростей реакции при двух соответственно одинаковых значениях pH.

Изменение pH реакционной смеси влечет за собою изменение скорости реакции потому, что при изменении pH изменяется диссоциация проявляющего вещества, а следовательно, и концентрации его молекул и ионов разной валентности. Мы предполагали, что сопоставление данных о диссоциации проявляющего вещества, с одной стороны, и скорости реакции —

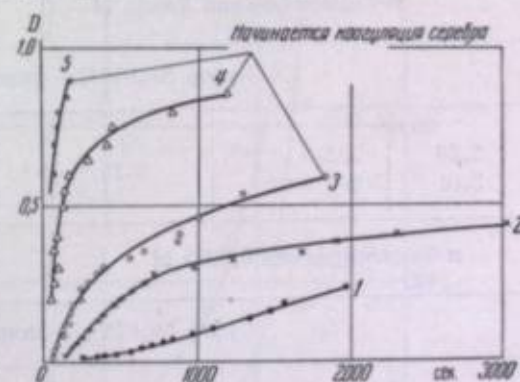


Рис. 6. Влияние pH на скорость реакции восстановления п-фенилендиаминном. Буфер: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> — лимонная кислота; п-фенилендиамин — 0,0015 М; азотнокислое серебро — 0,0015 М.

1 — pH = 2,40; 2 — pH = 2,68; 3 — pH = 3,01; 4 — pH = 3,53; 5 — pH = 3,99.



Таблица 3

Гидрохинон 0,01 М			п-Аминофенол 0,0025 М		
pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ макс.	Отношение скоростей реакций для двух значений pH	pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ макс.	Отношение скоростей реакций для двух значений pH
Буфер гликоколь — серная кислота					
2,98	$3,34 \times 10^{-4}$	2,72	3,03	$12,5 \times 10^{-4}$	8,00
4,05	$9,09 \times 10^{-4}$		4,05	$10,0 \times 10^{-4}$	
Буфер интарная кислота — бора					
2,98	$1,25 \times 10^{-4}$	4,00	2,96	$3,33 \times 10^{-4}$	15,00
4,04	$5,00 \times 10^{-4}$		4,04	$50,0 \times 10^{-4}$	
п-Фенилендиамин 0,0015 М			п-Аминофенол 0,0025 М		
Буфер $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — лимонная кислота					
2,58	$3,33 \times 10^{-4}$	6,25	2,58	$2,32 \times 10^{-4}$	10,80
3,04	$20,6 \times 10^{-4}$		3,04	$25,6 \times 10^{-4}$	
п-Фенилендиамин 0,0025 М			п-Аминофенол 0,0025 М		
Буфер $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ — лимонная кислота					
pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ макс.	Отношение скоростей реакций	pH	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ макс.	Отношение скоростей реакций
2,58	$22000$	5,00 (1)	2,58 (1)	$33200$	4,00
3,04	$7070$		3,04 (1)	$7490$	
3,09	$610$		3,09 (1)	$2380$	

\* Скорость реакции  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  макс.

Скорость реакции  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  макс. в зависимости от pH для гидрохинона и п-аминофенола в буфере  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — лимонная кислота. Кривые 1 и 2 — для гидрохинона, кривые 3 и 4 — для п-аминофенола.

Скорость реакции  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  макс. в зависимости от pH для п-фенилендиамина и п-аминофенола в буфере  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — лимонная кислота. Кривые 1 и 2 — для п-фенилендиамина, кривые 3 и 4 — для п-аминофенола.

ния скорости реакции и ходом накопления в растворе той или иной формы проявляющего вещества.

На рис. 7, 8 и 9 изображены соответствующие кривые для трех проявляющих веществ.

Сплошной линией обозначена кривая изменения максимальной скорости, пунктиром — изменение концентрации.

Из рисунков видно, что скорость и концентрации изменяются по одному и тому же закону. Эти данные показывают, что в реакции азотнокислого серебра с п-аминофенолом

восстановителями могут быть незаряженные молекулы и отрицательно заряженные ионы, концентрация которых на 6—8 порядков меньше, чем молекул. При реакции азотнокислого серебра с п-фенилендиамином восстанавливают, по видимому, только незаряженные молекулы. При реакции азотнокислого серебра с гидрохиноном восстановителями являются отрицательные ионы, одновалентные и двухвалентные. Концентрация последних на 7—10 порядков меньше, чем первых.

На рис. 10 представлены изменения концентраций положительно заряженных ионов п-аминофенола и п-фенилендиамина, а также недиссоциированных молекул гидрохинона в зависимости от pH. Ход этих кривых в той же области pH, для которой мы наблюдали ускорение реакции с ростом pH, показывает, что ни катионы п-аминофенола и п-фенилендиамина, ни молекулы гидрохинона не могут являться восстановителями ионов серебра.

Из-за недостаточной точности выражения скоростей реакции и вычисления концентрации компонентов ионного равновесия метод сопоставления хода кривых не позволяет с уверенностью установить, какой из возможных восстановителей является таковым в действительности.

В работе Г. П. Фаермана и Е. Д. Воейковой [7] было показано, что электронно-проводящие золи различных веществ являются катализаторами реакции между азотнокислым серебром и проявляющими веще-

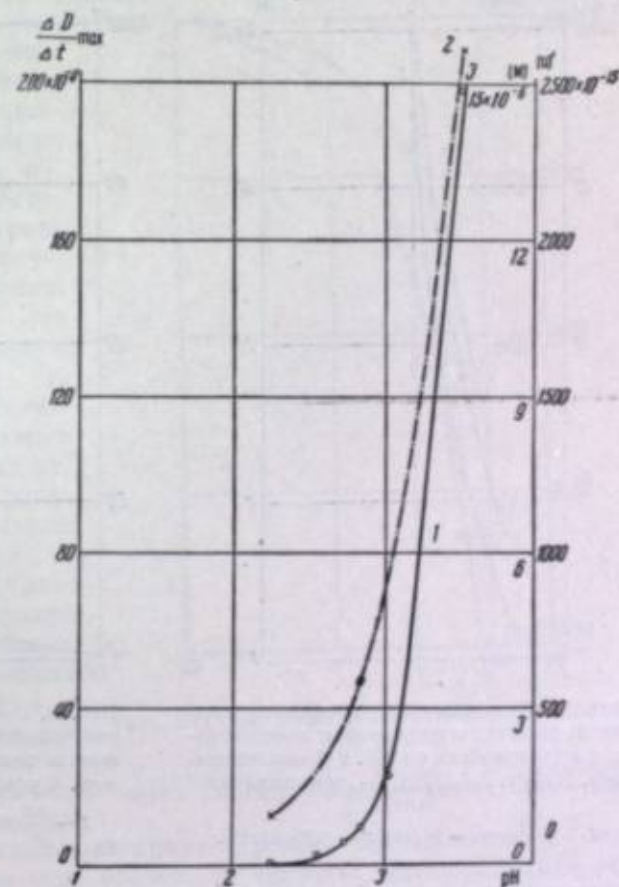


Рис. 7. Сопоставление изменения скорости реакции с изменением концентрации в зависимости от pH. п-Аминофенол. Буфер:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — лимонная кислота:

1 —  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  макс. —  $f(\text{pH})$ ; 2 —  $[M] - f(\text{pH})$ ;  $[M]$  — концентрация недиссоциированных молекул; 3 —  $[H] - f(\text{pH})$ ;  $[H]$  — концентрация одновалентных ионов с отрицательным зарядом.



ствами. Особенно активным катализатором оказался золь металлического серебра. В этих опытах, производившихся в случае гидрохинона при  $\text{pH} = 7,7$ , в реакционной смеси присутствовало 0,5% желатины, сильно тормозившей реакцию восстановления.

В наших условиях реакция протекала в отсутствие желатины и ее замедление вызывалось снижением  $\text{pH}$  реакционной смеси. Поэтому мы пред-

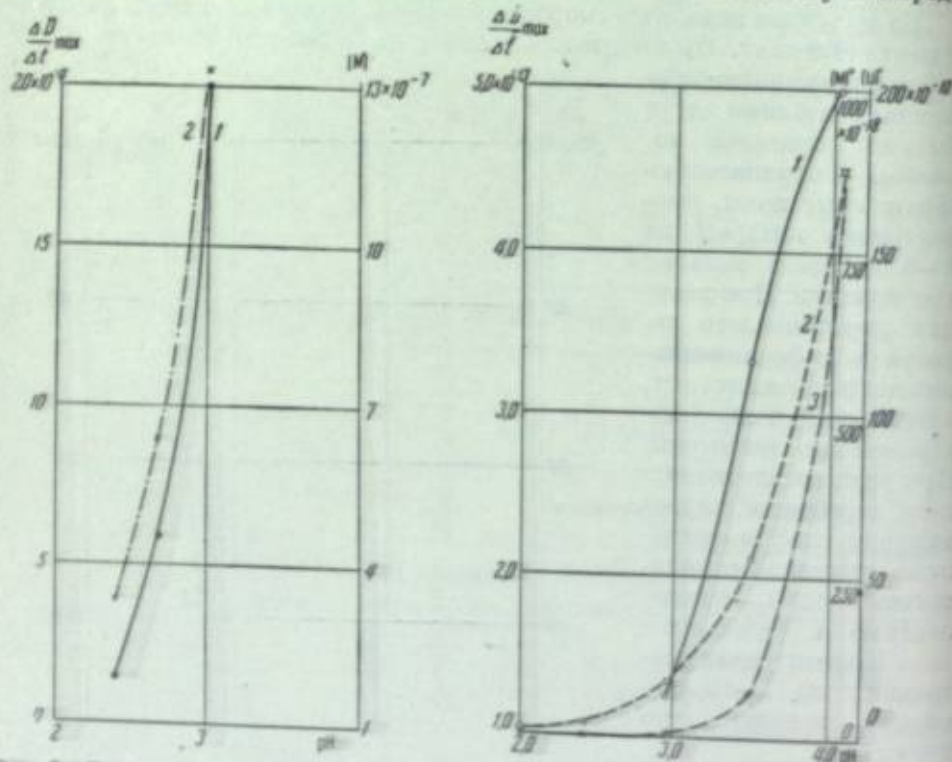


Рис. 8. Сопоставление изменения скорости реакции с изменением концентрации в зависимости от  $\text{pH}$ .  $\text{p}$ -Фенилендиамина. Буфер:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — лимонная кислота:

$$1 - \frac{\Delta D}{\Delta t}_{\text{max}} = f(\text{pH}); 2 - [M] = f(\text{pH})$$

Рис. 9. Сопоставление изменения скорости реакции с изменением концентрации в зависимости от  $\text{pH}$ . Гидрохинон. Буфер: янтарная кислота — бура:

$$1 - \frac{\Delta D}{\Delta t}_{\text{max}} = f(\text{pH}); 2 - [M] = f(\text{pH}); 3 - [M] = f(\text{pH})$$

приняли специальные опыты, имевшие целью установить, будет ли коллоидное серебро являться катализатором в наших условиях и зависит ли его каталитическая активность от метода приготовления золя.

С этой целью было изучено протекание реакции восстановления азотнокислого серебра гидрохиноном при  $\text{pH} = 3,0$  в присутствии золь серебра, приготовлявшихся различными методами. Золи были приготовлены шестью различными способами: — восстановлением раствора азотнокислого серебра формальдегидом по Веймарну [8, 9]; гидразин-гидратом по Гутбиру [9, 10]; гидрохиноном по Вольскому [11]; танином по Оствальду [11], а также восстановлением насыщенного раствора окиси серебра водородом по Коппелтеру [12] и гидрохиноном.

Скорость реакции изучалась в присутствии золь, содержащих равные концентрации коллоидного серебра в реакционной смеси;  $c = 1,2 \times 10^{-2}$  г-ат/л. Было обнаружено, что и в условиях нашего опыта золи серебра обладают заметной каталитической активностью. Каталитическая активность золь представлена на рис. 11 в виде графической зависимости разности

оптических плотностей, полученных из опытов с золь, и контрольного без золя для одного и того же времени протекания реакции. Из рисунка, на котором представлены средние данные от 4 до 15 опытов, видно, что каталитическая активность сравнительно мало зависит от способа приготовления золя серебра. Наибольшей каталитической активностью обладают золи, полученные восстановлением водородом, наименьшей — гидразин-гидратом. Золи, полученные восстановлением танином, вызывают неожиданно резкое ускорение реакции. Специальными опытами было установлено, что это ускорение вызывается действием самого танина.

Отмеченное выше тормозящее действие желатины на реакцию восстановления ионов серебра проявляющим веществом играет большую роль в реальных условиях фотографического проявления. Можно предполагать, что торможение это вызывается адсорбцией желатины на поверхности серебряных частиц золя, затрудняющей происходящую через них передачу электронов от проявляющего вещества к ионам серебра.

Чтобы проверить это предположение, мы исследовали скорость протекания реакции в присутствии различных лиофильных коллоидов.

Для своих опытов мы выбрали следующие вещества: желатину, альбумины яичный и кровяной, декстрин, крахмал и поливиниловый спирт. Прежде чем производить опыты по выяснению влияния этих веществ на скорость каталитической реакции, были сделаны количественные определения защитного действия этих веществ по методу, подобному методу определения «золотых чисел» Жигмонди. Определялось то минимальное количество защитного коллоида, которое должно находиться в смеси 1 мл золя серебра с 1 мл раствора защитного коллоида, чтобы предотвратить изменение окраски золя при добавлении 0,2 мл 2,9%-ного раствора азотнокислого натрия.

Полученные данные представлены в табл. 4. Из таблицы следует, что наибольшим защитным действием обладают белковые вещества (яичный и кровяной альбумины и желатина), значительно меньшим — углеводы: декстрин и крахмал. Для поливинилового спирта не удалось определить величины защитного действия, несмотря на предельно высокие концентрации, в которых он добавлялся.

Получив представление о защитном действии этих коллоидов, мы попытались сопоставить это действие с их влиянием на каталитическую актив-

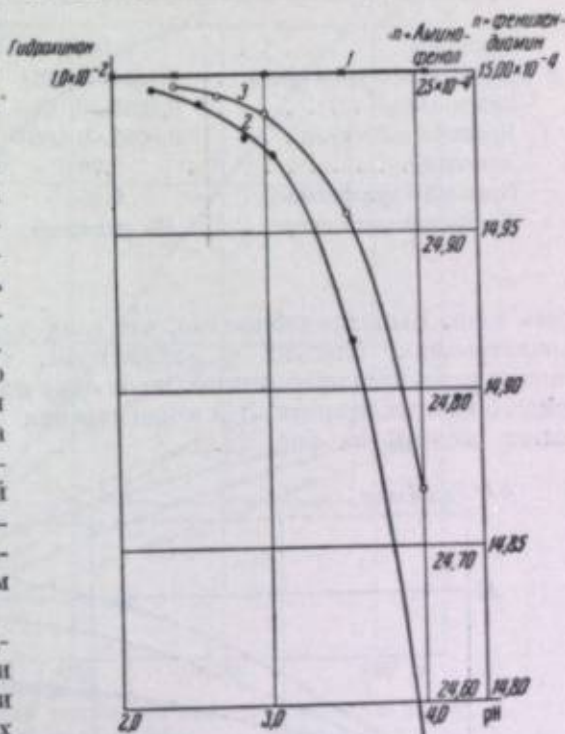


Рис. 10. Изменение концентрации в зависимости от  $\text{pH}$ .

$$1 - \text{гидрохинон } [M] = f(\text{pH}); 2 - \text{п-аминофенол } [M] = f(\text{pH}); 3 - \text{п-фенилендиамина } [M] = f(\text{pH})$$



Таблица 4

## Определение защитного действия коллоидов

Защитный коллоид	«Серебряное число»		«Золотое число» по Жигмонди, мг/мл
	%	мг/10 мл	
Желатина . . . . .	0,0045	0,45	0,005—0,01
Яичный альбумин сухой . . . . .	0,0014—0,0018	0,14—0,18	0,1—0,2
Белок яйца . . . . .	0,0045—0,0090	0,45—0,90	
Кровяной альбумин . . . . .	0,0045—0,0090	0,45—0,90	
Декстрин . . . . .	0,36	36	6—20
Крахмал картофельный . . . . .	1,25	125	25
Поливиниловый спирт . . . . .	Не защищает		

ность золя. Было предположено, что если лиофильные коллоиды взять в концентрациях, близких к «защитным», то скорость каталитической реакции изменится приблизительно на одну и ту же величину в присутствии каждого из этих веществ. Эти концентрации даны в табл. 5. Результаты опытов сведены на рис. 12.

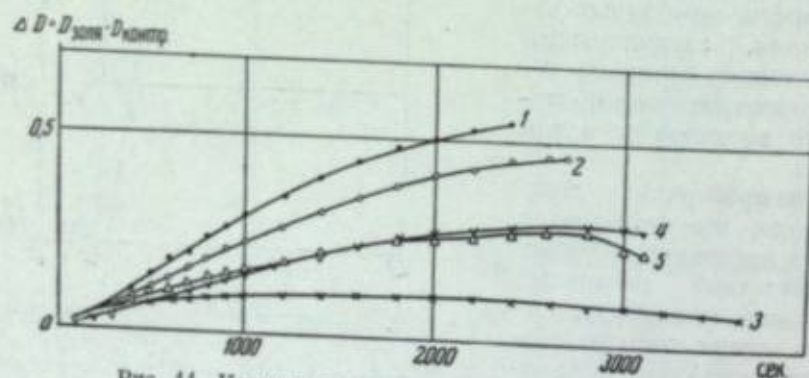


Рис. 11. Каталитическая активность золь серебра:

1— для золя, полученного восстановлением водородом; 2 — формальдегидом; 3 — гидразингидратом; 4 — гидрохиноном из  $\text{AgNO}_3$ ; 5 — гидрохиноном из  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Таблица 5

Защитный коллоид	Концентрация, %	
	в растворе золя	в реакционной смеси
Желатина . . . . .	0,009	$7,8 \times 10^{-4}$
Яичный альбумин . . . . .	0,0036	$3,1 \times 10^{-4}$
Кровяной альбумин . . . . .	0,018	$1,56 \times 10^{-3}$
Декстрин . . . . .	0,72	$6,26 \times 10^{-2}$
Крахмал . . . . .	2,5	0,217
Поливиниловый спирт . . . . .	5	0,435

Из рисунка следует, что в присутствии различных лиофильных веществ каталитическая активность изменяется неодинаково. Белковые вещества несколько понижают активность золя, практически в одинаковой степени. Углеводы, напротив, даже несколько увеличивают скорость реакции. Очень сильно катализирует реакцию поливиниловый спирт. Отсутствие полного соответствия между защитным действием коллоидов и их влиянием на ката-

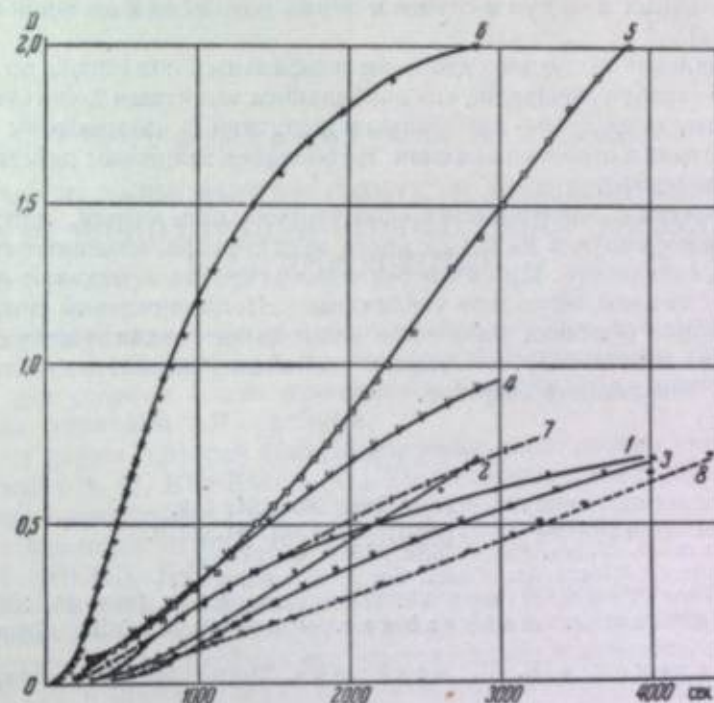


Рис. 12. Влияние защитных коллоидов на каталитическую активность золя серебра:

1—с золем, защищенным желатиной; 2—с золем, защищенным яичным альбумином; 3—с золем, защищенным кровяным альбумином; 4—с золем, защищенным декстрином; 5—с золем, защищенным крахмалом; 6—с золем, защищенным поливиниловым спиртом; 7—с золем без защиты; 8—контрольный без золя.

литическую активность золя серебра объясняется, возможно, различным характером адсорбции белков и углеводов на коллоидных частицах серебра, а также недостаточной точностью определения защитного действия лиофильных веществ.

## Выводы

1. Состав буферного раствора, создающего необходимый pH, влияет на скорость протекающей в нем реакции восстановления азотнокислого серебра проявляющими веществами.
2. Скорость восстановления азотнокислого серебра разными проявляющими веществами неодинакова. Медленнее других восстанавливает гидрохинон, значительно быстрее—*p*-аминофенол и быстрее всего — *p*-фенилендиамин.
3. При изменении pH наиболее резко изменяется скорость реакции восстановления *p*-фенилендиамином, менее резко — *p*-аминофенолом и сравнительно мало изменяется скорость восстановления гидрохиноном.



4. Скорость этой реакции наиболее удовлетворительно характеризуется величиной максимальной скорости, определяемой путем графического дифференцирования кривых  $D = f(t)$ .

5. Максимальная скорость реакции изменяется при изменении рН по тому же закону, что и концентрация активных частиц восстановителя (недиссоциированных молекул и анионов в случае *p*-аминофенола, недиссоциированных молекул в случае *p*-фенилендиамина и анионов в случае гидрохинона).

6. Определение защитного действия лиофильных коллоидов по отношению к золю серебра показало, что наибольшим защитным действием обладают белковые вещества — альбумины и желатина, а наименьшим — углеводы, — декстрины и особенно крахмал. Не обладает защитным действием поливинилловый спирт.

7. В согласии с электрохимической теорией проявления, лиофильные коллоиды, адсорбируясь на поверхности золя серебра, изменяют его каталитическую активность. При этом белковые вещества замедляют скорость реакции, а углеводы несколько увеличивают. Поливинилловый спирт очень сильно ускоряет реакцию. Различное влияние на каталитическую активность можно, по видимому, объяснить различным характером адсорбции веществ на коллоидном серебре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. James. Journ. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 648.
2. J. H. James. Journ. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2379.
3. J. H. James. Journ. Phys. Chem., 1941, 45, 223.
4. J. H. James. Journ. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1217.
5. R. Livingstone a. Lingane. Journ. Chem. Educ., 1938, 15, 320.
6. Bal Krischna a. Satyeshwar. Journ. Phys. Coll. Chem., 1947, 52, 1130.
7. Г. П. Фаерман и Е. Д. Воейкова. Труды Совещ. по электрохимии, 1953, стр. 212.
8. V. Weimann. Koll. ZS., 1923, 33, 77, 81; 1924, 36, 55.
9. J. Voigt. Das Kolloide Silber, S. 24, 29.
10. A. Gutbier. Koll. ZS., 1909, 4, 308.
11. В. Оствальд. Краткое практическое руководство по коллоидной химии, ГНТИ, 1931, стр. 8, 47.
12. V. Kohlschütter. ZS. f. Elektrochemie, 1908, 14, 49.

#### С. Г. БОГДАНОВ И П. И. ЛЕВИНА О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОЯВЛЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЯВИТЕЛЯХ

В литературе имеется лишь небольшое число работ, посвященных выяснению зависимости скорости проявления от концентрации проявляющих веществ при условии, когда изменение концентрации не влечет за собой изменения величины рН раствора.

Первая работа, которая была выполнена с соблюдением этого условия, принадлежит А. И. Кан-Когану [1]. Он исследовал скорость проявления метоловым проявителем с рН = 10,6, причем концентрация метола изменялась в пределах от 0,00116 М до 0,03712 М из расчета на молекулу  $(C_6H_4OH \cdot NHCH_3)_2 \cdot H_2SO_4$ .

Джеймс, изучая механизм восстановления бромистого серебра, проследил влияние на скорость проявления концентрации гидрохинона и пирокатехина [2, 3]. Условия его опытов сильно отличались от практических, так как в проявителях, с которыми он работал, не было сульфита, в связи с чем опыты производились в атмосфере азота.

Нам не известны работы, посвященные систематическому исследованию влияния концентрации различных проявляющих веществ. Между тем данные относительно этой зависимости имеют большое значение для понимания механизма проявления и могут оказаться полезными при разработке рецептуры фотографических проявителей. Исходя из этого, мы исследовали влияние концентрации наиболее часто применяемых на практике проявляющих веществ на ход проявления, при условии соблюдения постоянства рН и достаточной буферной емкости проявителей.

В табл. 1 указаны исследованные нами проявляющие вещества, их концентрация и значение рН растворов.

Растворы проявителей составлялись нами следующим образом. Приготавливался буферный раствор, в котором растворялось проявляющее вещество и сульфит. Разбавлением этого концентрированного проявителя буферным раствором с тем же рН, что и у исходного концентрированного, мы получали проявитель с желаемой концентрацией проявляющего вещества.

В приготовленный таким образом раствор добавляли сульфит и бромид в таком количестве, чтобы окончательный состав у проявителя был такой:

Проявляющее вещество . . .	Переменная концентрация
Сульфит . . . . .	0,5 М
Бромистый калий . . . . .	0,021 М
Буферный раствор . . . . .	до 1 л



Таблица 1

Исследованные проявляющие вещества, их концентрации и значения pH растворов

Проявляющее вещество	pH	Концентрация, М
п-Аминофенол	10,0	0,0018—0,03
"	9,0	0,0018—0,03
Метол	10,0	0,00037—0,025
"	8,6	0,002—0,05
Глицин	10,0	0,0062—0,10
Гидрохинон	10,0	0,015—0,10
Пирокатехин	10,0	0,0062—0,10
Пирогаллол	10,0	0,015—0,10
"	9,5	0,015—0,10
п-Фенилендиамин	11,4	0,0062—0,05
Амидол	6,7	0,0062—0,2

В проявителе с п-фенилендиамином концентрация бромида была уменьшена до 0,0042 М.

В качестве буферного раствора при составлении проявителей с pH — 10,0 и 9,5 мы брали раствор соды (0,3 М), нейтрализуя его до требуемого значения pH серной кислотой. Раствор буры (0,05 М) применялся для получения проявителей с pH = 8,6 и 9,0. В п-фенилендиаминных проявителях (pH = 11,4) буферной смесью служил раствор двузамещенного фосфата натрия с едким натром. Система сульфит-бисульфит обеспечивала необходимую буферную емкость амидоловых проявителей.

Для проявления шести пленок размером 12×3 см мы брали 500 мл раствора проявителя. Все опыты проведены при постоянной температуре 20±0,5°. Перемешивание растворов производилось вручную резиновой кистью. В качестве светочувствительного материала нами была взята кинопозитивная пленка. Экспонирование производилось на сенситометре ФСР-4.

Оптические плотности почернения измерялись на денситометре ИФТ-11. В табл. 2—12 приводятся значения величин оптических плотностей

Таблица 2

Зависимость оптической плотности от концентрации глицина  
pH=10,0; lgH=0,4

Концентрация, М	Время проявления в минутах						
	4	8	16	28	40	52	64
0,1000	0,73	1,63	2,32	2,84	2,70	2,56	—
0,0833	0,58	1,41	2,12	2,39	2,30	2,13	—
0,0666	0,32	1,20	1,97	2,34	2,66	2,55	—
0,0500	—	0,83	1,76	2,23	2,60	2,52	—
0,0333	—	0,41	1,34	1,96	2,33	2,24	—
0,0222	—	0,10	0,86	1,65	2,13	2,13	—
0,0148	—	—	0,36	1,11	1,66	1,66	—
0,0062	—	—	—	0,23	0,66	0,66	—

Таблица 3

Зависимость оптической плотности от концентрации гидрохинона  
pH=10,0; lgH=0,1

Концентрация, М	Время проявления в минутах				
	4	8	16	28	40
0,0100	0,47	1,37	2,45	2,80	—
0,0833	—	1,00	2,07	2,55	2,82
0,0666	—	0,83	1,97	2,69	2,83
0,0500	—	0,41	1,48	—	2,55
0,0333	—	—	0,80	1,71	2,06
0,0222	—	—	0,29	1,10	1,75
0,0148	—	—	—	0,46	1,06

Таблица 4

Зависимость оптической плотности от концентрации пирокатехина  
pH=10,0; lgH=0,4

Концентрация, М	Время проявления в минутах						
	4	8	16	28	40	52	64
0,1000	0,37	1,23	2,04	2,41	2,55	2,64	—
0,0833	0,22	1,04	1,90	2,24	2,53	2,66	—
0,0666	0,12	0,78	1,54	2,10	2,41	2,38	—
0,0500	—	0,38	1,32	1,76	2,00	2,09	—
0,0333	—	—	0,83	1,56	1,80	—	—
0,0222	—	—	0,31	1,05	1,46	1,62	1,67
0,0148	—	—	—	0,59	1,04	1,35	1,45
0,0063	—	—	—	—	—	0,28	0,40

Таблица 5

Зависимость оптической плотности от концентрации п-аминофенола  
pH=10,0; lgH=0,4

Концентрация, М	Время проявления в минутах					
	4	8	16	28	40	52
0,0300	0,73	1,04	1,33	1,52	—	—
0,0250	0,53	0,91	1,19	1,41	1,48	1,62
0,0200	0,36	0,92	1,21	1,43	1,50	1,49
0,0150	0,25	0,73	1,08	1,35	1,49	—
0,0100	0,14	0,45	0,92	1,19	1,38	—
0,0075	—	0,31	0,78	1,11	1,22	—
0,0066	—	0,23	0,70	1,00	1,12	1,26
0,0044	—	—	0,35	0,72	0,88	1,03
0,0038	—	—	0,27	0,52	0,69	0,91
0,0018	—	—	—	—	—	0,37



Таблица 6

Зависимость оптической плотности от концентрации  
п-аминофенола  
 $pH=9,0$ ;  $lgH=0,55$

Концентрация, М	Время проявления в минутах				
	8	16	28	40	52
0,0300	0,38	0,90	1,19	1,38	1,51
0,0200	0,35	0,79	1,14	1,33	1,54
0,0150	0,20	0,65	0,99	1,17	1,36
0,0066	—	0,23	0,55	0,76	0,89
0,0044	—	—	0,31	0,53	0,69
0,0018	—	—	—	—	0,15

Таблица 7

Зависимость оптической плотности от концентрации метола  
 $pH=10,0$ ;  $lgH=0,55$

Концентрация, М	Время проявления в минутах				
	2	4	8	16	28
0,05000	1,50	2,07	2,64	—	—
0,02500	1,27	1,81	2,25	2,79	2,91
0,01200	0,92	1,48	1,93	2,38	2,76
0,00600	0,43	0,92	1,60	2,08	2,39
0,00300	0,20	—	—	1,54	1,95
0,00150	—	0,24	0,52	0,96	1,38
0,00075	—	—	0,22	0,53	0,78
0,00037	—	—	—	0,21	0,30

Таблица 8

Зависимость оптической плотности от концентрации метола  
 $pH=8,6$ ;  $lgH=0,4$

Концентрация, М	Время проявления в минутах					
	4	8	16	28	40	52
0,0500	0,34	0,86	1,29	1,57	1,73	—
0,0200	—	0,37	0,85	1,20	1,36	—
0,0100	—	—	0,42	0,76	0,97	1,11
0,0050	—	—	—	0,3	0,67	0,80
0,0025	—	—	—	—	—	0,16

Таблица 9

Зависимость оптической плотности от концентрации  
пирогаллола  
 $pH=10,0$ ;  $lgH=0,1$

Концентрация, М	Время проявления в минутах				
	2	4	8	16	28
0,1000	0,64	1,42	2,04	2,64	2,98
0,0833	0,53	1,35	2,01	2,61	2,82
0,0666	0,37	1,00	1,68	2,30	2,70
0,0500	—	0,63	1,42	2,19	2,59
0,0333	—	0,38	1,06	1,95	2,53
0,0222	—	—	0,55	1,41	2,04
0,0148	—	—	—	0,68	1,60

Таблица 10

Зависимость оптической плотности от концентрации  
пирогаллола  
 $pH=9,5$ ;  $lgH=0,4$

Концентрация, М	Время проявления в минутах				
	4	8	16	28	40
0,1000	1,22	2,36	2,80	2,95	—
0,0833	0,83	1,97	2,73	2,86	—
0,0666	0,46	1,48	2,46	2,76	2,92
0,0500	—	0,91	2,14	2,69	—
0,0330	—	—	1,36	2,08	—
0,0222	—	—	0,77	1,70	2,07
0,0148	—	—	—	0,76	1,35

Таблица 11

Зависимость оптической плотности от концентрации  
п-фенилендиамина  
 $pH=11,40$ ;  $lgH=0,55$

Концентрация, М	Время проявления в минутах				
	4	8	16	28	40
0,0500	0,39	0,95	1,49	1,67	1,78
0,0330	—	0,61	1,20	1,50	1,61
0,0250	—	0,43	1,05	1,40	1,66
0,0222	—	0,33	0,95	1,28	1,40
0,0148	—	0,11	0,47	0,87	1,09
0,0125	—	—	0,39	0,84	1,04
0,0062	—	—	—	0,18	0,25



Таблица 12

Зависимость оптической плотности от концентрации амидола  
 $\text{pH} = 6,65; \lg H = 0,25$

Концентрация, М	Время проявления в минутах					
	1	2	3	4	8	12
0,2000	0,95	1,57	1,87	2,05	2,41	2,54
0,1660	0,93	1,38	1,73	1,98	2,41	2,59
0,1330	0,77	1,27	1,61	1,84	2,32	2,53
0,1000	0,56	1,02	1,45	1,61	2,06	2,45
0,0600	0,44	0,86	1,26	1,49	1,96	2,26
0,0440	0,29	0,70	1,02	1,28	1,78	2,23
0,0296	0,17	0,44	0,79	1,00	1,49	1,86
0,0125	—	0,10	0,35	0,53	1,09	1,40
0,0062	—	—	—	0,23	0,63	0,91

почернения, которые были получены в наших опытах для исследованных проявляющих веществ при изменении их концентраций.

В каждой из этих таблиц даны плотности почернения, отвечающие постоянному значению логарифма экспозиции  $H$ , выраженной в люкс-се-

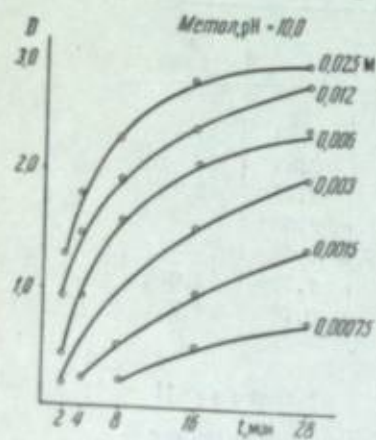


Рис. 1. Изменение плотности в зависимости от времени проявления.  $\lg H = 0,55$ .

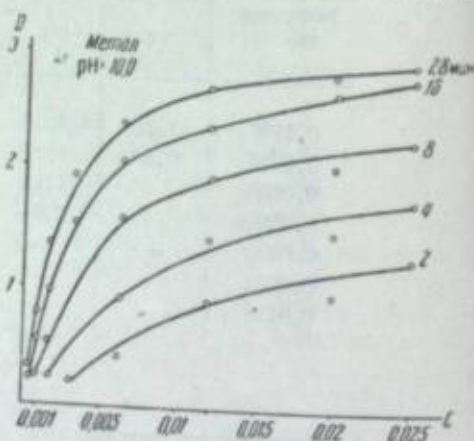


Рис. 2. Изменение плотности, достигаемой за данное время проявления, в зависимости от концентрации метолола. Время проявления 2, 4, 8, 16 и 28 мин.  $\lg H = 0,55$ .

кундах, причем экспозиция выбиралась таким образом, чтобы соответствующая ей плотность лежала на прямолинейном участке характеристической кривой.

Если зависимость величины оптической плотности от времени проявления представить в виде кривых  $D = f(t)$ , то для определенного количества освещения, подействовавшего на пленку, мы получим кривые, подобные тем, которые приведены на рис. 1.

На этом рисунке представлены кривые зависимости оптической плотности почернения от времени проявления в метоловом проявителе с переменной концентрацией проявляющего вещества. Мы видим, что чем боль-

ше концентрация метолола в проявителе, тем круче ход кривой зависимости плотности от времени проявления, и кривые с увеличением концентрации проявляющего вещества смещаются в сторону меньших времен проявления. Если же наши данные представить в виде кривых  $D_t = f(c)$ , где  $D_t$  — значение плотности, которое достигается за данное время, а  $c$  — концентрация проявляющего вещества, то получим кривые, по форме не отличающиеся от кривых  $D = f(t)$ .

На рис. 2 в качестве примера приведены кривые  $D_t = f(c)$ , полученные нами в результате проявления также в метоловом проявителе с  $\text{pH} = 10,0$ .

Как видно, чем больше время проявления, тем круче подъем кривых с увеличением концентрации, и кривые сдвигаются в сторону меньших концентраций.

Окислительно-восстановительный потенциал органических проявителей зависит от  $\text{pH}$  и величины отношения  $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$ , где  $\text{Ox}$  — окисленная форма проявляющего вещества, а  $\text{Red}$  — его восстановленная форма.

При условии большой кислотно-основной буферной емкости проявителя и при достаточной величине концентрации сульфита (поддерживающего концентрацию окисленной формы постоянной), как это имело место в наших опытах, окислительно-восстановительный потенциал проявителя при увеличении в нем лишь концентрации проявляющего вещества должен измениться линейно в зависимости от логарифма концентрации проявляющего вещества, как это следует из уравнения:

$$E = E_n + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

В этом уравнении  $E_n$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал при постоянном значении величины  $\text{pH}$ .

Поэтому представляло интерес посмотреть, как, в свою очередь, будет зависеть от логарифма концентрации проявляющего вещества оптическая плотность, полученная за данное время проявления.

На рис. 3—10 приводятся кривые зависимости плотности почернения от логарифма концентрации проявляющих веществ по данным, представленным в табл. 2—12. Как видно, величина оптической плотности растет пропорционально логарифму концентрации проявляющих веществ. Такая зависимость наблюдается в некотором интервале концентраций для всех исследованных нами веществ. При этом наклон кривых  $D_t = f(\lg c)$  остается почти постоянным при увеличении времени проявления в несколько раз.

Если принять во внимание, что окислительно-восстановительный потенциал проявляющего раствора также линейно изменяется с концентрацией проявляющего вещества, то найденная нами зависимость может служить указанием на то, что в условиях нашего опыта количество серебра, восстановленного к данному моменту времени проявления, пропорционально изменению свободной энергии реакции восстановления бромистого серебра.

Необходимо отметить, что В. А. Вейденбах и Е. А. Карпович [4], исследуя зависимость цветного проявления от концентрации проявляющего вещества, нашли, что наблюдается прямая пропорциональность между величинами относительных концентраций красителя в проявленном слое и логарифмом молярных концентраций проявляющего вещества.

На полученных нами для различных концентраций кривых  $D = f(t)$  в точках, для которых оптическая плотность равна 1 или 0,5, мы графическим путем определяли величину  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$ . Оказалось, что изменение этой величины



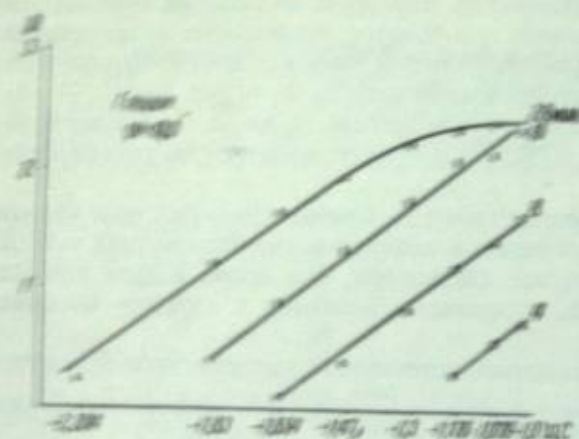


Рис. 3. Зависимость плотности от логарифма концентрации глицина. Время проявления 4, 8, 16 и 28 мин.  $\lg H = 0,4$

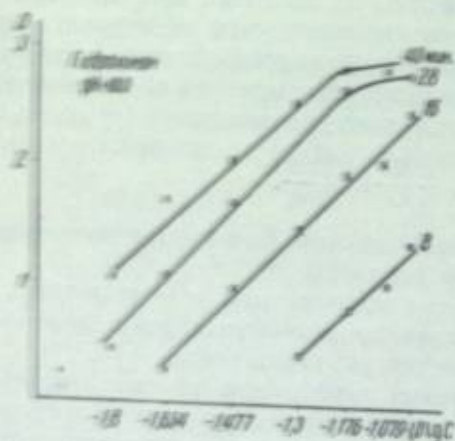


Рис. 4. Зависимость плотности от логарифма концентрации гидрохинона. Время проявления 8, 16, 28 и 40 мин.  $\lg H = 0,1$ .

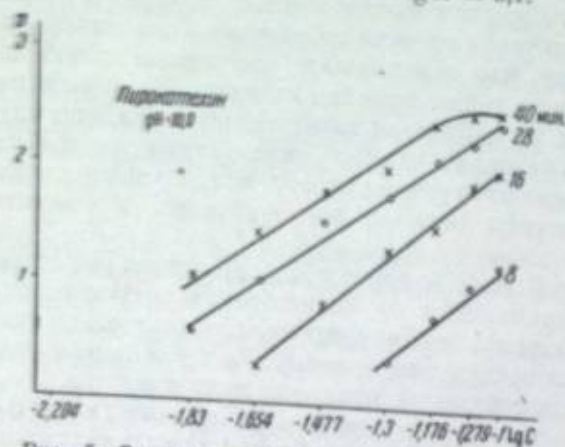


Рис. 5. Зависимость плотности от логарифма концентрации пирокатехина. Время проявления 8, 16, 28 и 40 мин.  $\lg H = 0,4$ .

следует линейному закону при изменении концентрации проявляющего вещества в проантитезе в несколько раз.

На рис. 33 приведены соответствующие данные для глицина, метола, п-бензидиаминили-аминофенола, а на рис. 32 — для проявителей пирогаллолового, пирокатехинового и гидрохинонового.

На этих рисунках наименьшее значение концентрации данного проявляющего вещества принято за единицу. В нашем случае найденное графически значение величины  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  обычно лежало на кривых  $D = f(t)$  в области, где скорость близка к своему максимальному значению.

Поэтому на основании предыдущего можно полагать, что в данном случае максимальная скорость пропорциональна концентрации проявляющего вещества.

Еще более ясно выраженная зависимость между скоростью проявления и концентрацией проявляющего вещества получается из наших опытов, если за скорость проявления брать величину, обратную времени, в течение которого достигается плотность почернения, равная единице. В этом случае для всех исследованных нами веществ хорошо выполняется соотношение

$$\frac{1}{t_{(D=1)}} = k \cdot C \text{ или же}$$

$$t_{(D=1)} \cdot C = k.$$

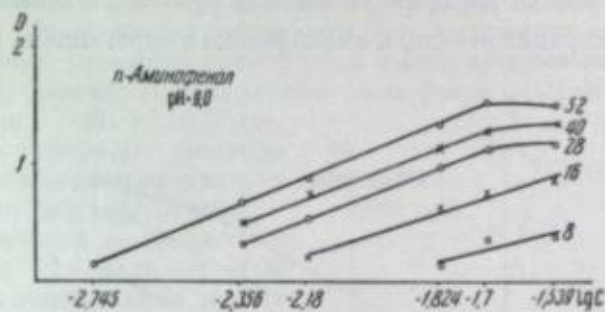


Рис. 6. Зависимость плотности от логарифма концентрации п-аминофенола. Время проявления 8, 16, 28, 40 и 52 мин.  $\lg H = 0,55$ .

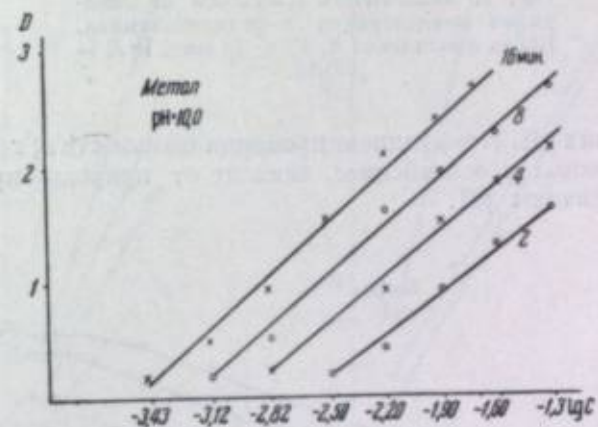


Рис. 7. Зависимость плотности от логарифма концентрации метола. Время проявления 2, 4, 8 и 16 мин.  $\lg H = 0,55$ .

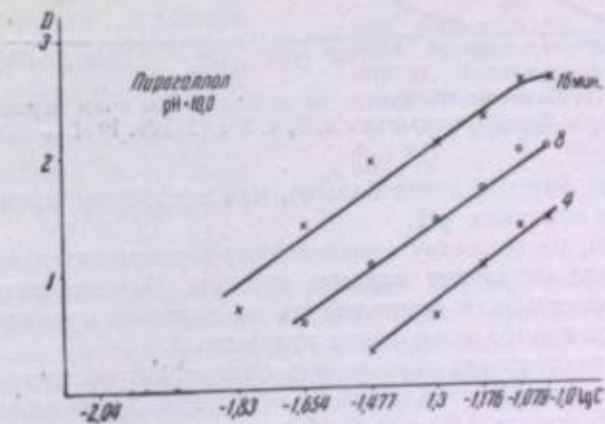


Рис. 8. Зависимость плотности от логарифма концентрации пирогаллола. Время проявления 4, 8 и 16 мин.  $\lg H = 0,1$ .



На рис. 13 в качестве примера мы даем кривые зависимости величины  $\frac{1}{1(D-1)}$  от концентрации метола, *p*-аминофенола и пирогаллола при двух раз-

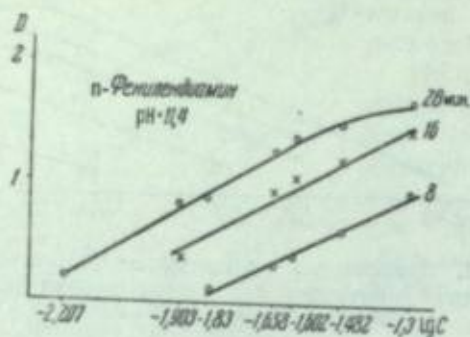


Рис. 9. Зависимость плотности от логарифма концентрации *p*-фенилендиамина. Время проявления 8, 16 и 28 мин.  $\lg H = 0,55$ .

личных значениях pH. Коэффициент пропорциональности *k*, характеризующий наклон кривых и оси абсцисс, зависит от природы проявляющего вещества и величины pH.

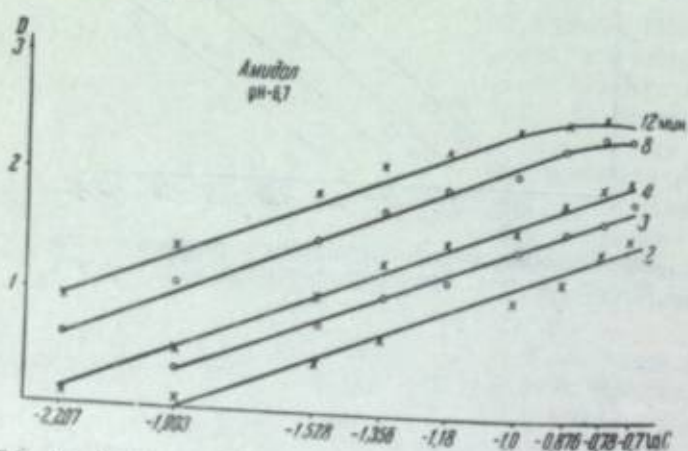


Рис. 10. Зависимость плотности от логарифма концентрации амидола. Время проявления 2, 3, 4, 8 и 12 мин.  $\lg H = 0,25$ .

Как видно из рис. 13, *k* тем больше, чем энергичнее проявляющее вещество и выше величина pH.

Как известно, на величину окислительно-восстановительного потенциала в проявителе оказывает влияние сульфит. Представлялось поэтому интересным выяснить, как будет влиять на скорость проявления изменение концентрации этого компонента проявителя.

Нами была исследована зависимость оптической плотности от концентрации сульфита при проявлении в метоловом проявителе (pH=10,0) с концентрацией метола 0,02 и 0,04 М, а также в метоловом проявителе с концентрацией 0,02 М (pH = 8,6). Концентрация сульфита изменялась в 45 раз, от 0,02 до 0,9 М, при концентрации метола в проявителе в 0,02 М и в 22,5 раза, от 0,04 М до 0,9 М, при концентрации метола 0,04 М.

К проявляющему раствору добавлялся сульфат натрия в таком количестве, чтобы общая концентрация сульфата и сульфита составляла 1М. Этим достигалось равенство ионной силы у всех проявляющих растворов. Концентрация бромидов во всех опытах была равна 0,021 М.

Проявители с pH = 10,0 готовились на буферном растворе карбонат-бикарбонат, а проявители с pH = 8,6 на растворе буры.

При увеличении в проявителе концентрации сульфита от 0,02 до 0,16 М (концентрация метола 0,02 М) и от 0,04 до 0,64 М (концентрация метола 0,04 М)

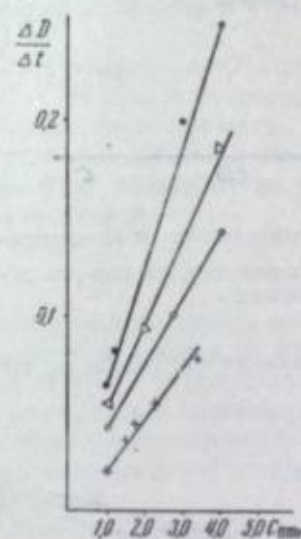


Рис. 11. Зависимость величины  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  от изменения концентрации *p*-фенилендиамина, *p*-аминофенола, метола и глицина. Время в минутах. Концентрация в относительных единицах: —○—○— *p*-фенилендиамин: pH = 11,4, D = 0,5; —×—×— *p*-аминофенол: pH = 10,0, D = 1,0; —△—△— метол: pH = 10,0, D = 1,0; —●—●— глицин: pH = 10,3, D = 1,0.

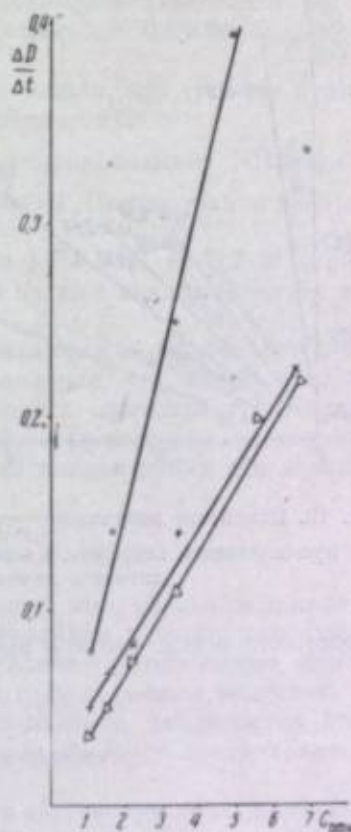


Рис. 12. Зависимость величины  $\frac{\Delta D}{\Delta t}$  от изменения концентрации пирогаллола, пиронатехина и гидрохинона. Концентрация в относительных единицах: —●—●— пирогаллол: pH = 9,5, D = 1,0; —△—△— пиронатехин: pH = 10,0, D = 1,0; —×—×— гидрохинон: pH = 10,0, D = 1,0.

плотность за данное время проявления быстро возрастала, затем, при дальнейшем увеличении концентрации сульфита, наблюдался медленный рост плотности. Кроме того, оказалось, что, как и в случае увеличения в проявителе содержания проявляющего вещества, плотности возрастали пропорционально логарифму концентрации сульфита (рис. 14).

Из рисунка видно, что концентрация сульфита оказывает влияние на скорость проявления в меньшей степени, чем концентрация проявляющего вещества.



Необходимо отметить, что в опытах А. И. Кан-Когана [1] наблюдалось, что при увеличении концентрации сульфита в метоловом проявителе величина плотности проходит через максимум. В наших опытах этого не наблюдалось. Существенное отличие условий опытов А. И. Кан-Когана

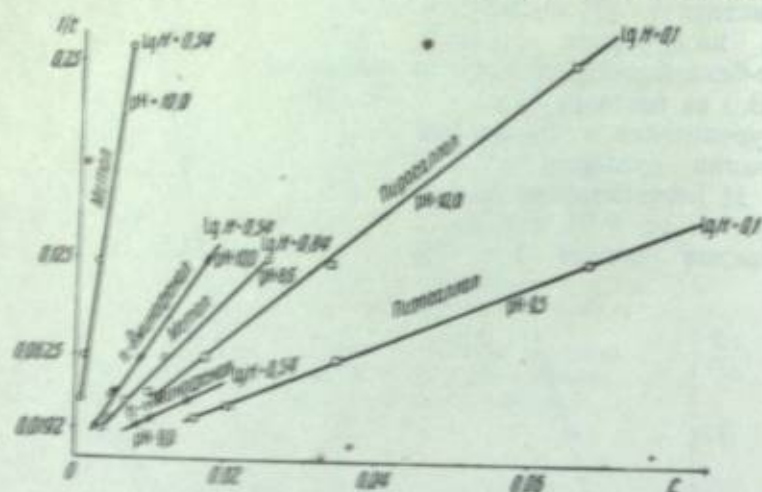


Рис. 13. Изменение величины  $\frac{1}{(D-1)}$  в зависимости от концентрации проявляющего вещества.  $t$  — время в минутах, за которое достигается данная плотность.

от наших состояло в том, что его проявляющие растворы не содержали бромиды.

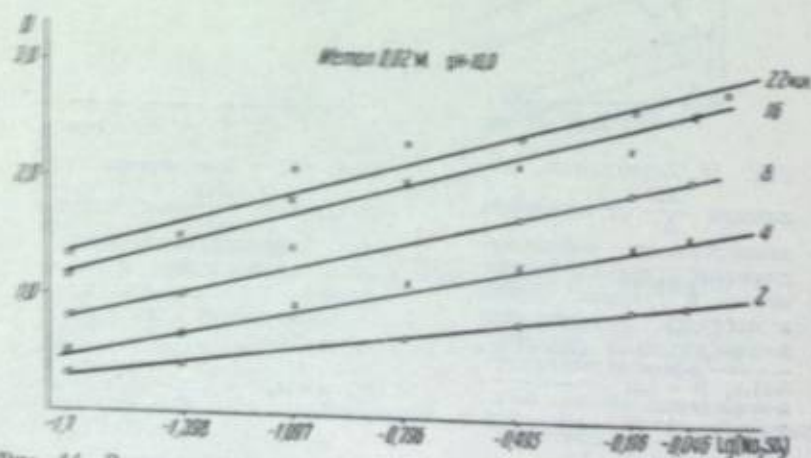


Рис. 14. Зависимость плотности от логарифма концентрации сульфита. Время проявления 2, 4, 8, 16 и 22 мин.  $\lg N = 0,7$ .

Прохождение плотности через максимум при увеличении концентрации сульфита мы наблюдали в гидроксидном проявителе с  $\text{pH} = 9,0$ . Мы объяснили это тем, что в данном случае проявление шло медленно и поэтому могло сказаться растворяющее действие сульфита на бромистое серебро.

Если в качестве проявляющего вещества применить гидросиламин, продукты окисления которого не связываются сульфитом, то можно про-

следить влияние концентрации сульфита, как растворителя галоидного серебра, на скорость проявления.

Джеймс [5], исследуя влияние концентрации сульфита на скорость проявления гидросиламином, нашел, что скорость проявления начинает уменьшаться, когда концентрация сульфита становится равной 0,05 М. В опытах Джеймса проявитель содержал 0,04 М гидросиламина и 0,00067 М бромиды при  $\text{pH} = 10,8$ .

Мы, работая с гидросиламином, нашли, что сульфит практически не оказывает влияния на скорость проявления.

В наших опытах концентрация гидросиламина  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$  была 0,1 М и проявитель содержал 0,1 н. NaOH. Концентрация же бромиды была равна 0,021 М.

Концентрация сульфита изменялась от 0,03 до 0,9 М, причем общая концентрация сульфита и сульфата натрия поддерживалась постоянной, равной 1 М.

Большая концентрация гидросиламина и щелочи обусловила в наших опытах большую скорость проявления, что, вместе с достаточным высоким содержанием бромиды, и явилось причиной того, почему мы не могли наблюдать влияния на скорость проявления растворяющего действия сульфита, несмотря на то, что концентрация его в наших опытах была значительной.

## Выводы

1. Оптическая плотность почернения, получаемая за данное время проявления, если она взята на прямолинейном участке характеристической кривой и отвечает определенному количеству освещения, изменяется линейно с логарифмом концентрации проявляющего вещества.

2. В некотором интервале концентраций наблюдается линейная зависимость максимальной скорости проявления от концентрации проявляющего вещества.

3. Величина, обратная времени, в течение которого достигается определенное значение плотности ( $D = 1$ ), линейно зависит от концентрации проявляющего вещества.

За ряд указаний, высказанных при обсуждении нашей работы, авторы выражают свою благодарность проф. Г. П. Фаерману.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кан-Коган. Фотокинохимпром., 1934, 2, № 3, 35.
2. Т. Н. James. Journ. Phys. Chem., 1940, 44, 42.
3. Т. Н. James. Journ. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1217.
4. В. А. Вейденбах и Е. А. Карпович. ЖФХ, 1951, 25, 903.
5. Т. Н. James. Journ. Phys. Chem., 1943, 47, 597.



И. Б. БЛЮМБЕРГ, Т. А. НОВАЦКАЯ и  
Н. А. ОБОЛЪЯННОВА

### О РОЛИ ДИФфуЗИИ ПРИ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПЛЕНКИ

Вопрос о том, является ли кинетика процессов фотографической обработки светочувствительных слоев химической, смешанной или диффузионной, очень важен в теоретическом и практическом отношениях. Действительно, то или иное разрешение этого вопроса влияет на пути развития техники использования растворов и получения высококачественных изображений, а также определяет отношение к созданию унифицированного гидромеханического режима процессов мокрой обработки пленки. Требования к такому режиму не могут быть предъявлены без четко сформулированной точки зрения на кинетику процессов мокрой обработки светочувствительных слоев.

Литературные данные по этому вопросу неясны и противоречивы. По мнению Хертера [1], диффузия протекает настолько быстрее реакции проявления, что скорость процесса проявления определяется только этой реакцией. Далее Хертер и Дрифилд [1] предложили уравнение кинетики процесса проявления, в котором они исходят из бесконечно большой скорости диффузии по сравнению со скоростью реакции. Поэтому при выводе своего уравнения они не учитывали диффузии.

Шенард и Миз [1] указывали, что хотя диффузия и приводит к существованию некоторого градиента концентрации по глубине эмульсионного слоя, но скорость ее так велика по сравнению со скоростью химических процессов, что она почти не оказывает влияния на скорость проявления. Они выводили уравнение кинетики проявления, введя в него коэффициент диффузии, толщину и поверхность слоя, в котором идет процесс. Однако при этом авторы принимали, что  $x$  — количество эквивалентов восстановленного Ag — очень мало по сравнению с общим количеством серебра в слое и считали его равным нулю. В результате получается уравнение кинетики процесса, аналогичное уравнению Хертера и Дрифилда и, якобы, учитывающее диффузию. На самом же деле, принимая  $x = 0$ , Шенард и Миз исключили диффузию, так как  $x = 0$  физически может означать бесконечно-медленно идущую реакцию (или бесконечно быстро идущую диффузию) или, при соизмеримых скоростях диффузии и реакции, — очень короткое время проявления, за которое реакция не приводит к заметному изменению концентраций веществ в слое, возникновению градиента концентрации и, следовательно, к диффузии.

Нерист [2], полагая, что равновесие в реакционном объеме устанавливается бесконечно быстро по сравнению с диффузией, принимает, что скорость любой гетерогенной реакции определяется только диффузией.

К. В. Чибисов [3], исходя из этого, предложил уравнение скорости проявления, как процесса, идущего по диффузионной кинетике. Включив в постоянную своего уравнения коэффициент диффузии, толщину диффузионного слоя, а также ряд других величин, К. В. Чибисов привел его к виду уравнения Хертера и Дрифилда. К. В. Чибисов указывает на неправомерность включения в постоянную величину средних величин поверхности и массы проявляющихся эмульсионных зерен. Мы добавим, что в нее нельзя включать и толщину диффузионного слоя, зависящую от градиента концентрации и коэффициента диффузии.

Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина [4] экспериментально показали наличие зависимости скорости проявления от величины кислотно-основной буферности проявителя. Этот результат, хотя и косвенно, но неоспоримо доказывает существенное влияние диффузии на скорость проявления.

Несколько позже, Д. А. Франк-Каменецкий [5] предложил теорию проявления, согласно которой скорость процесса определяется диффузией. Он предложил уравнение кинетики процесса проявления, учитывающее скорость диффузии компонентов рабочего раствора и продуктов реакции, толщину и поверхность эмульсии, а также концентрации ионов серебра, окисленного и восстановленного проявляющего вещества.

Д. А. Франк-Каменецкий полагает, что при энергичном перемешивании диффузионный слой жидкости у поверхности эмульсии так тонок, что с ним можно не считаться и что скорость процесса определяется диффузией в эмульсионном слое, однако этот последний так толст, что «в обычных случаях проявления наблюдаемая скорость процесса не имеет никакого отношения к механизму химической реакции и определяется исключительно диффузией реагирующих веществ и продуктов в реакции...».

Х. С. Багдасарьян [6] предложил уравнение кинетики химической стадии процесса проявления. Он указывает на то, что «осложнения, связанные с диффузией, делают мало пригодными для теоретического анализа данные по кинетике проявления, полученные на обычных фотоматериалах при больших скоростях проявления». Х. С. Багдасарьян указывает, что, по видимому, состав проявителя в слое сильно отличен от состава проявителя в растворе.

Это положение получило косвенное подтверждение в работе С. Г. Богданова и Н. В. Поляковой [7], исчерпывающе исследовавших роль кислотно-основной буферности проявляющего раствора в процессе проявления. Они подтвердили наблюдаемую Г. П. Фаерманом и Н. Н. Шишкиной зависимость скорости проявления от величины кислотно-основной буферности и объяснили ее медленностью диффузии щелочи. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова показали, что «выравнивающее» действие так называемых «мелкозернистых проявителей», описанное Штенгером и Муттером [8], обусловлено их малой буферной емкостью. Тем самым было доказано, что проявление самыми «медленными» проявителями идет по диффузионной или по смешанной кинетике.

Однако вопрос о характере кинетики проявления в фотографической литературе так и не получил однозначного решения, несмотря на то, что проведенные в последние годы исследования кинетики гетерогенных реакций [2, 9] показали, что большинство из них идет по диффузионной кинетике. Исключение составляют некоторые газовые реакции и очень медленные реакции в жидкой среде. В этой последней коэффициенты диффузии так малы, что диффузионный слой самой небольшой толщины делает



И. Б. БЛЮМБЕРГ, Т. А. НОВАЦКАЯ и  
Н. А. ОБОЛЪЯННОВА

### О РОЛИ ДИФфуЗИИ ПРИ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПЛЕНКИ

Вопрос о том, является ли кинетика процессов фотографической обработки светочувствительных слоев химической, смешанной или диффузионной, очень важен в теоретическом и практическом отношениях. Действительно, то или иное разрешение этого вопроса влияет на пути развития техники использования растворов и получения высококачественных изображений, а также определяет отношение к созданию унифицированного гидромеханического режима процессов мокрой обработки пленки. Требования к такому режиму не могут быть предъявлены без четко сформулированной точки зрения на кинетику процессов мокрой обработки светочувствительных слоев.

Литературные данные по этому вопросу неясны и противоречивы. По мнению Хертера [1], диффузия протекает настолько быстрее реакции проявления, что скорость процесса проявления определяется только этой реакцией. Далее Хертер и Дрифилд [1] предложили уравнение кинетики процесса проявления, в котором они исходят из бесконечно большой скорости диффузии по сравнению со скоростью реакции. Поэтому при выводе своего уравнения они не учитывали диффузии.

Шепард и Миз [1] указывали, что хотя диффузия и приводит к существованию некоторого градиента концентрации по глубине эмульсионного слоя, но скорость ее так велика по сравнению со скоростью проявления, что она почти не оказывает влияния на скорость проявления. Они выводили уравнение кинетики проявления, введя в него коэффициент диффузии, толщину и поверхность слоя, в котором идет процесс. Однако при этом авторы принимали, что  $x$  — количество эквивалентов восстановленного Ag — очень мало по сравнению с общим количеством серебра в слое и считали его равным нулю. В результате получается уравнение кинетики процесса, аналогичное уравнению Хертера и Дрифилда и, якобы, учитывающее диффузию. На самом же деле, принимая  $x = 0$ , Шепард и Миз исключили диффузию, так как  $x = 0$  физически может означать бесконечно-медленно идущую реакцию (или бесконечно быстро идущую диффузию) или, при соизмеримых скоростях диффузии и реакции, — очень короткое время проявления, за которое реакция не приводит к заметному изменению концентраций веществ в слое, возникновению градиента концентрации и, следовательно, к диффузии.

Нерист [2], полагая, что равновесие в реакционном объеме устанавливается бесконечно быстро по сравнению с диффузией, принимает, что скорость любой гетерогенной реакции определяется только диффузией.

К. В. Чибисов [3], исходя из этого, предложил уравнение скорости проявления, как процесса, идущего по диффузионной кинетике. Включив в постоянную своего уравнения коэффициент диффузии, толщину диффузионного слоя, а также ряд других величин, К. В. Чибисов привел его к виду уравнения Хертера и Дрифилда. К. В. Чибисов указывает на неправомерность включения в постоянную величину средних величин поверхности и массы проявляющихся эмульсионных зерен. Мы добавим, что в нее нельзя включать и толщину диффузионного слоя, зависящую от градиента концентрации и коэффициента диффузии.

Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина [4] экспериментально показали наличие зависимости скорости проявления от величины кислотно-основной буферности проявителя. Этот результат, хотя и косвенно, но неоспоримо доказывает существенное влияние диффузии на скорость проявления.

Несколько позже, Д. А. Франк-Каменецкий [5] предложил теорию проявления, согласно которой скорость процесса определяется диффузией. Он предложил уравнение кинетики процесса проявления, учитывающее скорость диффузии компонентов рабочего раствора и продуктов реакции, толщину и поверхность эмульсии, а также концентрации ионов серебра, окисленного и восстановленного проявляющего вещества.

Д. А. Франк-Каменецкий полагает, что при энергичном перемешивании диффузионный слой жидкости у поверхности эмульсии так тонок, что с ним можно не считаться и что скорость процесса определяется диффузией в эмульсионном слое, однако этот последний так толст, что «в обычных случаях проявления наблюдаемая скорость процесса не имеет никакого отношения к механизму химической реакции и определяется исключительно диффузией реагирующих веществ и продуктов в реакции...».

Х. С. Багдасарьян [6] предложил уравнение кинетики химической стадии процесса проявления. Он указывает на то, что «осложнения, связанные с диффузией, делают мало пригодными для теоретического анализа данные по кинетике проявления, полученные на обычных фотоматериалах при больших скоростях проявления». Х. С. Багдасарьян указывает, что, по видимому, состав проявителя в слое сильно отличен от состава проявителя в растворе.

Это положение получило косвенное подтверждение в работе С. Г. Богданова и Н. В. Поляковой [7], исчерпывающе исследовавших роль кислотно-основной буферности проявляющего раствора в процессе проявления. Они подтвердили наблюдаемую Г. П. Фаерманом и Н. Н. Шишкиной зависимость скорости проявления от величины кислотно-основной буферности и объяснили ее медленностью диффузии щелочи. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова показали, что «выравнивающее» действие так называемых «мелкозернистых проявителей», описанное Штенгером и Муттером [8], обусловлено их малой буферной емкостью. Тем самым было доказано, что проявление самими «медленными» проявителями идет по диффузионной или по смешанной кинетике.

Однако вопрос о характере кинетики проявления в фотографической литературе так и не получил однозначного решения, несмотря на то, что проведенные в последние годы исследования кинетики гетерогенных реакций [2, 9] показали, что большинство из них идет по диффузионной кинетике. Исключение составляют некоторые газовые реакции и очень медленные реакции в жидкой среде. В этой последней коэффициенты диффузии так малы, что диффузионный слой самой небольшой толщины делает



самой медленной стадией процесса стадию транспортирования вещества к реакционной поверхности и продуктов реакции от нее. В литературе имеется очень мало данных о толщинах диффузионного слоя, и эти данные очень противоречивы, что обусловлено различным содержанием, вкладываемым различными авторами в это понятие.

Праудтль, Нерст и Лэнгмуор [9] считают диффузионным слоем слой жидкости, прилегающий к границе раздела фаз, в котором перенос вещества осуществляется только диффузией. Д. А. Франк-Каменецкий [9] называет диффузионным слоем слой жидкости, прилегающий к реакционной поверхности, в котором диффузионный перенос вещества преобладает над конвективным. В. Левич [2] называет им слой, в котором еще заметен перенос молекулярной диффузией. Литературные данные о толщине диффузионного слоя приведены в табл. 1.

Таблица 1

Автор	Поверхность раздела	Толщина диффузионного слоя, $\mu$	Условия наблюдения, значения; $\delta$	Примечание
Праудтль [9] . . .	—	1—100	—	Теоретические данные
Левич [2] . . . .	—	0,4—10	—	То же
Бруннер [10] . . .	Магnezия — слабая органич. кислота	30	При энергичном перемешивании	Экспериментальные данные
Новацкая . . . . .	Вода — желатива	около 200	Без перемешивания	Косвенные экспериментальные данные
» . . . . .	» »	около 50	—	
Самарцев [11] . .	Медь — раствор	150	2*	
» . . . . .	» »	100	4*	
» . . . . .	» »	50	9*	Экспериментальные данные

\* Значения  $\delta$  вычислены нами по данным А. Г. Самарцева. Правомерность вычисления сомнительна, так как сечение трубки было равно 0,69 см<sup>2</sup> и капиллярные силы сказывались заметно.

Однако при проявлении, так же как и при любом мокром процессе обработки пленки, в диффузионный слой приходится включать всю толщину набухшего эмульсионного слоя, через который перенос вещества осуществляется исключительно молекулярной диффузией (конвективный перенос тут исключен совершенно). Кроме того, коэффициент диффузии в желатиновом студне для веществ с малыми молекулами меньше, чем в воде по нашим измерениям в 15—20 раз. Для веществ с большими молекулами отношение гораздо больше. Так, в желатине вещества с молекулярным весом, близким к 500, являются практически недиффундирующими (недиффундирующие компоненты многослойной цветной пленки), хотя в бензоле даже полистирол с молекулярным весом, близким к 700 000, диффундирует с заметной скоростью [13]. Если большинство гетерогенных реакций (например, реакция растворения кристаллов в воде) идут по диффузионной кинетике при меньших толщинах диффузионного слоя, при гораздо

большем конвективном переносе в этом слое и при больших значениях коэффициента диффузии, то трудно предположить, что гетерогенные реакции в фотографии идут по химической кинетике. О том, что химические процессы при обработке фотографических материалов идут по диффузионной кинетике, говорят многочисленные факты, известные всем, и только их игнорирование или забвение оставляло место сомнениям. Мы перечислим некоторые из них.

1. Перемешивание раствора ускоряет проявление и фиксирование в 4—5 раз, а промывание — еще сильнее. Существенное влияние перемешивания, уменьшающего толщину диффузионной части пограничного слоя и увеличивающего диффузионный перенос вещества, является доказательством того, что процесс идет по диффузионной кинетике.

2. Диффузия продуктов реакции и компонентов рабочего раствора в слое параллельно подложке обуславливает собой нежелательные местные изменения скорости процесса, результаты которых известны под названиями эффектов Костинского, Эбергарда, влияния смежных мест, линий Маки и др. Эти явления возможны только при диффузионной кинетике процесса проявления.

3. Диффузия продуктов реакции и компонентов рабочего раствора в движущейся жидкости около поверхности киноплёнки обуславливает собой местные изменения скорости процесса проявления, результаты которых известны под названиями эффектов направленного проявления, перфорации и др. Эти явления возможны только при наличии ясно выраженной диффузионной кинетики процесса.

4. Медленно идущая диффузия продуктов реакции и компонентов проявителя перпендикулярно к подложке определяет собой влияние на течение процесса кислотно-основной и сульфитной буферности, которые обуславливают собой характер процесса, приводят к выравнивающему, инфекционному и автокаталитическому проявлению. Это явление возможно только при наличии ясно выраженной диффузионной кинетики процесса.

5. Медленно идущая диффузия продуктов реакции из слоя приводит к автокаталитическим реакциям окисления серебра (пропорциональное и суперпропорциональное ослабление). Автокаталитические реакции очень слабо выражены, если процесс идет по химической кинетике, так как в последнем случае концентрация катализатора у реакционной поверхности очень мала.

Все эти особенности течения процессов мокрой обработки фотографических слоев являются неоспоримыми доказательствами диффузионного характера кинетики процесса. Однако есть и такая особенность процесса, которая не позволяет считать его кинетику чисто диффузионной.

Действительно, процессы, идущие по диффузионной кинетике и основанные на различных реакциях, обычно характеризуются относительно малым различием в скоростях, так как их скорости определяются не константами скоростей реакций (очень различными), а значениями коэффициентов диффузии (гораздо более близкими). В большой мере это наблюдается и в нашем случае, где очень различные процессы (проявление, фиксирование, отбеливание, промывание и др.) требуют для своего проведения почти одного и того же времени (3—5 мин. для черно-белой позитивной пленки, 6—10 мин. для негативной и т. д.). Однако диапазон скоростей проявления в зависимости от состава проявителя очень широк. В большой степени это обстоятельство определяется буферностью проявителей — кислотно-основной, сульфитной, восстановительной и бромидной; однако несомненно, что существенную роль здесь играет и скорость реакции восстановления галогенного серебра.



Вышеизложенное позволяет считать, что процессы мокрой обработки фотографических слоев идут по смешанной кинетике, более близкой к диффузионной, чем к химической. Кинетика этих процессов удаляется от диффузионной и приближается к химической по мере замедления химической стадии процесса. Чисто диффузионная кинетика имеет место при обработке толстых эмульсионных слоев.

Заметное влияние химической стадии процесса на его скорость при обработке фотографических слоев обусловлено тем, что в большинстве случаев эти процессы идут при очень высоких значениях градиентов концентрации. Если принять, что концентрации у подложки и в растворе относятся, как 2 : 1 (примерно такое соотношение имеет место в течение первой половины времени проявления), то градиенты концентрации  $\frac{dc}{dx}$  в молях на сантиметр будут иметь нижеследующие значения (табл. 2).

Таблица 2

Вещество	Пленка	$\frac{dc}{dx}$	Мол. вес
Тиосульфат	Позитивная . . . . .	9—12	248
	Негативная . . . . .	6—8	
Метол	Позитивная . . . . .	0,07—0,12	344
	Негативная . . . . .	0,08—0,14	
Гидрохинон	Позитивная . . . . .	0,5—1,0	110
Цветное проявляющее вещество	» . . . . .	0,06—0,08	238

Следовательно, есть основание утверждать, что процессы мокрой фотографической обработки идут по кинетике, близкой к диффузионной. Уравнения же кинетики этих процессов (проявления и фиксирования) были выведены, как уравнения процессов, идущих по химической кинетике. И, тем не менее, эти уравнения удовлетворительно подтверждаются опытом.

Объяснение этого, по видимому, лежит в следующем. Почти все уравнения скорости проявления выведены, исходя из предположения, что проявление есть реакция первого порядка, идущая на поверхности твердой фазы, количество которой ограничено. Уравнение необратимой реакции первого порядка  $\frac{dQ}{dt} = -kc$  при  $c = \text{const}$  есть уравнение прямой и, следовательно, при наличии достаточно большого количества вещества и диффузии, протекающей бесконечно быстро (так, что концентрации в реакционном объеме не меняются во времени), кинетика реакции выражается прямой линией. Этот крайний случай характерен для вполне химической кинетики процесса (скорость процесса определяется только скоростью химической реакции).

Другой случай химической кинетики характеризуется также бесконечно быстро идущей диффузией, но, в отличие от первого, ограниченным количеством реагирующего вещества. В этом случае, по мере хода реакции, концентрация вещества падает и скорость реакции уменьшается. Возникающая зависимость  $c = f(t)$  приводит к известному уравнению скорости реакции  $v = c \cdot e^{-kt}$ . Этот случай характерен для всех уравнений скорости проявления.

Другой крайний случай, в котором количество вещества в реакторе достаточно велико, но диффузия идет очень медленно и концентрация вещества в реакционном объеме изменяется, характерен для вполне диффузионной кинетики (скорость процесса определяется концентрацией вещества, в свою очередь определяемой только диффузией). Характерной особенностью такой кинетики является то обстоятельство, что концентрация, как и в предыдущем случае, является функцией времени. Скорость такого процесса может быть вычислена, исходя из функции Крампа. Заметим, что причина изменения концентрации вещества в реакционном объеме (медленно идущая диффузия или ограниченное количество вещества) не играет роли и при сходных законах изменения концентрации вещества кинетика диффузионного процесса и процесса, идущего при ограниченном количестве вещества, выражается одним уравнением.

Мы построили зависимости  $c = f(t)$  для обоих случаев и они оказались аналогичными (рис. 1). Следовательно, можно считать, что скорости процесса, идущего по диффузионной кинетике, и процесса, идущего по химической кинетике, но с ограниченным количеством вещества, описываются одним и тем же законом.

Третий случай, промежуточный, характеризует смешанную кинетику (скорость процесса определяется скоростью химической реакции и скоростью диффузии). Скорость подобного процесса может быть выражена уравнением, полученным путем совместного решения уравнений скорости реакции и диффузии. Для процесса проявления такое уравнение было найдено И. Б. Блюмбергом и Т. А. Новацкой.

Таким образом, уравнения кинетики проявления, выведенные в предположении бесконечно быстро идущей диффузии растворимых веществ, принимающих участие в реакции, и ее продуктов, и ограниченного количества реагирующего вещества являются одновременно и уравнениями процесса, идущего по диффузионной кинетике. То обстоятельство, что при проявлении в реакционном объеме изменяется концентрация не одного вещества (как это предполагалось при выводе уравнений), а всех, учитывается значениями эмпирически подобранных коэффициентов. Этим и объясняется, что уравнение Нитца одинаково хорошо отражает нормальный процесс проявления и проявление, идущее в отсутствие диффузии из раствора в слой и обратно.

Следовательно, мы исходим из того, что процессы, протекающие в слое при его обработке, идут по кинетике, близкой к диффузионной. При таких обстоятельствах полное отсутствие данных о скоростях диффузии ионов и молекул в эмульсионном слое нетерпимо и с точки зрения ученого, и с точки зрения технолога. Мы были вынуждены заняться этим вопросом в связи с необходимостью технологического проектирования устройств, разрушающих пограничный слой жидкости у эмульсии, а также в связи с необходимостью выяснить, в какой мере до-

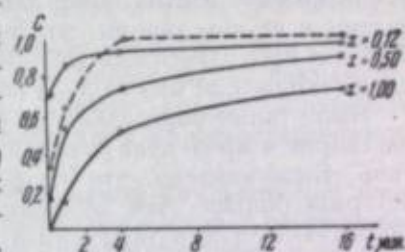


Рис. 1. Сравнение закона изменения концентрации диффундирующего вещества во времени на различных расстояниях ( $x$ ) от поверхности раздела раствор — растворитель и закона изменения концентрации вещества, накапливающегося в результате мономолекулярной реакции:

— диффузия. Значения с вычислены из уравнения Фика;  
 - - - - - реакция. Значения с вычислены из уравнения мономолекулярной реакции.



пустимо игнорирование диффузии при выполнении технологических расчетов.

Мы определили значения коэффициентов диффузии ряда компонентов рабочих растворов и продуктов реакции из раствора в желатиновый студень. Полученные значения верны и для очень мелкозернистой, бедной серебром эмульсии, но должны быть уменьшены приблизительно вдвое для обычных позитивных эмульсий. Они примерно в 12—14 раз меньше значений коэффициентов диффузии в воде. Абсолютные скорости движения частиц в студне таковы, что набухший слой позитивной пленки (около 0,04 мм) проходит ими за 5—8 сек., а диффузионная часть пограничного слоя (около 0,20 мм) за 3—4 сек.

Были также определены коэффициенты диффузии компонентов рабочих растворов и продуктов реакции в желатиновом студне и из студня в раствор. Было найдено, что коэффициенты диффузии внутри студня в 2,0—2,5 раза больше, чем коэффициенты диффузии из раствора в студень. Большую скорость диффузии в студне можно объяснить меньшей гидратацией частиц в нем и, следовательно, их меньшими размерами, а также тем, что частицам не приходится пересекать границу гель — раствор, у которой состояние геля отлично от его состояния в глубине. Коэффициенты диффузии из студня в раствор, по нашим данным, такие же, как и при диффузии из раствора в студень.

Полученные данные позволяют сделать некоторые практические выводы, касающиеся рационального ведения процесса химико-фотографической обработки пленки и его аппаратного оформления.

Как уже упоминалось, диффузионные процессы определяют многое в обработке фотографических слоев. Кратко рассмотрим особенности процесса, определяемые диффузией.

1. Как уже упоминалось, мы вывели уравнение скорости проявления, годное для расчетов процесса, идущего по смешанной кинетике.

При его выводе мы исходили из того, что при градиентах концентраций, возникающих в слое и определяющих скорость микродиффузии (по К. В. Чибисову — диффузия в промежутках между зернами), скорость этой последней очень велика (время прохождения частицами диффузионного пути — порядка 0,01 сек.). Было найдено эмпирическое уравнение, выражающее кинетику процесса при отсутствии диффузии из раствора в слой и обратно.

Оказалось, что для этой цели подходит уравнение Нитца с подобранным значением коэффициента. Найденное уравнение выражает кинетику процесса при наличии микродиффузии, хотя и несколько заторможенной, и почти при отсутствии макродиффузии (она заторможена очень сильно). Совместное решение полученного уравнения с уравнением кинетики диффузии (в исходных условиях микродиффузия в расчет не принималась) дало уравнение, позволяющее рассчитать концентрацию вещества в данной точке слоя в определенный момент времени. Его использование показало, что в процессе проявления состав проявителя в данной точке слоя является функцией экспозиции, времени, прошедшего с момента начала проявления, и расстояния от поверхности.

Различия в составе проявителя, проявляющего различные участки слоя, очень велики и исчисляются десятками, а иногда и сотнями процентов. Сильно отличается также состав раствора в рабочем баке от его состава в эмульсии.

Следовательно, участки слоя, получившие различные экспозиции, проявляются проявителем различного состава. Чем большую экспозицию получил слой, тем более истощенным проявителем он проявляется.

Таким образом, эффект «выравнивающего проявления» имеет место не только в проявителях с низкой кислотно-основной буферностью, но и во всех практически применяемых. Отсюда следует, что характеристическая кривая не может рассматриваться как функция оптической плотности от логарифма экспозиции, но выражает функцию плотности от ряда переменных, в число которых входят логарифм экспозиции, толщина эмульсионного слоя, скорость диффузии в нем, толщина пограничного слоя, зависящая от перемешивания, и значения  $\frac{\Delta D}{\Delta c}$  компонентов проявителя и продуктов реакции. При очень точно выдерживаемом постоянстве условий проявления от случая к случаю их можно не принимать во внимание<sup>1</sup>, считая их постоянной величиной; однако крайне опасно основывать ответственные измерения яркостей или экспозиций на фотографическом эффекте.

Зависимость состава проявителя в проявляемом эмульсионном слое от экспозиции, подобно рассеянию света при съемке, делает распределение яркостей в репродукции отличным от их распределения в объекте съемки.

Единственным способом ведения «точного проявления», т. е. проявления, при котором единственным аргументом является  $\lg H$ , можно считать медленное проявление в течение очень длительного времени (часы), обусловленное медленностью протекания химической стадии процесса. В таких условиях процесс идет по химической кинетике и диффузионные изменения состава проявителя в слое почти не играют роли. Этот же способ уместен во всех случаях, когда необходимо полностью избежать следов неравномерного проявления (эффекты влияния смежных мест, направления и др.).

2. Медленная диффузия компонентов рабочих растворов и продуктов реакции обуславливает в ряде случаев характер течения процесса. Сюда относятся: инфекционное проявление, вызываемое медленной диффузией селенина, выравнивающее проявление, обусловленное медленной диффузией щелочи, пропорциональное и суперпропорциональное ослабление, обусловленные медленной диффузией растворимых серебряных солей, и др.

3. Неодинаковость скоростей диффузии различных веществ в слой и из него приводит к возникновению фотографических, технологических и механических дефектов. К ним относятся например: синяя вуаль безбромидного допроявления, обусловленная различием в скоростях диффузии бромидов и цветного проявляющего вещества из слоя; низкое качество последней промывки слоев, обусловленное различными скоростями диффузии тиосульфата и серебряно-тиосульфатных комплексов из слоя; пузыри, возникающие при последнем промывании фотоматериалов и обусловленные различными скоростями диффузии солей из слоя и воды в слой. Приведенные примеры не исчерпывают многообразия возникающих дефектов.

4. Медленная диффузия продуктов реакции и компонентов рабочих растворов параллельно и перпендикулярно подложке приводит к многочисленным дефектам, объединяемым под названиями «эффект влияния смежных мест» и «эффект направления».

5. Местное ускорение диффузии, обусловленное местным частичным разрушением пограничного слоя, приводит к «эффекту перфорации» и «дыханию плотности».

<sup>1</sup> При этом характеристическая кривая является калибровочной кривой.



6. Непостоянство толщины пограничного слоя, связанное с непостоянством гидромеханического режима рабочего раствора, приводит к непостоянной скорости течения процесса.

Из изложенного следует, что гидромеханический режим проведения мокрых процессов обработки фотослоев должен играть весьма важную роль, определяя собой скорость процесса, наличие или отсутствие дефектов, связанных с неоднородностью состава рабочего раствора в пограничном слое (эффект направленного проявления) и неодинаковой его толщиной (эффект перфорации, дыхание), а также в заметной степени влияя на характер процесса (проявление автокаталитическое или выравнивающее, суперпропорциональное ослабление и т. д.). Несмотря на это, данному вопросу посвящено всего несколько работ, опубликованных в последние годы.

Вопрос о ликвидации дефектов проявления, обусловленных гидромеханическими явлениями, до самого последнего времени не связывался с пограничным слоем и необходимостью его разрушения. Исследования, а также промышленная практика связывали возникновение дефектов с недостаточностью перемешивания раствора в баке. Об этом говорят исследования ряда авторов, а также характер использовавшейся (и, отчасти, используемой сейчас) промышленной аппаратуры (проявочные машины типа Гейер и др.).

Следует отметить по крайней мере две важные особенности вопроса о гидромеханическом режиме в баках машины. Первая заключается в том, что скорость процесса быстро возрастает в интервале значений  $R_c$  от 0 до  $R_{c\text{кр}}$  и гораздо медленней за пределами этого интервала. Поэтому, при  $R_c < R_{c\text{кр}}$  к постоянству гидромеханического режима следует предъявлять гораздо более высокие требования, чем при  $R_c > R_{c\text{кр}}$ . С этой точки зрения выгодно работать при  $R_c > R_{c\text{кр}}$ , причем турбулентия раствора во всем объеме (общая турбулентия) приводит к гораздо большему ускорению процесса, чем периодическое разрушение пограничного слоя струями (местная турбулентия).

Вторая особенность состоит в том, что если задачей турбулентии является не ускорение процесса, а борьба с неравномерным проявлением, то общая турбулентия, приводя к существенному ослаблению следов неравномерного проявления, неспособна ликвидировать их совершенно (разрушение пограничного слоя происходит тем более полно, чем больше  $R_c$ ), что с успехом достигается разрушением пограничного слоя струями.

Такое различие в эффективности общей и местной турбулентии связано с особенностями той и другой.

Общая турбулентия, т. е. турбулентное движение всей жидкости в реакторе, приводит к разрушению большей части пограничного слоя на всей поверхности раздела эмульсия — жидкость. Это сопровождается значительным уменьшением диффузионного сопротивления во всех точках поверхности раздела (рис. 2), а следовательно, и заметным увеличением скорости процесса (разрушение пограничного слоя происходит тем более полно, чем больше  $R_c$ ). Однако наиболее близкие к поверхности эмульсии участки пограничного слоя не разрушаются даже при  $R_c = 30\ 000$ . Скольжение этих слоев относительно эмульсии приводит к возникновению слабого эффекта направленного проявления.

Местная турбулентия, т. е. разрушение пограничного слоя струями в отдельных точках поверхности, характеризуется тем, что в момент удара разрушение пограничного слоя происходит гораздо более полно, чем при общей турбулентии. Однако в последующие

моменты времени пограничный слой быстро утолщается (рис. 3). Следовательно, в момент удара струи концентрации у поверхности равны концентрациям во всем объеме жидкости.

В последующие моменты времени концентрации в возникшем и утолщающемся пограничном слое все более удаляются от концентрации в баке, пока удар другой струи снова их не сравняет. Промежуток времени между последовательными ударами  $p$  (период турбулентии) должен выбираться так, чтобы разность концентраций растворов (в пограничном слое около

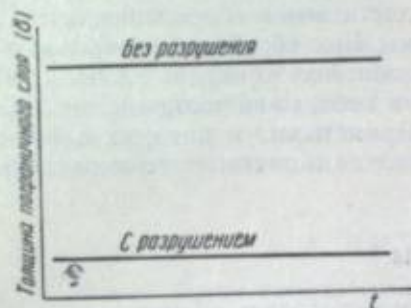


Рис. 2. Разрушение пограничного слоя жидкости при турбулентном движении всей жидкости в реакторе (общая турбулентия).

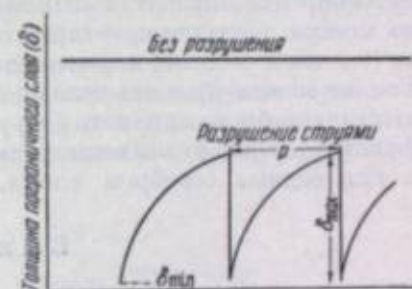


Рис. 3. Разрушение пограничного слоя жидкости струями (местная турбулентия).

эмульсии и в объеме бака) не стала фотографически ощутимой. Таким образом, период турбулентии зависит от скорости течения процесса, от максимальной толщины пограничного слоя и от зависимости скорости процесса от изменения состава рабочего раствора  $\frac{\Delta D}{\Delta c}$ .

При очень малом периоде местная турбулентия может оказаться более эффективной, чем общая, и в отношении увеличения скорости процесса. Однако, так как местная турбулентия обычно используется только в течение примерно  $1/2$  продолжительности процесса, а период ее довольно велик (3—8 сек.), то ускорение процесса, достигаемое при ее использовании, меньше ускорения, достигаемого общей турбулентией.

Ускорение процесса, достигаемое турбулентией, в большой степени зависит от соотношения диффузионных сопротивлений (диффузионное сопротивление =  $\frac{\text{диффузионный путь}}{\text{коэффициент диффузии}}$ ) эмульсионного и пограничного слоев. Общее диффузионное сопротивление равно их сумме. Если диффузионное сопротивление пограничного слоя составляет заметную часть общего сопротивления, то разрушение пограничного слоя приводит к существенному ускорению процесса.

Если же диффузионное сопротивление пограничного слоя очень мало по сравнению с диффузионным сопротивлением эмульсии, то разрушение пограничного слоя почти не отражается на скорости процесса. В связи с этим крайне важно знать толщины набухших эмульсионных слоев, значение коэффициентов диффузии в эмульсии и растворе и толщины диффузионных частей пограничных слоев. Первые две величины нам известны. О третьей же наши сведения крайне ограничены (см. табл. 1).

Из данных, полученных нами, следует, что уменьшение диффузионного сопротивления вдвое приводит к увеличению скорости процесса в 4—5 раз. Примерно во столько же раз может быть ускорено проявление



и фиксирование позитивной пленки интенсивным перемешиванием. Таким образом, для позитивной пленки диффузионные сопротивления эмульсии и пограничного слоя приблизительно равны, откуда следует, что толщина пограничного слоя без перемешивания в 5—7 раз больше толщины эмульсионного слоя (так как коэффициенты диффузии в этих слоях находятся в обратном соотношении), т. е. составляет 0,20—0,28 мм. У негативных и цветных многослойных пленок толщина набухшего слоя близка к 0,1 мм и диффузионное сопротивление его в 2,5—3,0 раза больше диффузионного сопротивления пограничного слоя. Поэтому ускорение обработки этих слоев, достигаемое перемешиванием, гораздо меньше, чем для позитивных пленок. При обработке очень толстых слоев (0,2 мм и больше) перемешивание почти не ускоряет процесса [13].

Так же может обстоять дело со слоями небольшой толщины, но очень богатыми серебром или очень крупнозернистыми, в которых значения коэффициентов диффузии веществ значительно меньше, чем в мелкозернистых или бедных серебром слоях.

### Выводы

На основании изложенного можно сформулировать общие выводы, касающиеся вопроса о гидромеханическом режиме в машинах для химико-фотографической обработки пленки.

1. Процессы мокрой фотографической обработки пленки идут по смешанной кинетике, более близкой к диффузионной, чем к химической, несмотря на то, что диффузионные сопротивления при обработке фотослоев очень велики. Это обусловлено очень высокими градиентами концентраций диффундирующих веществ.

2. Кинетика процессов мокрой обработки тем ближе к чисто диффузионной, чем толще эмульсионный слой, чем толще диффузионная часть пограничного слоя и чем быстрее идет химическая стадия процесса.

3. Роль диффузионных явлений при обработке фотослоев очень велика. Они в большой мере определяют скорость процесса, его характер (тип ослабления, выравнивающее и автокаталитическое проявление и др.), приводят к многочисленным фотографическим, технологическим и механическим дефектам, вызываемым возникновением диффузионных потоков и различием в скоростях диффузии различных веществ.

4. Изменение гидромеханического режима обработки фотослоев способно привести к существенному изменению скорости процесса и его характера (например, типа проявления или ослабления). Эта зависимость выражена тем сильнее, чем тоньше эмульсионный слой и меньше общая буферность рабочего раствора.

5. При обработке фотоматериалов с эмульсионными слоями небольшой толщины (кинопленки, фотобумаги и т. п.) гидромеханические явления играют очень большую роль и без унификации гидромеханического режима в рабочих баках стандартные результаты достигнуты быть не могут.

С увеличением толщины эмульсионного слоя уменьшается роль пограничного слоя жидкости и при обработке материалов с очень большой толщиной эмульсионного слоя роль гидромеханических явлений как фактора ускорения процесса и фактора ослабления неравномерного проявления незначительна.

6. Для ускорения процесса эффективна общая турбулентность. Скорость процесса быстро возрастает с увеличением  $R_c$  до  $R_{c\text{кр}}$ . Дальнейшее возрастание  $R_c$  мало отражается на скорости процесса. В связи с этим скорость процесса более постоянна при значениях  $R_c > R_{c\text{кр}}$ .

7. Для предотвращения или уменьшения следов неравномерного проявления эффективна местная турбулентность, приводящая к разрушению почти всей ламинарно движущейся части пограничного слоя.

8. Ход процесса проявления по кинетике, близкой к диффузионной, означает, что характеристическая кривая выражает сложную зависимость плотности от логарифма экспозиции и условий проявления (рН, рВг, восстановительный потенциал, толщина слоя, коэффициенты диффузии, градиенты концентрации и т. д.). Это обстоятельство приводит к искажению в изображении распределения яркостей в объекте.

9. «Точное проявление», при котором все участки слоя проявляются в проявителе одного состава, может быть осуществлено путем применения очень медленно работающих проявителей.

10. При обработке толстых эмульсионных слоев точная обработка невозможна. Некоторое приближение к ней может быть достигнуто путем использования рабочих растворов с максимальной общей буферностью.

### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Миз. Теория фотографического процесса. ГТТИ, 1949.
2. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. Изд. АН СССР, 1952.
3. К. В. Чибисов. Теория фотографических процессов. Кинофотоиздат, 1, 1935.
4. Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. Труды ГОИ, 1933, 9, вып. 89.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1939, 13, 1403.
6. Х. С. Багдасарян. ЖФХ, 1943, 17, 336.
7. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. ЖПХ, 1950, 23, 702.
8. E. Stenger u. E. Mutter. Phot. Ind., 1933, 42, 913; 1935, 44, 966.
9. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, 1947.
10. E. Brunner. ZS. Phys. Chem. 1904, 47, 56.
11. А. Самарцев. Труды ГОИ, 1933, 9, 16.
12. В. Цветков. ЖЭТФ, 1951, 21.
13. Л. Эйкен. Курс химической физики. ОНТИ, 1935.



С. Г. БОГДАНОВ и Н. В. ПОЛЯКОВА

ЗНАЧЕНИЕ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ ПРОЯВЛЯЮЩЕГО РАСТВОРА  
ДЛЯ ПРОЦЕССА ПРОЯВЛЕНИЯII. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ВЫРАВНИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ  
ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПРОЯВИТЕЛЕЙ

Величина буферной емкости проявителя определяет его фотографические свойства и существенным образом влияет на процесс проявления [1]. В частности, уменьшение буферной емкости проявителя приводит к появлению «выравнивающих» свойств — понижению плотностей на сильно экспонированных участках изображения, в результате чего уменьшается интервал плотностей и задерживается рост коэффициента контрастности ( $\gamma$ ) при не слишком заметном торможении роста плотностей на участках, которые были экспонированы в меньшей степени. Это позволяет «вытягивать» последние при меньшем коэффициенте контрастности.

Действительно, если проявлять до равного значения величины контрастности ( $\gamma$ ) в двух проявителях, имеющих одинаковый состав и рН, но отличающихся по величине буферной емкости, то, как это было показано нами, достигаемая при этом светочувствительность всегда оказывается выше при проявлении в проявителе, у которого буферная емкость меньше.

Дальнейшее исследование вопроса о значении буферной емкости, результаты которого излагаются в этой статье, показало, что сама по себе величина буферной емкости еще не определяет характера проявления и фотографических свойств проявителя.

В наших опытах по проявлению в забуференных и незабуференных проявителях получались различные фотографические результаты, несмотря на то, что рН проявителей практически были равны как до проявления, так и после. Поэтому оставалось единственное объяснение, что в данном случае имело место понижение рН в проявляемом слое, причем тем большее, чем меньше буферная емкость проявителя.

Конечно, в том случае, когда скорость проявления не зависит от рН или зависит в незначительной степени, нельзя ожидать, чтобы величина буферной емкости проявителя оказывала влияние на кинетику проявления. В этом мы убедились на примере двух «мелкозернистых» проявителей, а именно п-фенилендиаминового проявителя Сиза № 1 и проявителя Атомаль.

Проявитель Сиза № 1 имеет следующий состав: п-фенилендиамин 0,093 М и сульфит натрия 0,713 М; рН = 10,0.

Буферная емкость  $\beta$  этого проявителя исключительно мала. Она равна 0,001, что почти в 14 раз меньше, чем буферная емкость проявителя Агфа-12. Казалось поэтому, что создание в проявителе Сиза № 1 даже сравнительно небольшой буферной емкости должно сейчас же сказаться на результатах проявления.

Мы увеличили буферную емкость этого проявителя приблизительно в 17 раз, приготовив проявитель на буферной смеси Кларка и Лэбса (0,1 М  $\text{H}_2\text{BO}_3$  + 0,1 М  $\text{KCl}$  + 0,1 М  $\text{NaOH}$ ), имеющей рН, равный значению рН исходного проявителя (рН = 10,0).

Оказалось, что за одно и то же время проявления в обоих проявителях достигаются равные значения плотности, контраста и светочувствительности.

Причина этого, как нам кажется, заключается в том, что при значении рН, которое имеет проявитель Сиза № 1, скорость проявления п-фенилендиамином очень незначительно зависит от рН [2]. Проявитель Атомаль имеет следующий состав:

$\beta$ -Оксиэтилортоаминофенол . . . . .	0,039 М
Гексаметафосфат натрия . . . . .	0,0021 »
Сульфит натрия . . . . .	0,79 »
Сода . . . . .	0,095 »
Бромистый калий . . . . .	0,0042 »

Буферная емкость  $\beta$  проявителя Атомаль значительно больше, чем у проявителя Сиза № 1, а именно, 0,055. Мы нашли эту величину из кривой потенциметрического титрования проявителя серной кислотой. В проявителе Атомаль мы заменили соду едким натром, взяв его в количестве, достаточном, чтобы получить раствор с таким же рН, как у проявителя с содой (рН = 9,1). В результате этой замены буферная емкость уменьшилась и стала равной 0,028.

Проявление в проявителе Атомаль с едким натром не дало существенного отличия по сравнению с проявлением в том же проявителе с содой. Разность плотностей почернения на наиболее сильно освещенных полях сенситограмм не превышала 0,2.

Такое незначительное влияние буферной емкости, так же как и при проявлении в проявителе Сиза № 1, могло быть вызвано незначительным изменением скорости проявления с изменением рН. В литературе нет данных относительно того, как изменяется скорость проявления  $\beta$ -оксиэтилортоаминофенолом в зависимости от рН раствора, ввиду чего мы и исследовали эту зависимость в интервале рН от 9,1 до 11,9. Оказалось, что  $\frac{\Delta D}{\Delta \text{pH}}$  для Атомали невелико, оно значительно меньше, чем у метола и п-аминофенола,

и приближается к значению величины  $\frac{\Delta D}{\Delta \text{pH}}$ , которое получается при проявлении в п-фенилендиаминовом проявителе. Таким образом, на примере проявителей Сиза и Атомаль мы видим, что величина кислотной буферной емкости практически мало влияет на фотографические свойства проявителя и процесс проявления, если изменение рН не сказывается на скорости проявления, что еще раз указывает на то, что эффект буферного действия проявителя обусловлен подкислением в проявляемом слое.

Помимо незначительной зависимости скорости проявления от рН раствора, оба исследованных нами проявителя отличаются еще своей малой активностью. Это — медленно работающие проявители. Нам казалось, что и это также могло быть одной из причин, почему кислотная буферность их мало влияла на ход процесса проявления.



В том случае, когда скорость проявления в данном проявителе зависит от pH, понижение pH в слое, которым определяется эффект буферности, должно зависеть не только от величины буферной емкости, но и от того, с какой скоростью протекает восстановление бромистого серебра. Здесь можно предполагать два крайних случая.

1. Скорость реакции проявления очень мала по сравнению со скоростью диффузии щелочи к проявляемому эмульсионному кристаллу. В этом случае величина буферной емкости проявителя не должна оказывать влия-

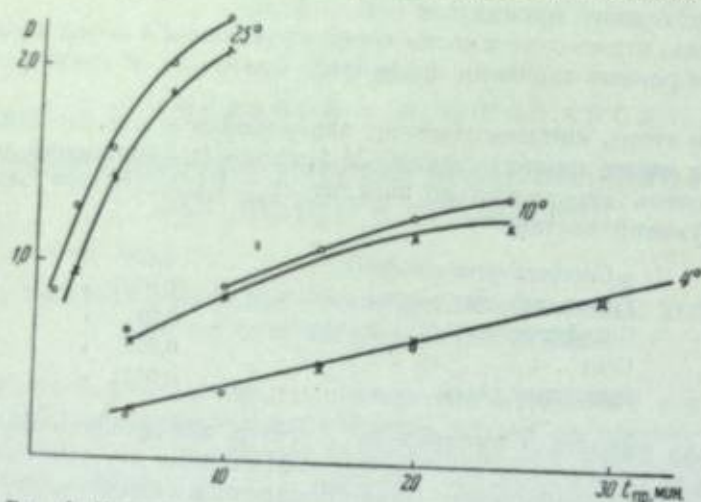


Рис. 1. Изменение плотности почернения в зависимости от времени проявления в незабуферном и забуферном проявителях при различных температурах:  
— — — — — забуферный; х—х—х — незабуферный.

ние на результаты фотографического проявления, так как количество щелочи, которое имеется около кристалла, не будет израсходовано до подхода новых порций проявителя.

2. При очень большой скорости проявления расход щелочи не будет своевременно пополняться. В этом случае величина буферной емкости должна существенно влиять на кинетику проявления.

Это соображение мы подвергли экспериментальной проверке. На рис. 1 приведены данные об изменении плотности в зависимости от времени проявления при 25, 10 и 4°C в забуферном и незабуферном проявителях. Данные относятся к одному из полей сенситограммы в области больших экспозиций. Состав проявителей был следующий:

Незабуферный		Забуферный	
Метол . . . . .	0,046 М	Метол . . . . .	0,046 М
Сульфит натрия . . . . .	0,2 »	Сульфит натрия . . . . .	0,2 »
Бромистый калий . . . . .	0,02 »	Бромистый калий . . . . .	0,02 »
Едкий натр до pH = 9,5		Раствор сода + бикарбонат до 1 л; pH = 9,5	

При снижении температуры проявителя уменьшается не только скорость реакции проявления, но и скорость диффузии компонентов проявителя. Температурный коэффициент диффузии меньше, чем температурный коэффициент скорости реакции, а поэтому, понижая температуру, мы в большей степени уменьшаем скорость проявления, а следовательно, и скорость, с которой идет подкисление в слое.

Обращаясь к нашим данным, видим, что при 25° проявление в забуферном проявителе идет значительно энергичнее, чем в незабуферном. Это различие становится меньшим при 10° и совсем не наблюдается при 4°.

В этих опытах раствор проявителя во время проявления энергично перемешивался резиновой кистью вручную. Если же проявление при 4° проводить без перемешивания раствора, то в забуферном проявителе получаются несколько большие плотности, чем в незабуферном. Это можно объяснить увеличением толщины диффузионного слоя, вследствие чего время поступления свежего проявителя к проявляемому кристаллу увеличивается.

Скорость проявления зависит также и от концентрации проявляющего вещества в проявителе; поэтому представляло интерес исследовать, как будет идти проявление в забуферном и незабуферном проявителях при различных концентрациях проявляющего вещества. Чтобы выяснить это, мы приготовили забуферный и незабуферный метоловые проявители с концентрацией метола 0,046 М и с концентрацией, в 10 раз меньшей. Состав незабуферных проявителей:

Метол . . . . .	0,046 М	Метол . . . . .	0,0046 М
Сульфит натрия . . . . .	0,49 »	Сульфит натрия . . . . .	0,49 »
Бромистый калий . . . . .	0,02 »	Бромистый калий . . . . .	0,02 »
Едкий натр до pH = 8,6		Едкий натр до pH = 8,6	

Забуферные проявители имели такой же состав, но готовились на буферной смеси, состоящей из буры и борной кислоты.

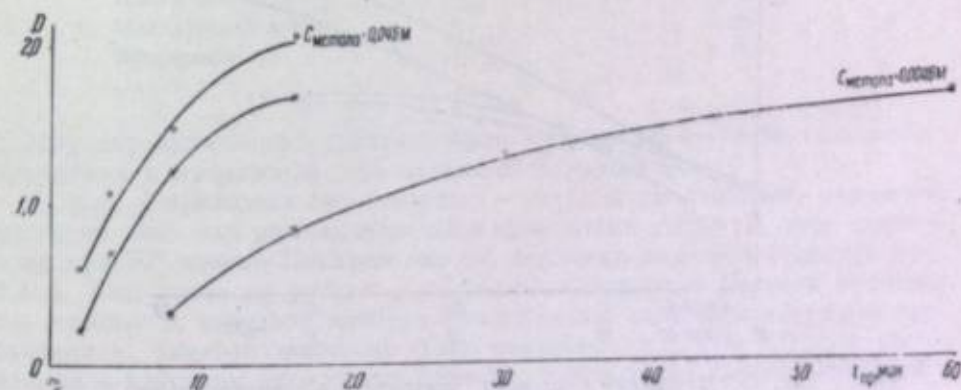


Рис. 2. Изменение плотности почернения в зависимости от времени проявления в незабуферных и забуферных проявителях при различных концентрациях метола:  
— — — — — забуферный; х—х—х — незабуферный.

Из рис. 2 видно, что забуферный проявитель с концентрацией метола 0,046 М проявляет более энергично, чем такой же незабуферный проявитель. Уменьшение концентрации метола в 10 раз привело к уменьшению скорости проявления, и мы уже не наблюдаем разницы между забуферным и незабуферным проявителями, хотя буферная емкость последнего почти в 450 раз меньше, чем у забуферного.

Могло возникнуть возражение, что отсутствие разницы в плотностях, полученных при проявлении в забуферном и незабуферном проявителях с уменьшенной концентрацией метола, вызвано не замедлением реак-



ции, а замедлением диффузии проявляющего вещества вследствие уменьшения его концентрации. Однако оказалось, что повышение рН от значения 8,6 до значения 9,0 и, следовательно, небольшое повышение скорости реакции, уже вызвало разницу в скоростях проявления забуференным и незабуференным проявителями при концентрации метола 0,0046 М.

Наконец, скорость проявления можно понизить, уменьшая рН проявителя. Интересно было выяснить, как это скажется на эффекте, который вызывает буферная емкость. Для этого мы сравнили действие забуференного и незабуференного п-аминофенолового проявителя, имеющего рН = 9,7 и рН = 8,1. Состав этих проявителей был следующий:

Незабуференный		Забуференный	
п-Аминофенол . . . . .	0,03 М	п-Аминофенол . . . . .	0,03 М
Сульфит натрия . . . . .	0,2 *	Сульфит натрия . . . . .	0,2 *
Бромистый калий . . . . .	0,02 *	Бромистый калий . . . . .	0,02 *
Едкий натр до рН = 9,7 или 8,1		Буферная смесь при соот- ветствующем значении рН	

При рН = 9,7 в качестве буферной взята смесь: карбонат натрия + бикарбонат натрия, а при рН = 8,1 — бура + борная кислота.

Из рис. 3 видно, как изменяется плотность почернения одного и того же поля сенситограммы ( $H = 1,25$  лк·сек) в зависимости от времени проявления в указанных выше проявителях.

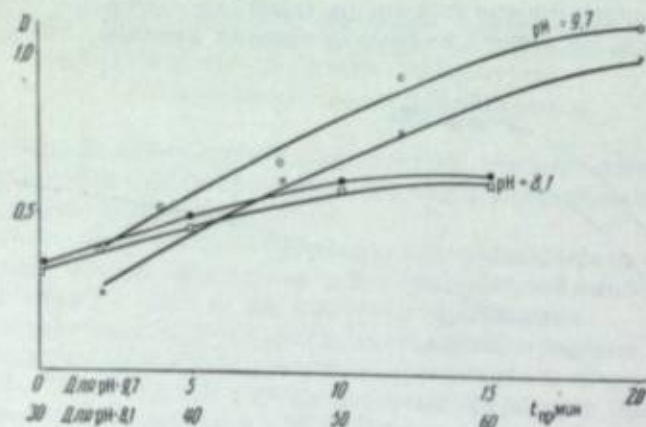


Рис. 3. Изменение плотности почернения в зависимости от времени проявления в незабуференном и забуференном п-аминофеноловых проявителях при различных значениях рН: — — — забуференный; x—x—x — незабуференный.

Мы видим, что различие между забуференным и незабуференным проявителями стало меньшим при понижении рН проявителя с 9,7 до 8,1. Таким образом, на основании всех вышеописанных опытов можно утверждать, что влияние буферной емкости обнаруживается в том случае, когда скорость реакции проявления достаточно велика, и, в то же время, зависит от рН раствора. Чем больше скорость реакции восстановления бромистого серебра и чем больше зависимость этой скорости от рН, тем сильнее будет выражено влияние буферной емкости проявителя на процесс проявления.

Если все это справедливо, то для того, чтобы использовать буферность проявителя для создания «выравнивающего» действия, надо принять во внимание его активность и зависимость скорости проявления от рН. Только в том случае, когда скорость проявления изменяется в зависимости от рН проявителя и она достаточно велика, можно рассчитывать на появление выравнивающих свойств у проявителя при уменьшении его буферной емкости.

Типичным выравнивающим проявителем является проявитель Агфа-12. Буферная емкость его, определенная нами из кривой потенциометрического титрования, мала ( $\beta = 0,014$ ), а активность метола, входящего в его состав, и  $\frac{\Delta D}{\Delta \text{pH}}$  для метола велики, о чем можно судить по данным Рейндерса и Бейкера [2]. Однако выравнивающее действие и этого проявителя может быть усилено. Для этого нужно понизить величину его буферной емкости. Это было сделано нами заменой в проявителе Агфа-12 соды на другие щелочи, не находящиеся в зоне буферного действия при рН = 9,0 (едкий натр, маннитоксид натрия, этаноламин) и взятые в таких количествах, чтобы рН оставался равным значению рН в проявителе Агфа-12. Ниже приведены значения буферной емкости проявителей, полученные из кривых потенциометрического титрования:

Щелочь, вводимая в проявитель	Буферная емкость, $\beta$
Сода . . . . .	0,014
Едкий натр . . . . .	0,004
Маннитоксид натрия . . . . .	0,004
Этаноламин . . . . .	0,006

За меру выравнивающего действия была выбрана светочувствительность, получаемая в проявителе при заданном значении  $\gamma$ .

На рис. 4 приведена зависимость  $S = f(\gamma)$  для проявителей, полученных путем введения разных щелочей в проявитель Агфа-12, при проявлении при 20° пленки Панхром тип 10, экспонированной в сенситометре ФСР-4. Как видно из рисунка, уменьшение буферной емкости проявителя привело к тому, что светочувствительность, получаемая при данном значении  $\gamma$ , заметно возросла. Так, например, для  $\gamma = 1,0$  при проявлении в исходном проявителе Агфа-12,  $S = 70$ , тогда как при проявлении в проявителе с едким натром  $S = 130$ .

Ранее нами было показано, что светочувствительность, получаемая при проявлении в выравнивающем проявителе, значительно больше той, которая достигается при том же значении  $\gamma$  в забуференном проявителе. Однако по мере роста коэффициента контрастности в ряде случаев разность между значениями светочувствительности, получаемой в незабуференном и забуференном проявителях, уменьшается.

Возник вопрос, не будут ли эти значения светочувствительности одинаковыми при проявлении до максимального контраста. Этот вопрос осложнился тем, что было неизвестно, можно ли получить одинаковое значение максимального контраста ( $\gamma_{\text{max}}$ ) при проявлении в незабуференном и забуференном проявителях.

В литературе имеются данные В. И. Шеберстова и Ю. И. Букина [3] относительно достижения максимального контраста проявителями с раз-



личными проявляющими веществами. По этим данным максимальный контраст, получаемый при проявлении в таких проявителях, одинаков; различия в величинах максимального контраста для различных проявляющих веществ лишь незначительно превышают ошибки опыта.

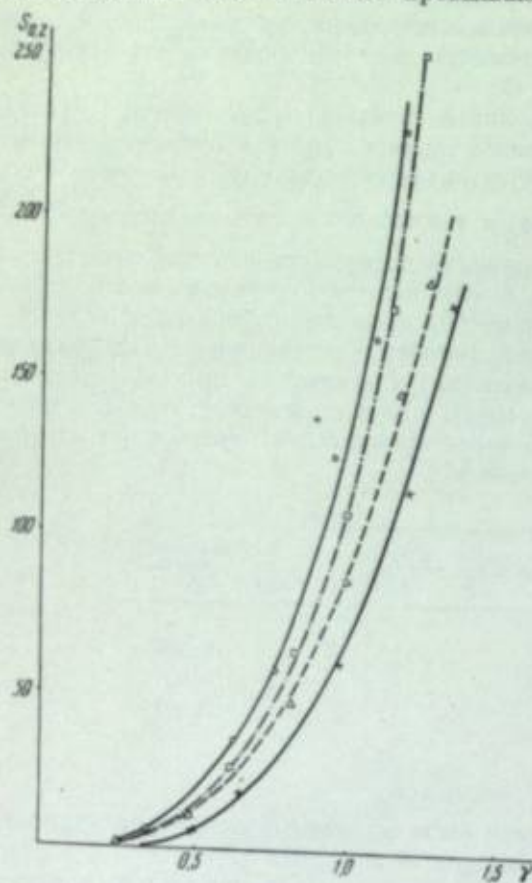


Рис. 4. Изменение светочувствительности в зависимости от коэффициента контрастности в проявителях с разными щелочами:

x-x-x — проявитель с содой;  $\Delta-\Delta-\Delta$  — проявитель с метабисульфидом натрия;  $\square-\square-\square$  — проявитель с сульфитом натрия;  $\circ-\circ-\circ$  — проявитель с тиаульфидом.

( $\beta_{\text{незабуф}} = 0,012$ ;  $\beta_{\text{забуф}} = 0,169$ ), значение максимального контраста одинаково в обоих случаях.

Таким образом, в этом отношении нет принципиальной разницы в проявлении незабуферным и забуферным проявителями. Различие заключается лишь в том, что для достижения одинакового значения контраста при проявлении незабуферным и забуферным проявителями требуется различное время проявления. В нашем случае при проявлении в незабуферном проявителе время, необходимое для достижения  $\gamma_{\text{max}}$ , примерно в 2 раза больше, чем при проявлении в забуферном проявителе.

В описанных выше опытах, при проявлении до максимального контраста позитивной пленки, мы получили одинаковые по величине значения светочувствительности, как в забуферном, так и незабуферном проявителях, тогда как при проявлении негативной пленки светочувствитель-

Другие авторы [4] приводят данные, показывающие, что нельзя получить одинаковые  $\gamma_{\text{max}}$  с проявителями, содержащими различные проявляющие вещества.

Исходя из наших представлений о физико-химической причине влияния буферной емкости на результаты фотографического проявления, нам казалось возможным получение одинаковых значений  $\gamma_{\text{max}}$  при проявлении в незабуферном и забуферном проявителях, но, конечно, за различное время.

Мы выяснили это, проявив позитивную и негативную пленки в метоловых проявителях (незабуферном и забуферном) указанного выше состава.

На рис. 5 и 6 представлено изменение коэффициента контрастности в зависимости от времени проявления в незабуферном и забуферном проявителях для позитивной пленки (рис. 5) и для негативной пленки (рис. 6). Несмотря на то, что буферная емкость забуферного проявителя была в 14 раз больше буферной емкости незабуферного проявителя

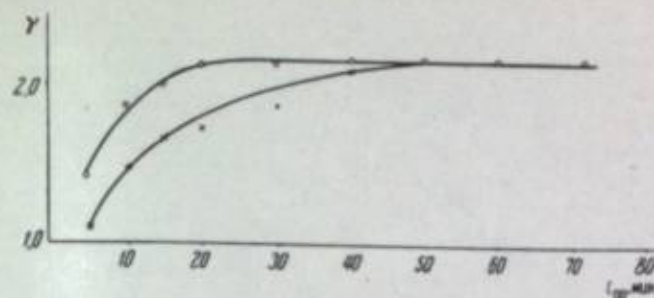


Рис. 5. Изменение коэффициента контрастности позитивной пленки в зависимости от времени проявления:

$\circ-\circ-\circ$  — забуферный;  $\times-\times-\times$  — незабуферный.

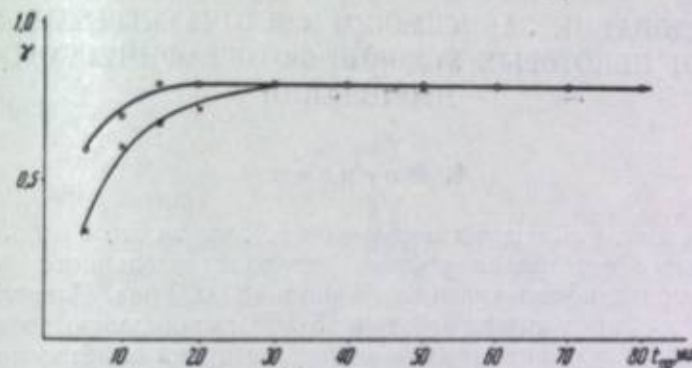


Рис. 6. Изменение коэффициента контрастности негативной пленки в зависимости от времени проявления:

$\circ-\circ-\circ$  — забуферный;  $\times-\times-\times$  — незабуферный.

ность, отвечающая максимальному контрасту, была больше в незабуферном проявителе.

## Выводы

1. Влияние буферной емкости на процесс проявления определяется прежде всего тем, в какой мере скорость восстановления бромистого серебра данным проявителем зависит от pH. Чем меньше эта скорость зависит от pH, тем в меньшей степени буферная емкость оказывает влияние на процесс проявления и, наоборот, чем больше скорость восстановления бромистого серебра, тем большую роль в процессе проявления играет величина кислотной буферной емкости проявителя.

2. Для получения проявителя, обладающего выравнивающими свойствами, необходимо, чтобы скорость проявления в данном проявителе зависела от pH и была достаточно большой, а кислотная буферная емкость по возможности была малой.

## ЛИТЕРАТУРА

- С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. ЖПХ, 1950, 23, 702—716; Успехи научной фотографии, т. III, 1954, стр. 204.
- W. Reinders u. Beukers. Ber. VIII Intern. Congr. Phot., Leipzig, 1932.
- В. И. Шеберстов и Ю. И. Букин. Кинофотопр., 1932, № 4, 101.
- A. Trivelli a. C. Jensen. Journ. Frankl. Inst., 1930, 210, 287; 1931, 212, 155.



В. И. ШЕБЕРСТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ  
ОТ НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЙ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО  
ПРОЯВЛЕНИЯ

## 1. Введение

Приблизительный подсчет показывает [1], что за сто с небольшим лет существования фотографии уровень светочувствительности фотографических материалов увеличился примерно в 180 000 раз. Известно, далее, что проявитель проделывает работу в  $15 \cdot 10^{10}$  раз большую, чем свет [2], отсюда понятно значение проявления для создания определенного уровня светочувствительности. Однако вопрос о том, в какой степени уровень светочувствительности зависит от условий проявления, до настоящего времени продолжает оставаться недостаточно ясным.

Изучение истории фотографии показывает, что указанный выше поразительный рост светочувствительности был обусловлен в первую очередь развитием техники фотоэмульсионного дела: применением желатины в качестве связующей среды (переход от мокроколлоидных к сухим желатиновым слоям), открытием и развитием метода оптической сенсibilизации, совершенствованием фотоэмульсионной рецептуры, открытием методов химической сенсibilизации и др. Что же касается обработки светочувствительных слоев, то создается впечатление, что с момента открытия процесса проявления, вызвавшего поразительный скачок в уровне светочувствительности, дальнейший рост светочувствительности в малой степени зависел от усовершенствования процессов обработки. Истекший период, конечно, не оказался бесплодным для развития процессов обработки, — достаточно назвать открытие и развитие метода цветного проявления, приведшие к поразительным техническим достижениям цветной кинематографии, разработку методов мелкозернистого проявления, скоростного проявления и др. Однако указанные успехи не содействовали росту светочувствительности, а, зачастую, наоборот, ограничивали достижение ее предельных величин.

До настоящего времени, как это ни странно, не было проведено систематических исследований зависимости светочувствительности от условий обработки кинофотослоев, в частности, от условий фотографического проявления. Отдельные результаты, полученные различными авторами, часто противоречивы. Примером таких противоречивых результатов могут служить данные, полученные В. И. Шеберстовым и Ю. И. Букиным [3], В. С. Чельцовым и М. В. Крашенинниковой [4] и Нитцем [5], по

вопросу зависимости светочувствительности от выбора проявляющего вещества. В то время как Нитц обнаружил различие светочувствительности в 18 раз в зависимости от выбора проявляющего вещества, В. И. Шеберстов и Ю. И. Букин для тех же веществ обнаружили различие менее чем в 2 раза. Миз, который приводит эти результаты в своей книге [6], оставляет указанное противоречие без обсуждения, ограничившись беглым замечанием, что для различных фотоматериалов результаты могли быть различными. Приведенный пример служит наглядной иллюстрацией того, как мало еще мы знаем о зависимости светочувствительности от условий фотографического проявления.

Начинающий фотограф обычно полагает, что светочувствительность в значительной степени зависит от условий обработки, в особенности от условий проявления. В этом его в значительной степени убеждают многочисленные рецепты проявителей для всех случаев фотографической практики, в том числе для проявления недодержанных снимков. Однако фотограф скоро на опыте убеждается, что условия проявления не так всеисильны, как кажется вначале, он убеждается, в частности, что передержки можно относительно легко исправить путем изменения условий проявления, но если ему не хватает света для нормальной съемки, то значительно надежнее взять другой, более светочувствительный материал или аппарат с более светосильной оптикой, чем пытаться исправить положение выбором более «энергичного» проявителя. Таким образом, постепенно формируется убеждение, что фотографические свойства, в частности светочувствительность, в основном определяются свойствами самого фотослоя, но не условиями его обработки.

Тем не менее, не только наивный оптимизм начинающего фотографа, но и некоторые теоретические соображения приводят к мысли, что светочувствительность может заметно зависеть от условий фотографического проявления. Это вытекает, нам кажется, из следующих простых рассуждений.

Под действием света в эмульсионных микрокристаллах происходят изменения в большей или меньшей степени, в зависимости от количества поглощенной кристаллом лучистой энергии. Различные частицы скрытого изображения, в связи с этим, обладают различными размерами и различной каталитической активностью. Активность частицы можно условно характеризовать серебряным потенциалом  $E_{Ag}$ . Проявление эмульсионного микрокристалла от этого центра может быть начато только при условии  $F_{Ag} > E_{Redox}$ , где  $E_{Redox}$  — окислительно-восстановительный потенциал проявителя. Чем меньше количество света, подействовавшего на слой, тем меньше общее число частиц скрытого изображения на единице поверхности слоя и тем больше относительное количество центров, характеризующихся малыми величинами  $E_{Ag}$ . В области малых экспозиций эмульсионные микрокристаллы будут обладать, главным образом, центрами малой активности. Понятно, что эти кристаллы смогут быть проявлены только проявителем, обладающим достаточным по абсолютной величине окислительно-восстановительным потенциалом.

Систематического исследования зависимости светочувствительности от окислительно-восстановительного потенциала проявителя до сих пор, насколько нам известно, не было проделано, но в целом высказанное ожидание подтверждается. Известно [7—8], что «физические» проявители характеризуются меньшими по абсолютной величине окислительно-восстановительными потенциалами, чем «химические» проявители. Известно также [9], что физические проявители дают меньшие величины светочувствительности, чем химические. Правда, здесь остается некоторая неопределенность в том отношении, что различия светочувствительности могут



быть связаны с различными механизмами физического и химического проявления, и для надежного подтверждения высказанного предположения, очевидно, требуется исследовать отношения для системы с заведомо одинаковым механизмом проявления.

Следует, далее, принять во внимание не только различия каталитической активности центров, но и различия «катализуемости» (в частности, различия требуемых энергий активации) различных проявляющих веществ (или различных состояний одного и того же вещества). В связи с этим естественно предположить, что центр, не обнаруживающий достаточной каталитической активности по отношению к одному проявляющему веществу, может обнаружить ее по отношению к другому. Таким образом, можно ожидать зависимости светочувствительности от выбора проявляющего вещества.

В наших рассуждениях мы рассматривали скрытое изображение как совокупность частиц серебряного гетерогенного катализатора. Существует некоторый наименьший размер частицы, ниже которого мы уже не вправе рассматривать ее как металлическую частицу. К сожалению, наименьшие размеры частиц скрытого изображения нам не известны, — этот вопрос продолжает оставаться дискуссионным. В свое время высказывались весьма различные точки зрения по этому вопросу, но, во всяком случае, мы привыкли думать, что частица скрытого изображения, т. е. частица, способная возбудить процесс проявления, состоит, по меньшей мере, из нескольких десятков или сотен атомов серебра и является, по существу, коллоидной серебряной частицей. Возможность существования атомарного серебра в галлоидосеребряных кристаллах вообще подвергалась сомнению [10], как и возможность существования промежуточных состояний между атомарным и коллоидным состоянием серебра в кристаллической решетке галлоидного серебра. Однако работы Е. А. Кириллова с сотрудниками [11] позволили предположить, что в эмульсионном микрокристалле, наряду с коллоидными частицами, могут существовать частицы серебра различных размеров, в том числе состоящие из одного, двух, трех и т. д. атомов серебра. Но можно ли отождествить эти группировки атомов серебра с частицами скрытого изображения или, другими словами, могут ли эти центры возбудить процесс проявления? Этому мы, к сожалению, еще не знаем. Косвенные данные, однако, позволяют предполагать, что в некоторых случаях проявитель сам способен создавать центры проявления, используя для этого, очевидно, наиболее слабые места кристаллической решетки. Так, например, автор данной статьи [12], исследуя кривые зависимости оптических плотностей вуали от времени проявления, пришел к заключению, что при некоторых условиях в процессе проявления образуются новые центры скрытой вуали. Штауде [13] также приходит к выводу, что вуаль может проявляться помимо первоначально имеющихся центров вуалирования. Если это так, то можно представить, что существуют условия, при которых некоторые проявители способны достраивать сублатентные центры до нормальных и, следовательно, способны проявлять соответствующие эмульсионные микрокристаллы.

Не останавливаясь на других соображениях о необходимой зависимости светочувствительности от условий проявления, мы хотели бы коротко указать на некоторые обстоятельства, усложняющие высказанные соображения. Дело в том, что могут иметь место многие «экранирующие» обстоятельства, затрудняющие обнаружение указанных зависимостей или вовсе сводящие их на нет; среди этих «экранирующих» обстоятельств в первую очередь надо указать на вуалирующее действие проявителей. В эмульсиях мы имеем микрокристаллы не только с центрами скрытого изобра-

жения, но и с центрами вуалирования. В соответствии с этим, под действием проявителя могут быть проявлены не только «экспонированные», но и «завуалированные» кристаллы. Следовательно, любой фактор, повышающий способность проявителя проявлять наименее активные центры, может приводить, вместе с этим, к усилению вуалирующего действия проявителя. Усиление вуалирующего действия может полностью замаскировать увеличение светочувствительности и, при известных обстоятельствах, привести даже к ее снижению. Таким образом, увеличение светочувствительности в процессе проявления (как и в процессе изготовления эмульсии) может лимитироваться увеличением вуалирующего действия.

Из сказанного, нам кажется, можно сделать следующие выводы. Во-первых, влияние условий проявления (изменение окислительно-восстановительного потенциала проявителя и др.) на светочувствительность должно наиболее сильно обнаруживаться на эмульсиях маловуалирующих, эмульсионных кристаллов которых не содержат вовсе или содержат малое количество центров вуалирования. Во-вторых, любой фактор, приводящий к уменьшению вуалирующей способности проявителя, т. е. к увеличению избирательного действия проявителя [14], должен способствовать увеличению светочувствительности. Следовательно, можно ожидать некоторого параллелизма между величинами избирательного действия проявителей и предельной светочувствительности, достигаемой при работе с данными проявителями. Понятно, что речь может идти только о некотором параллелизме, так как проявители могут различаться не только величинами избирательного действия, но и другими свойствами. Из сказанного следует также следующий важный вывод: если бы мы смогли блокировать центры вуалирования от действия проявителя, не понижая активности центров скрытого изображения, мы тем самым значительно облегчили бы задачу повышения светочувствительности в процессе проявления. Не останавливаясь здесь на возможных путях и методах подобного блокирования, мы хотели бы указать, что поставленная проблема в данном случае тесно смыкается с проблемой о сходствах и различиях центров скрытого изображения и вуалирования, с проблемой о природе тех и других центров.

Как понятно из вышесказанного, проблема зависимости светочувствительности от условий проявления требует всестороннего экспериментального и теоретического исследования. Настоящая работа является одной из первых попыток подобного исследования. В ней приводятся экспериментальные результаты (полученные автором за ряд лет), относящиеся к зависимости светочувствительности от некоторых условий проявления, и обсуждение этих результатов. Данная работа не исчерпывает поставленных на обсуждение вопросов и не пытается подвергнуть экспериментальному и теоретическому обсуждению все стороны поставленной проблемы.

## 2. Исследование зависимости светочувствительности от выбора проявляющего вещества

Как уже было упомянуто выше, зависимость светочувствительности от выбора проявляющего вещества была исследована в работах Нитца [5], В. С. Чельцова и М. В. Крашенинниковой [4] и В. И. Шеберстова и Ю. И. Букина [3], причем в наиболее резком противоречии находятся результаты Нитца (разница в величинах светочувствительности в 18 раз), с одной стороны, и В. И. Шеберстова и Ю. И. Букина — с другой (разница менее чем в 2 раза). Уместно при этом отметить, что, как указывает



Миз [6], Нитц выразил неуверенность в справедливости результатов В. И. Шеберстова и Ю. И. Букина.

В 1945 г. появилась работа Джеймса [15], посвященная исследованию зависимости светочувствительности от выбора проявляющего вещества. В этой работе производилось сравнение, с одной стороны, максимальных величин светочувствительности (при «максимальном проявлении») и, с другой — величин светочувствительности при постоянной плотности вуали. Результаты, полученные Джеймсом, очень хорошо согласуются с результатами В. И. Шеберстова и Ю. И. Букина. Как и эти авторы, Джеймс нашел, что светочувствительность почти не зависит от выбора проявляющих веществ, имеющих практическое значение для «черно-белой» фотографии. Таким образом, неуверенность, выраженная Нитцем по отношению к результатам советских авторов, рассеяна работником той же лаборатории.

Изложенные результаты не исчерпывают вопроса о зависимости светочувствительности от выбора проявляющего вещества. В указанных четырех работах определение светочувствительности производилось при точке инерции, причем в первых трех — при общей точке инерции. Между тем, отношения между практическими величинами светочувствительности и величинами  $S$ , определяемыми при общей точке инерции, остаются неясными. Остаются неясными также отношения между практическими значениями светочувствительности и величинами  $S$ , полученными Джеймсом при максимальном проявлении.

Для настоящей работы мы заново обработали прежние экспериментальные материалы, полученные совместно с Ю. И. Букиным в 1931—1933 гг., и более поздние, определив величины светочувствительности не при общей точке инерции, как это делалось раньше, а при критериях: 1)  $D = D_0 + 0,1$ , 2)  $D = D_0 + 0,85$  и, наконец, 3) при точке инерции, причем все эти величины были определены при некоторой постоянной величине коэффициента контрастности  $\gamma = \text{const}$ , так как мы показали в другой работе [16], что сравнение величин светочувствительности имеет смысл только при постоянных величинах  $\gamma$  и что использование точки инерции, как критерия светочувствительности, целесообразно при условии  $\gamma = \text{const}$ .

В табл. 1, 2 и 3 представлены полученные результаты, причем помимо величин  $S$ , отнесенных к  $\gamma = 1$ , приведены также максимальные величины светочувствительности, которые по времени достижения приблизительно соответствуют достижению максимальных коэффициентов контрастности ( $\gamma_{\text{max}}$ ). В табл. 1, 2 и 3 приведены также величины  $\gamma_{\text{max}}$  и величины степени избирательного действия проявителей, которые для настоящей работы определялись несколько иначе, чем это делалось в прежних наших работах, и обозначены через  $Y$ . Избирательное действие проявителей, выражаемое здесь величинами  $Y$ , принималось пропорциональным отношению плотности некоторого условно выбранного поля сенситограммы, относящегося к прямолинейной части характеристической кривой, к плотности вуали, причем та и другая плотности ( $D_1$  и  $D_0$ ) взяты при той продолжительности проявления, при которой достигаются максимальные величины  $S_1$  и  $S_{0,85}$ :

$$Y = 100 \cdot \frac{D_1}{D_0}$$

Помимо результатов, приведенных в табл. 1, 2 и 3, были заново обработаны в указанном направлении другие экспериментальные мате-

Таблица 1

Зависимость светочувствительности от выбора проявляющего вещества (проявление при 15°, негативная пленка Пата)

Проявляющее вещество	$S_{0,1}$		$S_1$		$S_{0,85}$		$Y$	$\gamma_{\text{max}}$
	манс.	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=1$		
Метол . . . . .	180	155	135	125	31	18	320	1,35
Гидрохинон . . . . .	140	140	115	110	18	16	235	1,10
Метоксинон . . . . .	195	165	135	125	34	18	400	1,35
n-Аминофенол . . . . .	200	175	125	105	31	15	550	1,45
Глицин . . . . .	200	160	150	125	38	18	590	1,40
Пирогаллол . . . . .	190	185	155	150	34	21	400	1,30
n-Фенилендиамин . . . . .	160	155	135	135	24	19	415	1,15
Хлоргидрохинон . . . . .	180	175	145	145	29	21	460	1,35
Бромгидрохинон . . . . .	(180)	155	(125)	125	(28)	18	390	1,30
Эйконоген . . . . .	180	180	(145)	140	(32)	20	325	1,30
Пирокатехин . . . . .	180	170	(160)	140	(36)	20	590	1,30
Метолгидрохинон (проявитель Чибисова) . . . . .	215	155	155	140	40	20	600	1,45

Таблица 2

Зависимость светочувствительности от выбора проявляющего вещества (проявление при 20°, негативная пленка Пата)

Проявляющее вещество	$S_{0,1}$		$S_1$		$S_{0,85}$		$Y$	$\gamma_{\text{max}}$
	манс.	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=1$		
Метол . . . . .	195	—	122	—	33	—	325	1,50
Гидрохинон . . . . .	135	95	70	70	10	10	155	1,05
Метоксинон . . . . .	185	160	(120)	145	30	21	255	1,40
n-Аминофенол . . . . .	220	200	145	125	33	18	560	1,35
Глицин . . . . .	185	(150)	160	135	40	19	500	1,40
Пирогаллол . . . . .	175	160	155	140	35	20	310	1,30
Хлоргидрохинон . . . . .	175	140	125	125	28	18	260	1,30
Бромгидрохинон . . . . .	170	135	130	120	29	17	330	1,30
Эйконоген . . . . .	185	175	(120)	155	(26)	22	250	1,30
Пирокатехин . . . . .	215	195	170	160	(38)	23	435	1,30
Метолгидрохинон (проявитель Чибисова) . . . . .	190	155	150	135	37	19	310	1,40

риалы, полученные на различных негативных пленках. Поскольку рассмотрение этих материалов приводит в основном к тем же выводам, что и рассмотрение материалов, приведенных в табл. 1, 2 и 3, мы здесь их не помещаем, хотя в дальнейшем (табл. 4) частично используем при обсуждении результатов.

Как видно из приведенных материалов (табл. 1—3), величины светочувствительности мало зависят от выбора проявляющего вещества не



Таблица 3

Зависимость светочувствительности от выбора проявляющего вещества  
(проявление при 25°, негативная пленка Патэ)

Проявляющее вещество	$S_{0,1}$		$S_i$		$S_{0,85}$		$Y$	$Y_{max}$
	манс.	$\gamma = 1$	манс.	$\gamma = 1$	манс.	$\gamma = 1$		
Метол . . . . .	185	—	110	—	25	—	280	1,30
Гидрохинон . . . . .	125	105	55	55	9	8	145	1,15
Метохинон . . . . .	170	165	—	145	26	21	215	1,30
п-Аминофенол . . . . .	210	195	145	140	34	20	330	1,35
Глицин . . . . .	215	185	160	140	37	20	380	1,35
Пирогаллол . . . . .	160	150	135	135	29	19	240	1,35
Хлоргидрохинон . . . . .	215	120	135	125	27	18	200	1,20
Бромгидрохинон . . . . .	165	165	125	125	26	18	240	1,30
Эйноноген . . . . .	155	150	140	135	28	19	250	1,30
Пирокатехин . . . . .	205	175	155	155	36	22	350	1,35
Метолгидрохинон (проявитель Чибисова) . . . . .	205	—	160	—	36	—	225	1,30

только тогда, когда светочувствительность определялась при общей точке инерции, но и при любом другом использованном критерии светочувствительности, как при  $\gamma = 1$ , так и при сравнении максимальных величин светочувствительности.

Тем не менее, наблюдается некоторая, хотя и малая зависимость светочувствительности от выбора проявляющего вещества. Это отчетливо можно заметить, если взять, с одной стороны, гидрохинон, а с другой — группу таких проявляющих веществ, как п-аминофенол, глицин и пирокатехин. В табл. 4 приведено сопоставление указанных веществ по величинам светочувствительности, причем приведены также величины  $Y$ .

Как видно из табл. 4, разница в величинах светочувствительности для п-аминофенола, глицина и пирокатехина очень мала, она лежит в пределах ошибок опыта; гидрохинон же дает светочувствительность заметно меньшую, чем указанные проявляющие вещества. Это различие становится особенно ощутимым при повышенной температуре (25°); так, например, на пленке ФОКХТ при 15° светочувствительность при проявлении в гидрохиноне в полтора раза меньше, чем при проявлении в п-аминофеноле, а при 25° светочувствительность при проявлении в гидрохиноне и п-аминофеноле различается в 3 раза. Если сопоставить величину  $Y$  для указанных веществ (табл. 4), то видно, что степень избирательного действия для гидрохинона во всех случаях заметно меньше, чем для других веществ, причем с увеличением температуры она уменьшается всего сильнее для гидрохинона. Из этого обстоятельства понятно, что снижение светочувствительности при работе с гидрохиноном связано с увеличенным вуалирующим действием гидрохинона по сравнению с другими проявляющими веществами. Уместно отметить при этом, что п-аминофенол, глицин и пирокатехин, дающие наибольшие величины светочувствительности, обладают наименьшей склонностью к образованию вуали из числа всех исследованных веществ.

В приведенных результатах обращает на себя внимание также то обстоятельство (см. табл. 1), что п-фенилендиамин дает величину макси-

Таблица 4

Величины  $S_{0,1}$ ,  $S_i$  и  $Y$  для некоторых проявляющих веществ

Пленка	Температура проявл., °C	$S$	Гидрохинон	п-Аминофенол	Глицин	Пирокатехин
Патэ	25	$(S_{0,1})_{манс.}$	125	210	215	205
		$(S_{0,1})_{\gamma=1}$	105	195	185	175
		$(S_i)_{манс.}$	55	145	160	155
		$(S_i)_{\gamma=1}$	55	140	140	155
		$Y$	145	330	380	350
Цейсс-Икон	20	$(S_{0,1})_{манс.}$	245	(350)	460	455
		$(S_{0,1})_{\gamma=1}$	215	345	280	330
		$(S_i)_{манс.}$	165	240	250	300
		$(S_i)_{\gamma=1}$	150	210	225	250
		$Y$	240	580	550	560
ФОКХТ	15	$(S_{0,1})_{манс.}$	225	350	—	—
		$(S_i)_{манс.}$	190	260	—	—
		$Y$	200	580	—	—
ФОКХТ	25	$(S_{0,1})_{манс.}$	120	350	—	—
		$(S_i)_{манс.}$	70	250	—	—
		$Y$	185	340	—	—

мальной светочувствительности того же порядка, как все другие проявляющие вещества, не представляя в этом отношении исключения.

### 3. Исследование зависимости светочувствительности от концентрации проявителя

Представляло интерес проследить зависимость светочувствительности от концентрации проявляющего вещества в проявителе и от концентрации проявителя в целом. В табл. 5, 6 и 7 приведены результаты некоторых наших опытов в этом направлении.

В табл. 5 представлена зависимость светочувствительности от концентрации следующих проявителей: п-аминофеноловый стандартный (проявляющее вещество М/20; сульфит натрия крист. 50 г; сода крист. 70 г; вода до 1 л), гидрохиноновый с едкой щелочью (гидрохинон 5,5 г; сульфит крист. 50 г; едкое кали 14 г; вода до 1 л), проявитель Агфа-5, проявитель D-76. Проявители использовались при различном разбавлении водой; применялись разбавления в 1—2—4—8—16 раз (разбавление «1» означает исходный, неразбавленный проявитель; разбавление «2» — разбавление в 2 раза и т. д.). Опыты проведены на позитивной кинопленке. В табл. 5,



Таблица 5

Зависимость светочувствительности от разбавления проявителей

Разбавле- ние	$S_{0,1}$		$S_{0,85}$		$S_i$	$U$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	макс.	$\gamma=1$	макс.	$\gamma=1$	$\gamma=1$		
а) п-Аминофеноловый стандартный проявитель							
1	—	13,1	6,5	1,5	10,6	490	1,4
2	18,0	14,8	6,4	1,5	10,6	430	1,7
4	16,0	14,5	5,0	1,7	12,0	320	3,4
8	16,0	15,6	4,9	2,1	14,9	225	7,3
16	16,0	16,0	—	2,0	14,2	220	16,0
б) Гидрохиноновый проявитель с едкой щелочью							
1	16,0	14,0	5,2	2,1	14,9	90	1,3
2	12,5	12,5	3,6	1,8	12,8	75	3,4
4	11,5	9,9	2,5	1,4	9,9	65	12,0
8	2,8	—	—	—	—	10	>64,0
в) Проявитель Агфа-5							
1	26,0	15,5	8,5	2,1	14,9	1230	1,0
2	25,0	12,7	8,0	1,9	13,5	675	1,7
4	19,0	11,0	6,2	1,8	12,8	440	2,5
8	18,5	13,6	6,0	2,2	15,6	300	6,6
16	19,0	15,0	6,5	2,4	17,0	250	13,0
г) Проявитель D-76							
1	22,0	20,5	7,8	2,9	20,6	665	5,0
2	21,0	(15,3)	6,3	2,2	(15,6)	380	7,0
4	20,0	19,2	6,0	3,0	21,3	360	14,4
8	20,0	20,0	5,0	2,8	19,9	170	32,0
16	15,0	14,0	2,6	2,6	18,5	70	120,0

помимо величин светочувствительности, приведены величины степени избирательного действия проявителей ( $U$ ), а также величины  $t_{(\gamma=1)}$ .

В табл. 6 представлена зависимость светочувствительности от концентрации проявляющего вещества при неизменных концентрациях других составных частей проявителя для гидрохинонового, п-аминофенолового и метолового проявителей стандартного состава. В случаях п-аминофенолового и метолового проявителей, когда с проявляющим веществом в проявитель вводилась сильная кислота, количество щелочи в проявителе несколько изменялось, по расчету нейтрализации вводимой кислоты. Опыты проведены на позитивной киноплёнке.

Зависимость светочувствительности от концентрации проявляющего вещества можно проследить также по результатам ранее опубликованной работы автора [17]. В этой работе применялись метолгидрохиноновые проявители с молярным отношением метола к гидрохинону 2 : 1. В качестве светочувствительного материала применялась негативная плёнка Патэ. Результаты опытов представлены в табл. 7 [светочувствительность в этой таблице выражена при общей точке инерции ( $S_i$ )<sub>общ.</sub>, а также при минимальном полезном градиенте ( $g = 0,2$ ), причем в этом случае она опреде-

Таблица 6

Зависимость светочувствительности от концентрации проявляющего вещества в проявителе

Концентра- ция про- являюще- го веще- ства	$S_{0,1}$		$S_{0,85}$		$S_i$	$U$
	макс.	$\gamma=1$	макс.	$\gamma=1$	( $\gamma=1$ )	
а) Гидрохиноновый стандартный проявитель						
M/10	25,0	13,4	10,5	2,5	17,8	250
M/20	18,0	13,6	8,5	1,3	9,2	150
M/40	15,0	12,1	4,5	1,9	13,5	120
M/80	21,0	13,5	6,5	2,1	14,9	90
M/160	16,0	15,2	4,4	2,3	16,3	85
M/320	16,0	15,3	3,0	1,7	12,1	60
M/640	16,0	—	2,7	—	—	—
б) п-Аминофеноловый проявитель						
M/10	24,0	19,0	6,5	2,5	17,8	480
M/20	23,0	14,9	6,5	1,9	13,5	400
M/40	23,0	17,0	6,1	1,6	11,4	400
M/80	23,0	20,5	(9,0)	3,6	25,6	(570)
M/160	22,0	22,0	8,0	3,3	23,4	400
M/320	22,0	22,0	7,0	3,8	26,9	350
M/640	22,0	22,0	(4,0)	3,4	24,1	300
в) Метоловый проявитель						
M/10	22,0	14,0	5,5	2,0	14,2	400
M/20	22,0	15,5	6,8	1,0	7,1	(220)
M/40	21,5	15,0	7,5	1,9	13,5	350
M/80	22,0	15,8	6,8	1,0	7,1	340
M/160	22,0	(22,0)	7,5	(4,0)	—	290

Таблица 7

Зависимость светочувствительности от концентрации проявляющего вещества

Общее число молей про- являюще- го вещества на 1 л	$(S_i)_{\text{общ.}}$		$S_g(\gamma_{\text{max}})$	
	15°	25°	15°	25°
0,1500	24,5	30,1	31,5	25,7
0,0750	24,5	30,1	29,5	25,6
0,0375	25,0	30,8	31,5	26,2
0,0187	25,6	31,5	32,2	25,0

лена при продолжительности проявления, соответствующей достижению  $\gamma_{\text{max}}$ .

На основании приведенных результатов (см. табл. 5—7) можно сделать следующие выводы.



Изменение концентрации проявляющего вещества (при постоянном содержании других составных частей проявителя) сказалось весьма мало на величинах светочувствительности. Из табл. 7 видно, что уменьшение концентрации проявляющего вещества в метолгидрохиноновом проявителе в 8 раз не только не привело к снижению светочувствительности, но даже вызвало небольшой прирост ее. Как видно из табл. 6, уменьшение концентрации п-аминофенола в 64 раза (от М/10 до М/640 в проявителе стандартного состава) также не привело к снижению светочувствительности, а при  $\gamma = 1$  наблюдается отчетливая тенденция к повышению светочувствительности. Те же отношения наблюдаются в случае стандартного метолового проявителя. Аналогичные отношения наблюдаются и при уменьшении концентрации гидрохинона в стандартном проявителе (см. табл. 6), хотя при очень низких концентрациях гидрохинона (порядка М/320) наблюдается тенденция к снижению светочувствительности.

Уменьшение концентрации не только проявляющего вещества, но всего проявителя в целом (разбавление проявителя) сказывается на изменении величин светочувствительности несколько больше, но и здесь изменения относительно невелики и не для всех проявителей наблюдаются. В случае гидрохинонового проявителя с едкой щелочью (табл. 5) величины светочувствительности непрерывно уменьшаются по мере разбавления проявителя. Однако разбавление в 16 раз стандартного п-аминофенолового проявителя практически не сказалось на максимальных величинах светочувствительности, а величины  $S$ , определенные при  $\gamma = 1$ , увеличились при разбавлении проявителя. Разбавление проявителя D-76 в 8 раз не сказалось на величинах светочувствительности, но при дальнейшем разбавлении наблюдалась тенденция к снижению светочувствительности. Разбавление проявителя Агфа-5 в 16 раз практически не сказалось на величинах светочувствительности.

Из того обстоятельства, что величины светочувствительности (максимальные и определенные при  $\gamma = 1$ ) почти не менялись с изменением концентрации проявителей, не следует, что другие фотографические характеристики при этом также оставались неизменными. Особенно значительно изменялась, как и следовало ожидать, скорость проявления [см., например, табл. 5, где приведены величины  $t(\gamma = 1)$ ]. Если производить сравнение величин светочувствительности не при  $\gamma = \text{const}$  (как это сделано в табл. 5—7), а при одной продолжительности проявления ( $t = \text{const}$ ), то наблюдается убывание величин светочувствительности как при разбавлении проявителей, так и при уменьшении концентрации проявляющего вещества (табл. 8).

Обращает внимание (табл. 8), что падение величин светочувствительности в случае гидрохинонового проявителя происходит значительно сильнее, чем в случае п-аминофенолового проявителя. Как и в случае  $\gamma = \text{const}$  при  $t = \text{const}$ , более быстрое падение светочувствительности наблюдается при разбавлении проявителя, чем при уменьшении концентрации проявляющего вещества.

Итак, в ряде случаев, по мере разбавления проявителя или снижения концентрации только проявляющего вещества, когда скорость проявления заметно уменьшается, величины светочувствительности (отнесенные к  $\gamma = \text{const}$ ) остаются неизменными или несколько возрастают. Этот эффект, нам кажется, легко объяснить, если принять во внимание, что источник проявителя вследствие снижения ниже некоторого допустимого порога концентрации проявляющего вещества будет происходить особенно значительно в тех участках эмульсионного слоя, где проявляются большие плотности. Аналогичное объяснение для несколько других условий

Таблица 8

Величины  $S_{0,85}$  при 8 мин. проявления для некоторых исследованных проявителей

а) Разбавление проявителей

Проявитель	Степень разбавления				
	1	2	4	8	16
п-Аминофеноловый стандартный . . . . .	5,0	4,0	3,5	2,3	1,0
Гидрохиноновый . . . . .	4,9	2,3	0	0	0

б) Уменьшение концентрации проявляющего вещества

Проявитель	Концентрация проявляющего вещества						
	М/10	М/20	М/40	М/80	М/160	М/320	М/640
п-Аминофеноловый . . . . .	5,8	5,5	5,5	5,5	4,6	2,2	0,25
Гидрохиноновый . . . . .	6,0	4,7	3,8	1,8	0,25	0	0

дали С. Г. Богданов и Н. В. Полякова [23], обнаружившие увеличение светочувствительности для плохо забуференных проявителей по сравнению с хорошо забуференными.

#### 4. Исследование зависимости светочувствительности от концентрации бромистого калия в проявителе

Согласно литературным данным введение бромистого калия в проявитель приводит к снижению величин светочувствительности. Так, например, Ангерер [18] пишет: «Бромистый калий действует таким образом, словно мы взяли другую, менее чувствительную пластинку». В другой работе [19] указано: «Для уменьшения вуали достаточно вводить бромистый калий в количестве до 2—2,5 г на литр. Дальнейшее увеличение его концентрации не вызовет большего снижения вуали и скажется только на светочувствительности, которая будет все время падать с увеличением концентрации бромистого калия». В какой степени справедливы приведенные высказывания, будет ясно из нижеприведенных материалов.

Некоторые результаты наших исследований в этом направлении приведены в табл. 9, 10 и 11. В этих опытах применялся метолгидрохиноновый проявитель Чибисова [20], в котором содержание бромистого калия менялось от 0 до 24 г/л (табл. 9) и гидрохиноновый проявитель с содой стандартного состава. В качестве светочувствительного материала были взяты высокочувствительные негативные пленки.

Как видно из данных табл. 9, 10 и 11, с увеличением содержания бромидов в проявителе возрастают максимальные величины светочувствительности, причем возрастание  $(S_{0,85})_{\text{макс}}$  больше, чем  $(S_{0,1})_{\text{макс}}$ . Обращает внимание то обстоятельство, что при повышенной температуре (25°) возрастание максимальных величин светочувствительности больше, чем при



Таблица 9

Зависимость светочувствительности от концентрации бромистого калия в проявителе (пленка А, проявитель Чибисова)

Содержание KBr, г/л	$S_{0,1}$		$S_{0,85}$		$\gamma_{\max}$
	минс.	$\gamma=1$	минс.	$\gamma=1$	
0	2100	945	445	100	1,60
1	2900	1000	600	125	1,70
4	3200	540	700	70	1,90
8	3200	430	700	65	1,80
16	3200	310	720	45	1,85
24	3000	—	650	—	1,80

Таблица 10

Зависимость светочувствительности от концентрации бромистого калия в проявителе (пленка Б, гидрохиноновый проявитель)

Температура проявления	Содержание KBr, г/л	$S_{0,1}$		$S_{0,85}$		$\gamma_{\max}$
		минс.	$\gamma=1$	минс.	$\gamma=1$	
15	0	280	230	26	21	1,20
15	0,5	325	100	48	10	1,30
15	1	435	70	58	5	1,30
15	2	385	20	55	2	1,40
25	0	100	—	9	—	0,95
25	1	280	190	26	16	1,20
25	2	275	150	37	11	1,35

более низких температурах (15°). Так, например, при увеличении концентрации KBr в гидрохиноновом проявителе от 0 до 2 г/л при 15° на пленке Б величина  $(S_{0,1})_{\min}$  возросла примерно в 2 раза, а при 25° — в 4 раза; величина  $(S_{0,1})_{\max}$  при тех же условиях возросла соответственно в 1,5 раза и в 2,5 раза.

Однако, если производить сравнение не максимальных величин светочувствительности, а отнесенных к некоторому постоянному коэффициенту контрастности ( $\gamma = \text{const}$ ), то картина меняется: с увеличением концентрации бромистого калия светочувствительность не увеличивается, а уменьшается. Степень снижения светочувствительности при этом различна для различных пленок (см. табл. 9—11), она зависит также от состава проявителя. Следует отметить, что в некоторых случаях (табл. 9) введение малого количества бромистого калия не понижает, а несколько повышает светочувствительность, отнесенную к  $\gamma = \text{const}$  (понятно, что понятие «малое количество бромистого калия» является относительным, это количество различно для различных эмульсий и проявителей). Если производить сравнение величин светочувствительности

Таблица 11

Зависимость светочувствительности от концентрации бромистого калия в проявителе (пленка В, гидрохиноновый проявитель)

Температура проявления	Содержание KBr, г/л	$S_{0,1}$		$S_{0,85}$		$\gamma_{\max}$
		минс.	$\gamma=1$	минс.	$\gamma=1$	
15	0	185	175	40	19	1,80
15	0,5	185	120	55	14	2,20
15	1	250	105	52	11	2,15
15	2	240	50	55	6	2,15
25	0	155	150	22	17	1,55
25	1	190	145	40	13	1,90
25	2	195	50	45	5	2,20

при постоянном коэффициенте контрастности ( $\gamma = \text{const}$ ), относительно близком к  $\gamma_{\max}$  (соответствующие экспериментальные материалы мы здесь не приводим), то величины светочувствительности изменяются относительно мало, они или остаются практически неизменными или несколько изменяются как в ту, так и в другую сторону.

Таким образом, как видно из изложенных материалов, литературные указания, приведенные выше, справедливы лишь отчасти, они не исчерпывают фактически наблюдаемых отношений. В заключение необходимо отметить, что значительное увеличение содержания бромистого калия в проявителе приводит к образованию дихроической вуали, что связано, несомненно, с растворяющим действием бромистого калия на галогенное серебро. С этой точки зрения несомненно, что бромистый калий не является совершенным противовуалирующим веществом.

#### 5. Исследование зависимости светочувствительности от содержания органических противовуалирующих веществ в проявителях

В последние годы в научной и патентной литературе с целью замены в проявителе бромистого калия было предложено большое количество органических противовуалирующих веществ [24]. Некоторые из них были исследованы нами в отношении влияния на светочувствительность при введении их в проявитель.

Опыты проводились по той же методике, что и с бромистым калием. Применялся метолгидрохиноновый проявитель Чибисова, в который вместо бромистого калия вводились различные количества исследуемых противовуалирующих веществ; в качестве светочувствительных материалов применялись негативные пленки. Результаты представлены в табл. 12—18. В этих таблицах, помимо величин светочувствительности и  $\gamma_{\max}$ , приведены также величины  $t(\gamma=1)$ , представляющие продолжительность достижения  $\gamma=1$ .

Как видно из приведенных экспериментальных материалов (см. табл. 12—18), исследованные противовуалирующие вещества в проявителе не одинаковы по своему действию на фотографические свойства пленок.



Такие вещества, как метилокситриазиндолизин (см. табл. 12) и меркаптобензимидазолсульфокислота (см. табл. 14), оказывают в исследованном интервале концентраций сильное тормозящее действие на процесс проявления [увеличение  $t(\gamma=1)$ ], но они почти не оказывают влияния на максимальные величины коэффициента контрастности ( $\gamma_{\max}$ ). Фенилтиотетразолдисульфид (см. табл. 13) также оказывает сильное тормозящее действие, но вместе с тем приводит к значительному увеличению максимального коэффициента контрастности ( $\gamma_{\max}$ ). Другие вещества (см. табл. 15—18) при исследованных концентрациях не оказывают тормозящего действия на процесс проявления, но в той или иной степени увеличивают величины  $\gamma_{\max}$ , причем особенно значительное увеличение  $\gamma_{\max}$  дает бензотриазол.

Все исследованные соединения оказывают в той или иной степени влияние на величины светочувствительности. Если наблюдать величины светочувствительности при некотором постоянном и не очень большом

Таблица 12

Зависимость светочувствительности от концентрации метилокситриазиндолизина в проявителе (пленка А)

Противо- вуал. вещество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	2100	1050	1300	525	100	170	1,75	1,3
2	2500	800	1050	560	100	150	1,80	2,0
4	2700	900	1250	650	105	190	1,80	2,6
8	2900	850	1150	700	85	155	1,90	2,8
16	2900	1050	1350	750	120	225	2,20	6,0
24	3000	1200	1700	800	140	250	2,45	12,0

Примечание. Наличие больших концентраций метилокситриазиндолизина в проявителе приводит к образованию дихронической вуали.

Таблица 13

Зависимость светочувствительности от концентрации бис-1-фенил-5-тиотетразолдисульфида в проявителе (пленка Б)

Противо- вуал. вещество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	1950	950	1150	535	65	130	1,95	1,3
0,05	2500	400	450	850	45	50	3,60	1,5
0,1	900	280	340	350	25	40	4,15	2,5
0,2	800	120	160	100	15	25	3	4,0

Таблица 14

Зависимость светочувствительности от концентрации меркаптобензимидазолсульфокислоты в проявителе (пленка А)

Противо- вуал. вещество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	2000	1125	1375	515	100	180	1,80	1,5
0,1	1900	1250	1300	420	100	160	1,95	1,5
0,2	1600	1100	1350	440	90	140	2,05	1,8
0,5	1600	950	1050	410	70	100	2,10	2,4
1	1500	950	1075	370	70	115	1,90	3,0
2	1600	700	800	330	40	90	1,85	3,4
4	1350	600	725	260	60	65	1,80	4,1

Таблица 15

Зависимость светочувствительности от концентрации нитробензимидазола в проявителе (пленка А)

Противо- вуал. вещество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	2100	1100	1300	500	95	175	1,70	1,5
0,05	2300	750	950	485	70	120	2,45	1,5
0,1	2150	250	550	515	30	70	2,40	1,5
0,2	2100	—	360	485	10	60	2,40	1,7
0,4	1950	80	140	425	—	20	2,25	2,0

Таблица 16

Зависимость светочувствительности от концентрации бензотриазола в проявителе. а) [Пленка Г (сильно вуалирующая, специально изготовленная без стабилизатора, с малым избытком бромидов в эмульсии)]

Противо- вуал. вещество, г/л	$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	манс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	300	170	270	1,05	3,8
0,1	440	140	200	1,25	3,9
0,2	720	—	190	1,40	3,5
0,5	1100	110	160	1,85	3,5
1,0	—	60	100	2,40	3,8



6) Пленка В

Противо- вуал. ве- щество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	2000	700	950	475	65	125	1,65	1,5
0,10	3900	440	670	820	40	85	2,50	1,5
0,25	4000	—	—	900	—	—	2,85	—
0,50	4000	140	240	950	7	50	3,20	1,5

Таблица 17

Зависимость светочувствительности от концентрации нафтотриазола в проявителе (пленка А)

Противо- вуал. ве- щество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	2000	1000	1300	550	85	160	1,85	1,4
0,1	3500	—	700	600	—	70	2,25	1,2
0,2	3500	260	530	650	25	65	2,30	1,4
0,35	3500	100	450	750	13	60	2,20	1,6

Таблица 18

Зависимость светочувствительности от концентрации фенилтиодиазолтиона в проявителе (пленка А)

Противо- вуал. ве- щество, г/л	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1$		
0	2100	1100	1300	530	90	165	1,75	1,7
0,05	1550	800	1100	500	65	125	2,35	1,6
0,1	1300	700	900	460	60	95	2,40	2,0

коэффициенте контрастности (при  $\gamma = 0,8$  или  $\gamma = 1,0$ ), то можно видеть, что все исследованные вещества, за одним исключением (метилокситриазиндолизин), приводят к снижению светочувствительности, тем больше, чем больше концентрация вещества в проявителе.

Вместе с тем, некоторые вещества, снижающие светочувствительность при  $\gamma = \text{const}$ , в большей или меньшей степени повышают ее, если для сравнения брать максимальные величины светочувствительности. К таким веществам относятся: метилокситриазиндолизин (см. табл. 12), фенилтиотетразолдисульфид (см. табл. 13), бензотриазол (см. табл. 16) и нафтотриазол (см. табл. 17). Особенно значительное повышение максимальной светочувствительности наблюдалось в случае бензотриазола. В случае нитробензимидазола (см. табл. 15) максимальные величины светочувствительности остались практически неизменными. В случаях

меркаптобензимидазолсульфокислоты (см. табл. 14) и фенилтиодиазолтиона (см. табл. 18) наблюдалось уменьшение величин светочувствительности не только при  $\gamma = \text{const}$ , но и максимальных,  $S_{\max}$ .

В случае фенилтиотетразолдисульфида (см. табл. 13) величины  $\gamma_{\max}$ ,  $(S_{0,1})_{\max}$  и  $(S_{0,85})_{\max}$  при возрастании концентрации противовуализирующего вещества прошли через максимум. Аналогичное явление наблюдалось в случае бромистого калия (табл. 19 и первая половина табл. 10). Весьма возможно, что указанное явление будет общим для всех или для большинства исследованных веществ, но переход через максимум совершается при очень различных концентрациях веществ и в одних случаях, например, при бензотриазоле и нафтотриазоле, максимум не был достигнут, так как мы не работали с относительно большими концентрациями, а в других случаях, например, при фенилтиодиазолтионе, максимум достигается уже при ничтожных концентрациях, которыми мы также не пользовались.

### 6. Исследование зависимости светочувствительности от выбора рецента проявителя

Представляло интерес, далее, проследить, как зависит светочувствительность от выбора рецента проявителя. Для сравнения были взяты следующие проявители: 1) метолгидрохиноновый проявитель Чибисова, 2) проявитель D-76, 3) проявитель № 2 ГОСТ 2817-40, 4) позитивный проявитель НИКФИ П-1, 5) проявитель D-8 и 6) проявитель и способ Оделла [21], — полуфизическое проявление. Как видно из этого перечня, Оделла [21], — полуфизическое проявление. Как видно из этого перечня, были испытаны проявители различного состава и назначения: 1) проявитель Чибисова относится к нормальным негативным проявителям, его состав соответствует проявителю № 1 стандарта ГОСТ 2817-50, 2) проявитель D-76 относится к негативным мелкозернистым проявителям, так же как и 3) проявитель № 2, рекомендованный согласно ГОСТ 2817-50 для испытания кинонегативных пленок, 4) проявитель П-1 является типичным проявителем для позитивных кинопленок, его состав соответствует проявителю № 3 ГОСТ 2817-50, 5) проявитель D-8 рекомендован фирмой Кодак, как проявитель «с максимальной энергией», по составу он является гидрохиноновым проявителем с едким натром, 6) способ Оделла относится к способам физического проявления до фиксации. В качестве светочувствительных материалов были использованы одна позитивная и четыре негативные пленки. Результаты опытов представлены в табл. 19.

Таблица 19

Зависимость светочувствительности от выбора рецента проявителя

а) Негативная пленка № 1

Проявитель	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$
	макс.	$\gamma=0,75$	$\gamma=0,75$	макс.	$\gamma=0,75$	$\gamma=0,75$	
Чибисова . . . . .	725	195	500	105	0	33	1,10
D-76 . . . . .	535	300	520	>90	0	42	1,15
№ 2 ГОСТ 2817-50 . . . . .	650	175	445	75	0	31	1,10
Позитивный П-1 . . . . .	700	110	425	100	0	23	1,05
D-8 . . . . .	600	95	250	>80	0	10	1,15
По способу Оделла . . . . .	65	65	—	—	0,5	—	>0,35



Помимо изложенных опытов, было предпринято сравнение по величинам светочувствительности проявителя Чибисова и проявителя, известного под названием Атомаль. Атомаль относится к мелкозернистым проявителям (на что указывает уже его название); согласно литературным данным [22], при проявлении кинонегатива до практически применяемых величин коэффициента контрастности ( $\gamma=0,8$ ) Атомаль дает заметно меньшую зернистость, чем обычные метолгидрохиноновые проявители. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 20.

Таблица 20

Сравнение проявителя Чибисова и Атомали  
а) Негативная пленка № 5

г° С	Проявитель	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
		макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1,5$	макс.	$\gamma=0,8$	$\gamma=1,5$		
25	Чибисова . . .	2000	600	2000	490	50	410	1,85	1,5
25	Атомаль . . .	2500	1400	2250	450	130	370	1,75	25,0

б) Негативная пленка № 6

г° С	Проявитель	$S_{0,1}$			$S_{0,85}$			$\gamma_{\max}$	$t_{(\gamma=1)}$ , мин.
		макс.	$\gamma=0,6$	$\gamma=1,0$	макс.	$\gamma=0,6$	$\gamma=1,0$		
20	Чибисова . . .	2100	500	1050	400	11	105	1,50	2
20	Атомаль . . .	2500	580	1550	400	34	140	1,40	32
25	Чибисова . . .	2000	—	750	410	—	90	1,50	1
25	Атомаль . . .	2800	1200	2000	450	40	230	1,65	25

На основании представленных результатов, нам кажется, можно прийти к следующим выводам. Обращает внимание, прежде всего, что физическое проявление до фиксирования (способ Оделла) дало во всех случаях значительно меньшие величины светочувствительности, чем любой из испытанных «химических» проявителей. При сравнении величин светочувствительности, достигаемых при работе с химическими проявителями, является существенным, при каких значениях  $\gamma$  производится сравнение. Как видно из табл. 19 и 20, по величинам максимальной светочувствительности ( $S_{\max}$ ) испытанные проявители различаются очень мало. Однако некоторое малое различие наблюдается, причем величины ( $S_{0,85}$ )<sub>макс</sub> различаются несколько больше, чем ( $S_{0,1}$ )<sub>макс</sub>. Наибольшие величины ( $S_{0,85}$ )<sub>макс</sub> дал почти во всех случаях проявитель Чибисова, наименьшие — проявитель № 2 ГОСТ 2817-50, но и эти два проявителя по величинам ( $S_{0,85}$ )<sub>макс</sub> различаются менее чем в 2 раза. Обращает внимание, далее, что все испытанные химические проявители дали практически одинаковые величины  $\gamma_{\max}$ . Поскольку максимальные величины светочув-



ствительности достигаются при продолжительностях проявления, при благоприятно соответствующих достиганию  $\tau_{\text{max}}$  сравнительно большим  $S$  проводилось при практически постоянных значениях  $\tau$  ( $\tau = \text{const}$ ).

Если сравнить величину светочувствительности при различных постоянных и малых величинах  $\tau$ , заметно отличающихся от  $\tau_{\text{max}}$ , то обнаруживаются весьма значительные различия между проявителями, причем различия для  $S_{0,8}$  больше, чем для  $S_{0,1}$ . При малых значениях  $\tau$  наибольшие величины светочувствительности во всех случаях были достигнуты с проявителем D-76, а наименьшие — с проявителем П-1; относительно большие величины  $S$  при малых значениях  $\tau$  были достигнуты также с проявителем № 2 ГОСТ 2817-50. Сравнение величин  $S$  при средних значениях  $\tau$  ( $\tau = 0,75$  или  $1,0$ ) также обнаруживает существенные различия между проявителями; так и во всех других случаях, различия величин  $S_{0,8}$  здесь больше, чем  $S_{0,1}$ . Проявитель D-76 по величинам светочувствительности здесь также занимает первое место, а позитивный проявитель и D-8 — последние места.

Сравнение проявителя Чибисова и проявителя Атомаль показывает, что эти два проявителя дают почти одинаковые величины  $(S_{0,1})_{\text{max}}$ ,  $(S_{0,8})_{\text{max}}$  и  $\tau_{\text{max}}$ , но Атомаль работает много медленнее, чем проявитель Чибисова. При малых значениях  $\tau$  ( $\tau = 0,8$  и  $0,5$ ) Атомаль дает заметно большие величины  $S_{0,8}$  (а также и  $S_{0,1}$ ), чем проявитель Чибисова (разница примерно в 3 раза).

Таким образом, приходится констатировать, что такие мелкозернистые проявители, как Атомаль или D-76, не только не приводят к снижению светочувствительности, как это принято думать, а при малых значениях  $\tau$  обеспечивают заметно большие величины  $S$ , чем обычные негативные проявители (как, например, проявитель Чибисова). Проявитель с «максимальной энергией» (D-8) ни в одном из опытов и ни при каких условиях сравнения величин  $S$  не дал преимуществ по сравнению с другими проявителями.

Наблюдавшиеся отношения, нам кажется, связаны в первую очередь с различной буферной емкостью проявителей и с различным содержанием в них бромистого калия. Проявитель D-76, согласно измерениям С. Г. Богданова и Н. В. Поляковой [23], обладает малой буферной емкостью, что и обеспечивает высокие величины светочувствительности при малых значениях  $\tau$ . Проявитель № 2 ГОСТ 2817-50 обладает еще меньшей буферной емкостью, чем D-76, но он, тем не менее, дает меньшие величины светочувствительности. Это обстоятельство, нам кажется, обусловлено тем, что проявитель № 2 содержит бромистый калий (2,5 г на литр), а мы выше уже показали, что бромистый калий приводит к снижению светочувствительности при малых значениях  $\tau$ . Относительно малые величины светочувствительности при малых значениях  $\tau$ , достигаемые в позитивном проявителе и в проявителе D-8, связаны, очевидно, как с большой буферной емкостью (согласно измерениям С. Г. Богданова и Н. В. Поляковой [23]), позитивный проявитель НИКФИ обладает буферной емкостью приблизительно в 10 раз большей, чем D-76, и в 20 раз большей, чем проявитель Агфа-12, соответствующий по составу проявителю № 2 ГОСТ 2817-50), так и с содержанием бромистого калия в этих проявителях (в позитивном проявителе содержится бромистого калия 4,5 г/л, а в проявителе D-8 содержится 30 г KBr на 1 л проявителя). К недостаткам проявителя D-8 с обсуждаемой точки зрения, относится также то, что в качестве проявляющего вещества взят только гидрохинон. Проявитель Чибисова, нам кажется,

является счастливым компромиссом: он забуферен хорошо [23], но содержит малое количество бромистого калия; в соответствии с этим он при малых значениях  $\tau$  дает, сравнительно с другими испытанными проявителями, средние величины светочувствительности, но по величинам  $S_{0,8})_{\text{max}}$  он выходит на первое место из числа испытанных проявителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Чибисов. Успехи научной фотографии, т. 1, 1951, стр. 5.
2. В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. 2-е изд., Госкиновиздат, 1941.
3. В. И. Шеберстов и Ю. И. Букин. Кинофотопр., 1932, сб. 1-й, стр. 101.
4. В. С. Чельцов и М. В. Крашенинникова. Фотоальманах, 1930, 3, стр. 106.
5. A. H. Nietz. The Theory of Development. Rochester, N. Y., 1922.
6. К. Миз. Теория фотографического процесса. ГТТИ, 1949.
7. W. Reinders a. M. Beukers. Trans. Farad. Soc. 1938, 34, 912.
8. Г. П. Фаерман. IX Congr. Intern. Phot. sc. et appl., Paris, 1936, 398.
9. E. R. Bullock. Chemical Reactions of the Photographic Latent Image, Rochester., N. Y., 1927.
10. Де-Бур. Электронная эмиссия и явления адсорбции, ОНТИ М., 1936.
11. Е. А. Кириллов и др. Труды Одесского гос. ун-та. Сборник физико-математического факультета и Научно-исследовательского института физики, т. 3, Одесса, 1951.
12. В. И. Шеберстов. Успехи научной фотографии, т. 3, 1955, стр. 183.
13. H. Staudé. ZS. f. Wiss. Phot., 1939, 38, 65.
14. В. И. Шеберстов. Кинофотохимпр., 1933, 1, № 2, 31.
15. T. H. James. Journ. Frankl. Inst.; 1945, 239, 41.
16. В. И. Шеберстов. Настоящий сборник, стр. 44.
17. В. И. Шеберстов. Кинофотопр., 1933, 1, № 2, 141.
18. Е. Ангерер. Научная фотография. Изд-во КУБУЧ, 1933, стр. 98.
19. В. А. Яштолд-Говорко. Руководство по фотографии, Госкиновиздат, 1951, стр. 95.
20. К. В. Чибисов. Труды НИИГиК, вып. 1, Л., 1930.
21. A. Odell. Brit. Journ. Phot., 1933, 80, 286, 303; 1934, 81, 91; 1938, 84, 310.
22. H. Debio u. A. Schilling. Wiss. Veröff. Agfa, 1937, 5, 139.
23. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. ЖПХ, 1950, 23, 702.
24. C. V. Neblette. Photography, its materials and processes, 5-th Edition, 1952.



В. Я. МИХАЙЛОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ  
ЧЕРНО-БЕЛЫХ АЭРОФИЛЬМОВ

В настоящее время для объективной оценки качества аэрофильмов и контроля процесса проявления установлены сенситометрические характеристики, являющиеся обязательными при приемке и оценке аэрофильмов. В отличие от производства кинофильмов, где экспозиция может регулироваться в широких пределах, при аэросъемке такой возможности не имеется. Поэтому получение аэрофильма с заданными характеристиками затруднительно, а часто, без применения специальных препаратов, и невозможно. Аэросъемка производится как при высоком, так и при низком стоянии солнца; наряду с высокочувствительными панхроматическими пленками, применяются и малочувствительные инфракрасные; диапазон скоростей затвора очень невелик. Все это обуславливает необходимость разработки специальной рецептуры для проявления аэрофильмов, снятых со значительной, например, 12-кратной, передержкой, а также и с недодержкой.

Особенно часто приходится проявлять передержанные аэрофильмы.

## 1. Проявление передержанных аэрофильмов

Чтобы выдержать определенную величину  $\gamma$ , необходимо проявлять аэрофильмы в течение соответствующего времени, в результате чего для передержанного аэрофильма максимальные плотности получаются недопустимо большими и могут соответствовать тому участку характеристической кривой, где градиент понижается. Сокращение времени проявления приводит к уменьшению  $\gamma$ , а это влечет за собой снижение интервала оптических плотностей  $\Delta D$  и в связи с этим ухудшение дешифрируемости изображения.

Для получения нормальных негативов необходимо было ввести в проявитель вещество, тормозящее проявление. Самый обычный тормозитель — бромистый калий — нас не удовлетворял, так как при его помощи не удавалось компенсировать очень большие передержки. Вследствие сильного снижения скорости проявления при больших количествах бромистого калия рост  $\gamma$  уменьшался и интервал оптических плотностей снижался. Более эффективным оказалось введение в проявляющий раствор растворителя металлического серебра или галлоидного серебра: в первом случае применялась красная кровяная соль, во втором — тиосульфат натрия.

Основной недостаток этого способа снижения плотностей заключался в уменьшении  $\gamma$  и  $\Delta D$ ; проявитель после работы мутнел вследствие выде-

ления металлического серебра, образующегося при восстановлении железистосинеродистого серебра или тиосульфата серебра.

Из всех испытанных веществ наиболее эффективными оказались некоторые органические соединения, применявшиеся нами ранее с целью уменьшения вуали, образующейся при длительном проявлении на перематывающих приборах. Большинство этих соединений при соответствующей концентрации способно сильно замедлить процесс проявления; при этом характеристическая кривая быстро достигает предельного значения  $\gamma$

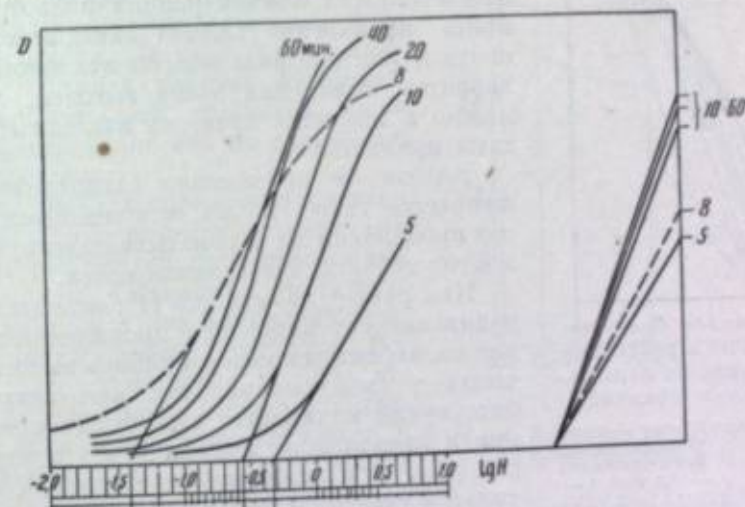


Рис. 1. Семейство характеристических кривых, полученных при проявлении в провителе, содержащем 1 г/л бензотриазола. Пунктирная кривая соответствует провителю без бензотриазола (контроль).

и при увеличении времени проявления передвигается параллельно. Уменьшение светочувствительности получается значительное, поэтому можно нормально проявлять даже 10—12-кратные передержки.

На рис. 1 приведено семейство характеристических кривых, полученных при проявлении в провителе, содержащем бензотриазол в количестве 1 г/л. Как видно из этих кривых, при нормальном времени проявления (10 мин.) величина  $\gamma$  значительно выше, чем у контрольной кривой (2,3 вместо 1,62), а светочувствительность (по X и D) в семь раз меньше; при пятиминутном проявлении  $\gamma$  почти равняется контрольной, а светочувствительность в 12 раз меньше. Если увеличить концентрацию бензотриазола, то разница в светочувствительности будет еще больше. Особенно наглядно влияние бензотриазола проявляется в снижении вуали; даже при часовом проявлении вуаль ниже, чем у контрольной сенситограммы.

Влияние концентрации бензотриазола на характеристическую кривую показано на рис. 2. Время проявления выбрано 24 мин., чтобы избежать недопроявления. Уже при 0,05 г/л бензотриазола вуаль снижается до нормальной величины. По мере увеличения концентрации бензотриазола кривая передвигается в сторону больших экспозиций, сохраняя максимальное значение  $\gamma$ .

На рис. 3 приведены семейства характеристических кривых для различных концентраций бензотриазола. В связи с сильным замедлением процесса проявления продолжительность его приходится увеличивать до часа и более; несмотря на это, вуаль не возрастает,  $\gamma$  повышается и достигает



максимального значения при концентрации бензотриазола 0,3—0,5 г/л; далее она несколько снижается, но все же остается значительно больше максимального значения, получаемого при проявлении без бензотриазола.

На рис. 4 показано изменение  $\gamma_{\max}$  в зависимости от концентрации бензотриазола; поскольку невозможно сопоставить значения  $\gamma$  для одного и того же времени проявления, были взяты максимальные значения для каждой концентрации. Из рисунка видно, что  $\gamma_{\max}$  может увеличиваться в 1,7 раза. Даже при очень больших концентрациях бензотриазола, когда проявление сильно замедляется,  $\gamma_{\max}$  почти в полтора раза больше исходной. Такой характер изменения очень выгоден, так как можно в широких пределах изменять результаты проявления.

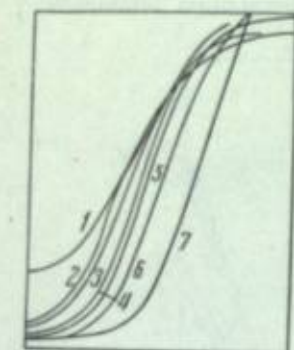


Рис. 2. Влияние бензотриазола, взятого в различных концентрациях на характеристическую кривую:

1 — контрольный опыт — проявление без бензотриазола; 2 — 0,05 г/л бензотриазола; 3 — 0,1 г/л; 4 — 0,3 г/л; 5 — 0,5 г/л; 6 — 1,0 г/л; 7 — 2,0 г/л. Время проявления — 24 мин.

Выгода от применения бензотриазола заключается также в том, что меняется характер проявления на перематывающем приборе и многие дефекты его сглаживаются.

Как ранее указывалось [1], вследствие выравнивающего характера проявления полученное на перематывающем приборе высоких значений  $\gamma$  невозможно, так как энергичный рост вуали начинается задолго до приближения к предельному коэффициенту контрастности ( $\gamma_{\infty}$ ). При наличии бензотриазола вуаль в сильной степени подавляется, поэтому возможно получение значительно большей величины  $\gamma$ , чем при нормальном проявлении в кювете.

При длительном проявлении, необходимом для получения нужной  $\gamma$ , обеспечивается равномерность проявления и полосатости не наблюдается.

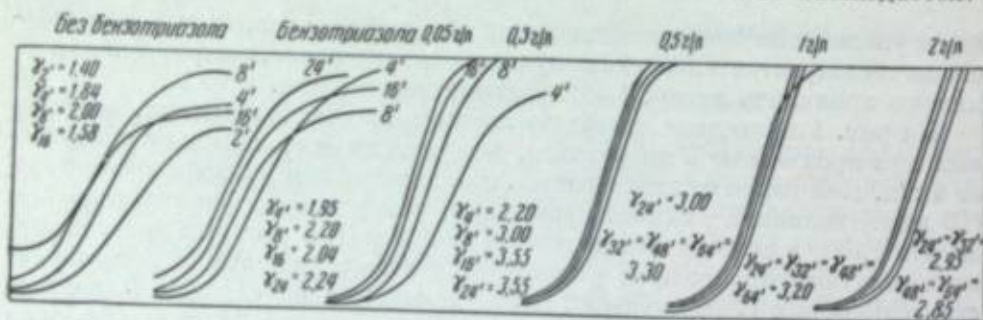


Рис. 3. Семейства характеристических кривых, полученные при введении в проявитель бензотриазола в разных концентрациях и без введения бензотриазола.

Другим, еще более эффективно действующим веществом является фенилмеркаптотетразол. На рис. 5 показано влияние этого препарата на проявление пленки панхром типа 10-400. Если пленка проявляется обычным способом, то при 16 мин. проявления вуаль достигает значения 0,70, а с 5 мг/л фенилмеркаптотетразола при 32 мин. величина вуали равна 0,26; при сравнении пленок, проявленных до одинаковой вуали, оказывается, что  $\gamma$  возрастает на 50%. При соответствующей концентрации фенилмеркаптотетразола и проявлении 64 мин. при вуали 0,08  $\gamma$  увеличивается вдвое, а  $S_4$  уменьшается на  $1/3$ .

При аналогичных опытах с инфракрасной концентрация фенилмеркаптотетразола 5 мг/л оказалась достаточной, чтобы резко снизить вуаль (рис. 6). Если же сравнивать результаты, полученные при одном значении вуали (0,30), то оказывается, что светочувствительность возрастает на 70%, а  $\gamma$  на 50%. Предельное увеличение  $\gamma$  в 2,5 раза происходит при времени проявления 128 мин. Весьма большая эффективность фенилмеркаптотетразола делает его полезным при репродукционных работах, когда приходится репродуцировать штриховые оригиналы; возможно, что он будет очень полезен при съемке через растр, так как сильно уменьшает влияние диффузного ореола. Однако применение его при полевых работах оказалось неудобным, так как требуется более точное дозирование его по сравнению с бензотриазолом.

Вследствие благоприятного влияния обоих названных веществ на величину  $\gamma$  интервал плотностей при проявлении не снижается. Объяснить значительное увеличение  $\gamma$  под влиянием бензотриазола можно двумя причинами. Во-первых, вследствие почти полного подавления вуали можно проводить длительное проявление и приближаться к  $\gamma_{\infty}$ . Действительно,  $\gamma_{\max}$ , полученная при проявлении с бензотриазолом, по величине приближается к  $\gamma_{\infty}$ , определенной путем вычисления или графическим способом.

Другой причиной и, пожалуй, более важной, является неодинаковое влияние веществ указанного типа на различно экспонированные кристал-

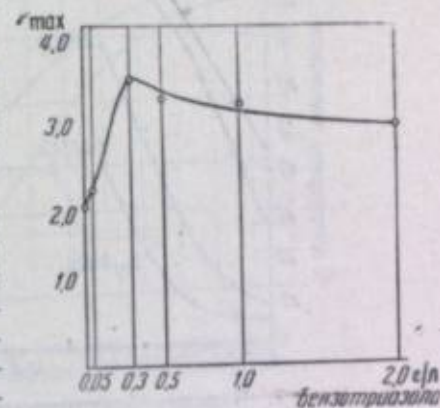


Рис. 4. Зависимость  $\gamma_{\max}$  от концентрации бензотриазола в проявителе.

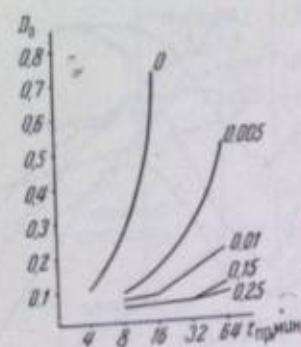


Рис. 5. Зависимость вуали ( $D_0$ ) от времени проявления при различных концентрациях фенилмеркаптотетразола (в г/л). Пленка Панхром 10-400.

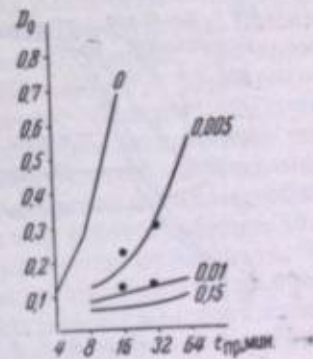


Рис. 6. Зависимость вуали ( $D$ ) от времени проявления при различных концентрациях фенилмеркаптотетразола (в г/л). Пленка Инфра.

лы галогенного серебра. Сравнивались поля сенситограмм для одних и тех же экспозиций. На рис. 7 показана остаточная плотность полей сенситограммы в процентах по отношению к плотности тех же полей сенситограммы, проявленной без фенилмеркаптотетразола. На рис. 8 приве-



ны аналогичные кривые для бензотриазола, взятого в концентрации 0,3 г/л и испытанного на разных светочувствительных материалах.

Г. А. Истомин наблюдал [2], что применение бензотриазола способствует увеличению разрешающей способности. Этот результат нетрудно объ-

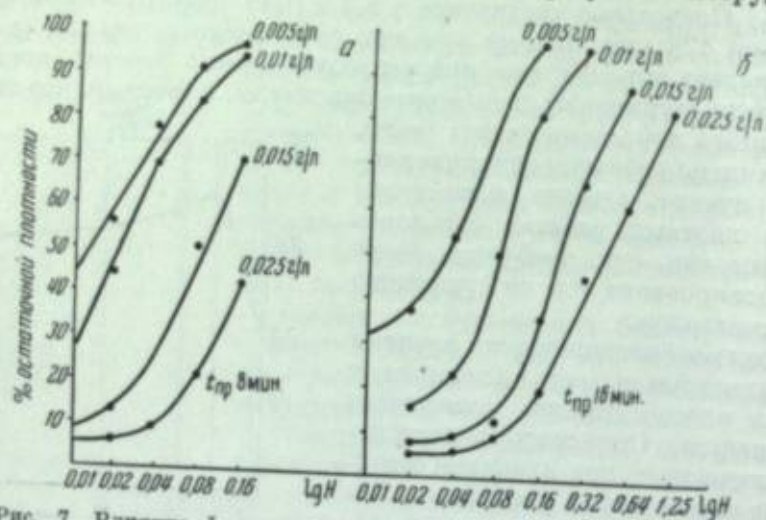


Рис. 7. Влияние фенилмеркаптотетразола, взятого в различных концентрациях, на плотности полей сенситограммы для пленок Панхром 10-400 (а) и Инфра (б)

яснить. Как показали многие исследования, разрешающая способность в сильной степени зависит от светорассеяния, разрешающая способность в эмульсионном слое (диффузный ореол). Степень засветки эмульсионных кристаллов постепенно на-

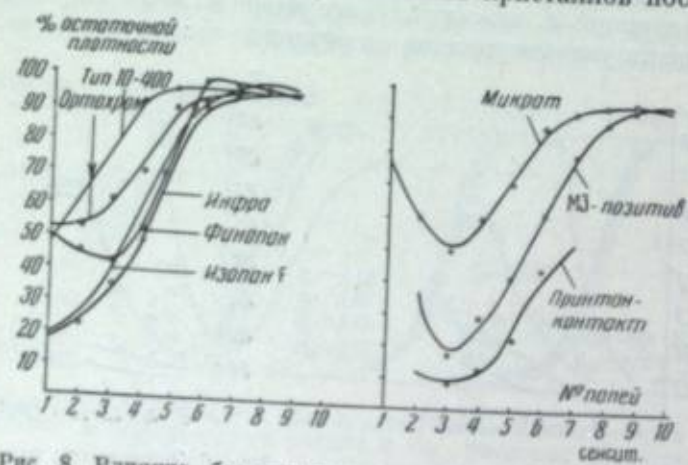


Рис. 8. Влияние бензотриазола на плотности различных полей сенситограммы для разных светочувствительных материалов.

Концентрация бензотриазола 0,3 г/л. Время проявления 16 мин.

дает от края экспонированного участка в сторону неэкспонированного. Так как бензотриазол в сильной степени препятствует слабо экспонированным зернам проявляться, то, естественно, ширина диффузного ореола будет меньше, а разрешающая способность поэтому увеличится. Это показано на рис. 9, заимствованном из работы Г. А. Истомина, в которой

определение разрешающей способности проводилось путем фотографирования раstra Фуко. При определении разрешающей способности цветной пленки, проводившемся на резольвометре, П. В. Захаровым было также

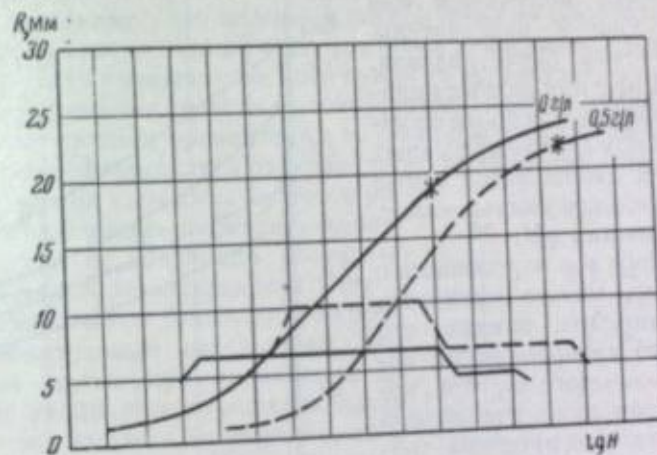


Рис. 9. Влияние бензотриазола на величину разрешающей способности при различных плотностях изображения раstra. Сплошные линии относятся к проявителю без бензотриазола, а пунктирные — к такому же проявителю, содержащему бензотриазол.

констатировано увеличение разрешающей способности на 12—20% при наличии в проявителе бензотриазола.

Из рис. 8 видно, что преимущественное влияние бензотриазола на слабо экспонированные участки одинаково для всех испытанных материалов, имеющих различную сенсibilизацию и разную микроструктуру (пленки Панхром тип-10, Инфра, Ортохром, Финпан, Изопан F, Принтон-контакт, МЗ-позитив, Микрат). Таким образом, указанное влияние не связано с фотографическими свойствами самого светочувствительного материала.

Так как в фотографической практике применяются проявители, имеющие различную щелочность, то представлялось интересным выяснить влияние бензотриазола в проявителях с различным значением pH.

В кислом щавелевожелезном проявителе, имевшем pH=4,8, никакого влияния бензотриазола не обнаружено.

Из обычных проявителей применялся проявитель Агфа-12, где путем увеличения соды pH изменялась от 8,6 до

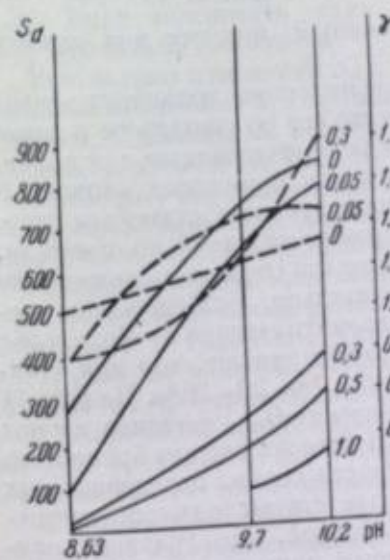


Рис. 10. Зависимость  $S_d$  и  $\gamma$  от pH при различных концентрациях бензотриазола.

Время проявления 16 мин.

10,2, а также проявитель с бурой (D-76).

Из всего обширного материала здесь приводятся лишь некоторые данные на рис. 10, где показано изменение  $S_d$  и  $\gamma$  для разных значений pH при различных концентрациях бензотриазола. При малом значении pH свето-



чувствительность резко снижается, при более высоких значениях pH это различие делается меньше, и требуется большое количество бензотриазола, чтобы снизить  $S_d$  до той величины, какая получается при малых pH уже с незначительным количеством бензотриазола. Величины pH и  $\gamma$  при разных количествах бензотриазола более схожи, но во всяком случае при малых значениях pH наблюдается также более значительное уменьшение  $\gamma$ , чем при больших pH.

Сопоставляя все изложенное о бензотриазоле, можно высказать предположение, что влияние его связано с его адсорбцией на поверхности бромистого серебра, которая протекает лишь в кислой среде. Торможение процесса проявления, следовательно, связано с тем, что бензотриазол является ингибитором центров и таким путем количество ит, достигнутое поверхностью бромистого серебра, уменьшается. При увеличении pH процесс проявления идет более энергично, а тормозящее влияние бензотриазола остается постоянным, поэтому для слабых проявителей оно выражено сильнее.

В связи с применением бензотриазола, естественно, возникает вопрос о преимуществе его по сравнению с давно известным и рекомендованным для проявления передержек бромистым калием. В одной из своих прежних статей мы рекомендовали бромистый калий, но отметили, что применение его связано со снижением  $\gamma$ , что нежелательно, особенно при проявлении в перематывающем приборе, где  $\gamma$  всегда получается меньше, чем при обычном проявлении, на 20—30%. На рис. 11 показано изменение  $D_{max}$  негатива и  $\gamma$  под влиянием большого количества бромистого калия. Плотности сильно передержанных негативов соответствуют той части характеристической кривой, где градиент снижается, поэтому применение бромистого калия менее эффективно.

## 2. Проявление недодержанных аэрофильмов

Еще в 1950 г. нами было установлено, что введение гидразина в проявитель увеличивает светочувствительность. Более подробные исследования (1952 г.), прове-

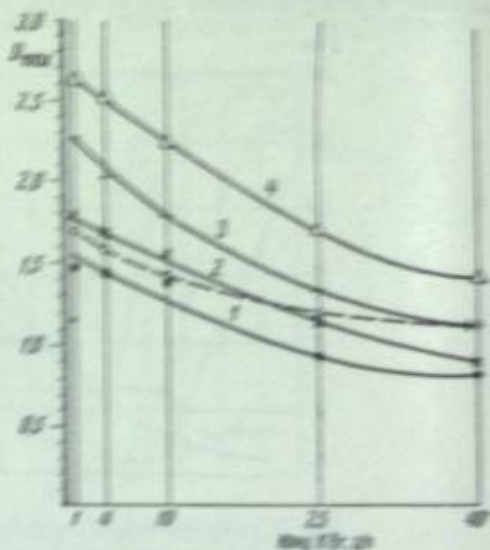


рис. 11. Зависимость  $\gamma$  и  $D_{max}$  негатива, полученный с разным количеством, от концентрации КВг в проявителе:

1 — нормальная выдержка; 2 — передержка 20 минут; 3 — передержка 40 минут; 4 — высокая температура.

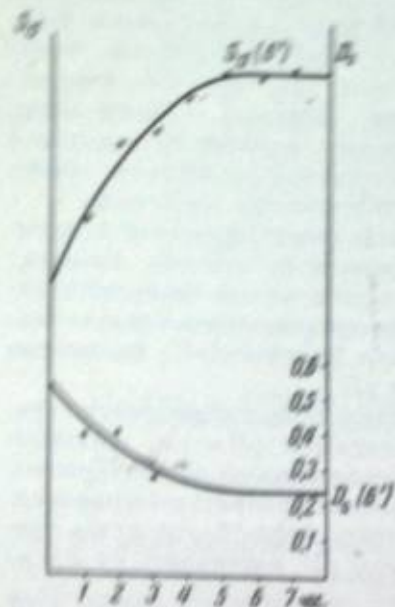


рис. 12. Зависимость  $S_d$  и  $\gamma$  от времени выдержки проявителя с гидразином

денные с целью уточнения условий использования гидразина в проявителе, привели к некоторым полезным для практики выводам.

Еще в первой нашей работе было рекомендовано вводить гидразин за 3 часа до применения проявителя. В дальнейшей работе этот вопрос был уточнен и установлено, что полезный период стояния проявителя с гидразином продолжается от 3 до 24 час.; при более длительном стоянии эффективность усиления уменьшается, хотя вуаль не возрастает; характер изменения фотографических свойств светочувствительности и вуали в зависимости от времени стояния проявителя с гидразином показан на рис. 12. Первоначально мы отказывались от совместного применения гидразина и бензотриазола, но при этом из-за быстрого роста вуали приходилось проявлять короткое время, что не позволяло достигать предельной светочувствительности. Опыты сочетания гидразина и бензотриазола привели к положительным результатам, так как в этом случае при проявлении до предельной вуали светочувствительность возрастала не только относительно, но и по абсолютной величине. Так, если при обычном проявлении в течение 8 мин. светочувствительность была 460 при вуали 0,26, то при проявлении в течение 16 мин. в проявителе, содержащем 0,2 г/л гидразина и 0,1 г/л бензотриазола, светочувствительность возрастала до 2300 при вуали 0,28, а  $\gamma$  увеличивалась с 1,58 до 2,36. Если применять один гидразин, то  $\gamma$  несколько снижается.

Результаты изменения  $S_d$  и  $\gamma$  при проявлении проявителем, содержащим бензотриазол и различные концентрации гидразина, показаны на рис. 13.

В полевых партиях для проявления аэрофильмов применяют, как правило, перематывающие приборы. Так как условия проявления на них резко отличаются от условий проявления в кюветах, то были поставлены многочисленные опыты проявления длинных отрезков пленки — до 60 м. При применении самых различных соотношений между количествами бензотриазола и гидразина увеличить светочувствительность больше, чем в 2<sup>1/2</sup> раза, не удалось. Объясняется это тем, что время проявления увеличивается пропорционально длине пленки, а вуаль при этом возрастает так, как если бы процесс протекал такое же время в кювете, поэтому предельная величина вуали наступает раньше, чем будет достигнута максимальная светочувствительность.

С целью наилучшего использования гидразина проводились опыты введения его в проявитель, имеющие различную величину pH. В проявителе Агфа-12 вводились разные количества гидразина, от 0,2 г/л до 1,0 г/л; никакого увеличения светочувствительности не наблюдалось, и вуаль мало увеличилась. При сильно щелочных проявителях, содержащих трехзамещенный фосфат натрия или едкую щелочь, наблюдалось очень сильное вуалирование, вследствие чего приходилось или сокращать время проявления, или же вводить бензотриазол в большом количестве, что ограничивало величину светочувствительности, которая всегда получалась меньше, чем у проявителей с карбонатом.

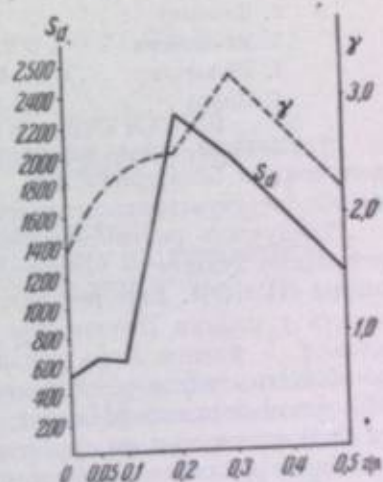


рис. 13. Изменение  $S_d$  и  $\gamma$  пленки Панхром тип 10 в зависимости от концентрации гидразина в проявителе с бензотриазолом. Пленка Панхром тип 10-400.



Выводы в отношении полезности применения проявителя, содержащего гидразин и бензотриазол, сделаны на обычно применяемой аэропленке Панхром тип 10.

Были также поставлены опыты введения указанных веществ в проявитель при обработке других светочувствительных материалов различной сенсибилизированных и имеющих различную микроструктуру; зернистость изображения определялась по методу Каллье. Ниже приводится перечень использованных пленок с указанием величины зернистости по коэффициенту Каллье:

1. Микрат . . . . .	16	6. Ортохром . . . . .	31
2. Фивонап . . . . .	26	7. Принтон контакт . . . . .	32
3. МЗ-позитив . . . . .	28	8. Изонахром . . . . .	33
4. МЗ-негатив . . . . .	30	9. Панхром (форматная) . . . . .	34
5. Инфра . . . . .	30	10. Панхром тип 10 . . . . .	47

Результаты оказались совершенно противоположны тем, какие были получены с бензотриазолом, который приблизительно одинаково влиял на все светочувствительные материалы.

Наилучшие результаты были получены с пленкой Панхром тип 10, несколько худшие — увеличение чувствительности в 3 раза — с пленкой инфра НИКФИ. Еще меньшее увеличение светочувствительности наблюдалось у пленки Изонахром (на 50%) и форматной панхроматической пленки. У пленок Агфа увеличения светочувствительности не наблюдалось. Очень малое увеличение светочувствительности показала пленка МЗ, а также пленка Микрат, несмотря на более развитую поверхность галогенного серебра по сравнению с другими пленками.

Такие различия в поведении пленок можно объяснить различным состоянием поверхности кристаллов, что связано с технологией изготовления пленок.

В заключение следует отметить, что бензотриазол применим не только при проявлении аэрофильмов, но и при репродукционных работах с целью увеличения контрастности штриховых негативов. Очень хорошие результаты он дает также при проявлении фотобумаг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Михайлов. Труды ЦНИИГАиК, вып. 82. Геодезиздат, 1951.
2. Г. А. Истомин. Настоящий сборник, стр. 17.

Г. Г. БАГАЕВА, Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ  
и Т. М. ЛЕВЕНБЕРГ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОЯВЛЕННЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ

#### III. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОЯВИТЕЛЯ И СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИХ НОРМ ПРОЯВЛЕНИЯ НА ЗЕРНИСТОСТЬ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ПОЧЕРНЕНИЙ

##### 1. Введение

Успехи фотографической оптики, открывшие перед фототехникой новые возможности, и связанное с этим развитие малоформатной фотографии и кинематографии потребовали улучшения структурных свойств фотографических материалов, т. е. улучшения их способности к воспроизведению мелких деталей оптического изображения. Это задача заключается в повышении разрешающей способности фотографических слоев и уменьшении их зернистости. Мы понимаем здесь под зернистостью неравномерность оптической плотности проявленного фотографического слоя, обнаруживаемую уже при небольших масштабах увеличения. Как было ранее нами предложено [1], мы будем называть эту неравномерность макрозернистостью в отличие от истинной дисперсности почернения (размеров серебряных зерен), которая обнаруживается лишь при высоких масштабах увеличения и которую мы называем микрозернистостью. Как предыдущие наши работы [2, 3], так и настоящая посвящены исследованию макрозернистости.

Принято считать, что улучшение структурных свойств фотографических изображений может быть достигнуто двумя путями: посредством усовершенствования структурных свойств самих слоев и посредством усовершенствования процесса их проявления. Для потребителей фотографических материалов единственным доступным является второй путь. Здесь борьба с вредным влиянием зернистости шла также в двух направлениях: в направлении подбора сенситометрических норм проявления негатива и позитива, являющихся оптимальными в отношении зернистости позитивного изображения, и в направлении разработки рецептуры специальных, так называемых мелкозернистых, проявителей. Ниже будут рассмотрены обе эти возможности.

##### 2. Подбор оптимальных сенситометрических норм проявления

Контраст позитивного изображения при двуступенном негативно-позитивном процессе с использованием лишь прямолинейных участков



характеристических кривых пропорционален произведению

$$\gamma_{\text{neg}} \cdot \gamma_{\text{пов}} = C.$$

В случае идеального процесса для получения правильного воспроизведения тонов постоянная тоновоспроизведения  $C$  (постоянная Гольдберга) должна равняться 1; во всех реальных процессах из-за рассеяния света в фотографической камере и других причин, приводящих к понижению контраста результирующего позитивного изображения, для достижения правильного тоновоспроизведения необходимо, чтобы постоянная  $C$  была больше 1. При этом для каждого конкретного типа фотографических процессов постоянная  $C$  должна иметь вполне определенное значение; так, для киноизображения величина  $C$  принимается в настоящее время равной 1,1—1,2.

Таким образом, подбор оптимальных сенситометрических норм проявления должен заключаться, казалось бы, в отыскании таких соотношений  $\gamma_{\text{neg}}$  и  $\gamma_{\text{пов}}$ , которые бы при данном значении  $C$  обеспечивали возможно меньшую макрозернистость позитивного изображения. Однако в нашей предыдущей работе [2] мы, используя фотографический проекционный метод определения макрозернистости [3, 4], показали, что таких оптимальных соотношений  $\gamma_{\text{neg}}$  и  $\gamma_{\text{пов}}$  не существует; макрозернистость позитивного изображения для данной пары фотографических материалов (негатив — позитив), как и его контраст, полностью определяется значением постоянной тоновоспроизведения  $C$  и с изменением последней изменяется пропорционально ей.

Позднее то же самое было подтверждено результатами проведенных В. И. Голубевой практических съемок. Для этой цели были выбраны две киноплёнки — Кинонегатив МЗ и Ультрарапид Агфа, весьма сильно различающиеся как по микрозернистости, так и по светочувствительности. На этих киноплёнках производилась съемка двух различных объектов, из которых один — здание — имел интервал яркостей около 1 : 45, а другой — стенд с портретами и текстами, находившийся в помещении, — около 1 : 10. Полученные негативы были проявлены в проявителе № 2 по ГОСТ 2817-50 до двух различных значений коэффициента контрастности. Проявление производилось в бачках при  $+18,0 \pm 0,5^\circ$ . В конце каждого рулона впечатывалась сенситограмма. Значения коэффициентов контрастности ( $\gamma_{\text{neg}}$ ), до которых были проявлены негативы, а также соответствующие им значения светочувствительности ( $S_{0,2}$ ) и фактора зернистости ( $G$ ), определенные для почернения с  $D_{\pi} = 0,5$ , приведены в табл. 1.

Экспозиция при съемке подбиралась таким образом, чтобы негативное изображение во всех случаях целиком лежало на прямолинейном участке характеристической кривой, а минимальная оптическая плотность  $D_{\text{мин}}$  соответствовала началу прямолинейного участка. Положение точки  $D_{\text{мин}}$  на характеристической кривой, а также значения  $\gamma_{\text{neg}}$  определялись по сенситограммам, проявленным вместе с негативами. Печать с негативов производилась контактным способом, особое внимание обращалось на тщательность прижима. Для печати с негативов здания использовалась пленка Кинопозитив-2, а для печати с негативов стенда — Позитив нитро I. Позитивы проявлялись в проявителе П-1 при  $+18,0 \pm 0,5^\circ$  в кювете при перемешивании кистью. Время проявления позитивов подбиралось таким образом, чтобы во всех случаях постоянная тоновоспроизведения равнялась  $1,25 \pm 0,02$ . Таким образом, различные позитивы были получены при одном и том же значении  $C$ , но при различных соотношениях  $\gamma_{\text{neg}}$  и  $\gamma_{\text{пов}}$ . Значения  $\gamma_{\text{neg}}$  и соответствующие им значения  $\gamma_{\text{пов}}$ , а также значения  $G$  приведены в табл. 2.

Таблица 1

Сенситометрическая характеристика негативных пленок

Объект съемки	Фотографический материал	$\gamma_{\text{neg}}$	$S_{0,2}$ (в ед. ГОСТ)	$G$
Здание	Кинонегатив МЗ . . . . .	0,75	20	6,5
		0,95	60	—
	Ультрарапид . . . . .	0,75	9,0	11
		1,10	30	—
Стенд *	Кинонегатив МЗ . . . . .	0,65	12	—
		0,80	25	—

Таблица 2

Сенситометрическая характеристика позитивных изображений

Объект съемки	Фотографический материал	$\gamma_{\text{neg}}$	$\gamma_{\text{пов}}$	$C$	$D_{\text{мин}}$ позитива	$D_{\text{макс}}$ позитива
Здание	Кинонегатив МЗ . . . . .	0,75	1,70	1,28	0,45	1,76
		0,95	1,30	1,24	0,45	1,76
	Ультрарапид . . . . .	0,75	1,70	1,28	0,59	1,82
		1,10	1,15	1,26	0,60	1,84
Стенд	Кинонегатив МЗ . . . . .	0,65	1,90	1,24	0,48	1,78
		0,80	1,55	1,24	0,49	1,80

Выдержки при печати, как и при съемке, выбирались таким образом, чтобы изображение целиком лежало на прямолинейном участке характеристической кривой позитивного материала, что контролировалось по сенситограммам, проявленным вместе с позитивами. Все позитивные изображения одного и того же объекта, полученные с негативов, проявленных до различных значений  $\gamma_{\text{neg}}$ , всегда имели одинаковые минимальные ( $D_{\text{мин}}$ ) и максимальные ( $D_{\text{макс}}$ ) оптические плотности; значения этих плотностей также приведены в табл. 2.

Зернистость полученных позитивов изучалась путем статической проекции их на бесструктурный экран. Проекция производилась при помощи диапроектора с объективом Оритар,  $f = 10$  см. Увеличение при проекции равнялось  $38\times$ , освещенность составляла 50 люкс. Наблюдение производилось на расстоянии 0,5 м от экрана. Каждая пара позитивов, соответствующих одному и тому же негативному материалу, но различным соотношениям  $\gamma_{\text{neg}}$  и  $\gamma_{\text{пов}}$ , рассматривалась одновременно.



Ни для одной из таких пар никаких различий в степени макрозернистости изображения обнаружить не удалось. В то же время все позитивы, отпечатанные с негативов, полученных на пленке Ультрарапид, имели значительно большую макрозернистость, чем позитивы, напечатанные с негативов, полученных на пленке Кинонегатив МЗ, что, естественно, объясняется более высокой собственной макрозернистостью пленки Ультрарапид по сравнению с пленкой Кинонегатив МЗ.

Отсутствие различий в макрозернистости позитивных изображений, соответствующих одинаковому значению постоянной тоновоспроизведения, но различным соотношениям  $\gamma_{\text{neg}}$  и  $\gamma_{\text{poz}}$ , согласуется с результатами нашей предыдущей работы [2]. Так как макрозернистость не может быть уменьшена и путем уменьшения  $C$ , поскольку это привело бы к искажениям в воспроизведении тонов, то мы приходим к выводу, что оптимальных в отношении зернистости сенситометрических норм проявления не существует.

Этот вывод противоречит известной работе Крэбтри и Швингела [5], в которой они приходят к заключению, что оптимальным в отношении макрозернистости является проявление кинонегатива до низкого значения коэффициента контрастности  $\gamma_{\text{neg}} = 0,6-0,7$ , а кинопозитива — до высокого значения коэффициента контрастности  $\gamma_{\text{poz}} = 1,7-1,8$ . В результате упомянутой работы, а также потому, что, как принято считать, широта негативных материалов больше при низких значениях  $\gamma_{\text{neg}}$ , нежели при высоких, такие нормы проявления и установились в настоящее время в практике кинопромышленности.

Нам кажется, что если выводы Крэбтри и Швингела и были справедливы для фотографических материалов того времени (1932 г.), то они во всяком случае не приложимы к современным фотографическим материалам. Между тем, проявление негативной пленки до высокого значения коэффициента контрастности имеет значительные преимущества, поскольку при этом существенно возрастает используемая светочувствительность негативных материалов. Это видно хотя бы на примере использованных нами пленок Кинонегатив МЗ и Ультрарапид: при переходе от  $\gamma_{\text{neg}} = 0,75$  к  $\gamma_{\text{neg}} = 1,0$  светочувствительность обеих возрастает примерно в три раза (см. табл. 1).

Возрастание светочувствительности при увеличении степени проявленности негатива не сопровождается ухудшением других свойств последнего. Так, разрешающая способность пленок мало зависит от времени проявления [6], а фотографическая широта, вопреки распространенному мнению, практически постоянна в широком диапазоне времен проявления.

### 3. Проблема «мелкозернистого» проявления

Как уже говорилось выше, попытки усовершенствования процесса проявления с целью уменьшения макрозернистости изображения производились также в направлении разработки рецептуры специальных проявителей. В литературе [7, 8, 9] описано и зарубежной химико-фотографической промышленностью выпущено большое число негативных проявителей, рекомендуемых как «мелкозернистые». Этим проявителям приписывается способность давать почернения с меньшей зернистостью, нежели та, которая получается при проявлении в обычных проявителях. Существует взгляд, что мелкозернистые проявители позволяют получить также и более высокую разрешающую способность [10].

В целом анализ вопроса о мелкозернистом проявлении приводит к заключению, что оно основано на двух принципах [11, 12]. Первый прин-

цип заключается в том, чтобы тем или иным способом не допустить образования больших оптических плотностей в негативном изображении и тем самым понизить его зернистость. Избежать образования больших плотностей можно, либо применяя малоактивные медленно работающие проявители, либо проявители с низкой буферной емкостью [13]. В отличие от обычных проявителей те и другие позволяют при удобных временах проявления получить мало контрастное негативное изображение, в котором отсутствуют большие плотности. Существенно отметить, что достигаемая в малоактивных и в некоторых медленно работающих проявителях светочувствительность, оцененная по начальному участку характеристической кривой, значительно выше той, которую дают при проявлении до столь низкого значения коэффициента контрастности обычные проявители. Это дает возможность проявлять до низкой контрастности, без потери светочувствительности.

Второй принцип мелкозернистого проявления заключается во введении в проявитель веществ, растворяющих галоидное серебро, или в применении проявляющих веществ, обладающих этой способностью. При наличии в проявителе растворителей галоидного серебра наряду с процессом химического проявления в значительной мере идет и процесс физического проявления. Это является причиной возникновения мелких серебряных зерен, а в связи с этим, и уменьшения зернистости. В качестве растворителей галоидного серебра обычно используются роданистые соли, а также тиосульфат и сульфит натрия. К числу проявляющих веществ, обладающих специфической способностью растворять галоидное серебро, относятся *p*-фенилендиамин, *o*-фенилендиамин и ряд их производных [14], а также производные *o*-аминофенола [15] (например, проявляющее вещество в фирменном проявителе Атомаль).

Имеются указания [11, 12], что мелкозернистые проявители первой группы, позволяя получить при нормальных временах проявления мягкие, мало контрастные негативы, обладающие вследствие малой проявленности и малой зернистостью, не дают выигрыша в макрозернистости результирующего позитивного изображения, если последнее имеет нормальную контрастность. Это согласуется с нашими выводами [2] о роли степени проявленности негативного и позитивного материалов при неизменном значении постоянной тоновоспроизведения. Зернистость позитивного изображения определяется лишь значением  $C$ . Это позволяет думать, что при сенситометрически сопоставимых условиях проявления негативных материалов в различных проявителях, т. е. при проявлении их до одинакового значения коэффициента контрастности, различие в зернистости негативов, даваемой «мелкозернистыми» и обычными проявителями, может исчезнуть. Имеются данные, подтверждающие эту точку зрения [12, 15, 16], а также данные о том, что разрешающая способность не зависит от состава проявителя [6].

Относительно мелкозернистых проявителей второй группы, способных растворять галоидное серебро, в литературе есть указания [11, 14], что они даже при проявлении до одинакового значения  $\gamma$  дают почернения с более тонкой структурой, нежели обычные проявители. Поэтому роль растворителей галоидного серебра должна быть исследована особо.

Наиболее интересное исследование ставит себе целью, во-первых, сравнение макрозернистости негативных почернений, проявленных при сенситометрически сопоставимых условиях в обычных и в мелкозернистых проявителях различного состава, и, во-вторых, — изучение влияния содержащихся в проявителях растворителей галоидного серебра на макрозернистость почернения.



## 4. Реципура исследованных проявителей и методика эксперимента

В качестве основных объектов исследования (п. 5) были выбраны шесть проявителей, весьма различных по своему химическому составу и кинетике проявления (табл. 3). Три из них представляют собой обычные проявители

Таблица 3

Состав исследованных обычных и «мелкозернистых» проявителей<sup>1</sup>

№ проявителя	Проявитель	Содержание компонентов, г/л											рН	
		гидрохинон	метол	п-фенилендиамин	глицин	о-оксиэтиламинофенол	амидол	сульфит натрия (безв.)	едкая щелочь KOH (NaOH)	сода (безв.)	бура	м-фосфат натрия		бромистый калий
1	Скоростной . . . . .	15	15	—	—	—	—	50	42 (30)	—	—	—	1,0	12,0
2	№ 1 по ГОСТ (Чибисова) . . . . .	5	1,0	—	—	—	—	26	—	20	—	—	1,0	10,1
3	Амидоловый . . . . .	—	—	—	—	—	5	25	—	—	—	—	—	7,3
4	D-76 . . . . .	5	2	—	—	—	—	100	—	—	2	—	1,5	[8,6]
5	Атомаль . . . . .	—	—	—	—	6	—	100	—	10	—	1	0,5	[9,1]
6	Сиз-III . . . . .	—	—	10	6	—	—	90	—	—	—	—	—	7,8

<sup>1</sup> Количество веществ показано при расчете на 100%-ное содержание действующего начала. В исследованных сульфите натрия и соде ни сульфат, ни бикарбонат обнаружены не были. Проставленные в скобках значения рН взяты из литературных данных, остальные непосредственно измерены.

тели. Это — скоростной метолгидрохиноновый проявитель с едкой щелочью и проявляющие со средней скоростью метолгидрохиноновый проявитель № 1 по ГОСТ 2817-50 (проявитель Чибисова) и амидоловый проявитель без щелочи. Три других проявителя были выбраны из числа общепризнанных «мелкозернистых» проявителей. Среди них имеются «выравнивающий» метолгидрохиноновый проявитель D-76, содержащий в качестве щелочи буру и потому имеющий низкое значение рН, проявитель Атомаль, в котором проявляющим веществом служит о-оксиэтиламинофенол и содержится большое количество сульфита, и, наконец, п-фенилендиамино-глициновый проявитель Сиз-III [7] без щелочи и с большим количеством сульфита натрия. Реципура всех этих проявителей и соответствующие значения рН приведены в табл. 3.

С целью изучения характера действия растворителей галогенного серебра на зернистость проявленного фотографического изображения [п. 6] были исследованы проявители, отличающиеся друг от друга лишь содержанием растворителя галогенного серебра. В качестве растворителей использовались сульфит натрия, тиосульфат натрия и роданистый калий (табл. 4).

За исходный рецепт для исследования влияния концентрации сульфита натрия был принят рецепт метолового проявителя № 2 по ГОСТ 2817-50. Оставляя в этом проявителе концентрации всех остальных компонентов неизменными, мы изменяли концентрацию сульфита от рецентной (125 г/л) до 7 г/л, уменьшая ее последовательно вдвое (см. табл. 4).

Таблица 4

Состав проявляющих растворов с переменным содержанием растворителей галогенного серебра

№ проявителя	Содержание компонентов, г/л											рН
	гидрохинон	метол	амидол	сульфит натрия (безв.)	роданистый калий	тиосульфат натрия	едкий натр	сода (безв.)	бура	бромистый калий	автоматическое серебро	
7 (№ 2 по ГОСТ)	—	8	—	7	—	—	—	5,75	—	2,5	—	9,0
8	—	8	—	15	—	—	—	5,75	—	2,5	—	8,9
9	—	8	—	30	—	—	—	5,75	—	2,5	—	8,8
10	—	8	—	60	—	—	—	5,75	—	2,5	—	8,7
11	—	8	—	125	—	—	—	5,75	—	2,5	—	8,7
12 (№ 1 по ГОСТ)	5,0	1,00	—	26	—	0	—	20	—	1,00	—	10,1
13	5,0	1,00	—	26	—	5,0	—	20	—	1,00	—	10,1
14	5,0	1,00	—	26	—	20	—	20	—	1,00	—	10,2
15	—	5,0	—	100	0	—	0,40	—	2,0	0,50	—	—
16 (DK-20)	—	5,0	—	100	1,0	—	0,40	—	2,0	0,50	—	8,15
17	—	5,0	—	100	3,0	—	0,40	—	2,0	0,50	—	—
18 (проявитель Оделла)	—	—	2,0	15	—	40	—	—	—	—	4	8,5

При исследовании влияния тиосульфата за исходный был взят метолгидрохиноновый проявитель № 1 по ГОСТ 2817-50 (проявитель 12). В этот проявитель вводилось от 5 до 20 г/л тиосульфата натрия при неизменной концентрации других компонентов.

Влияние концентрации роданистого калия изучалось на метоловом проявителе DK-20. Этот проявитель нормально содержит в качестве растворителей галогенного серебра 1 г/л роданистого калия и 100 г/л сульфита натрия. В рецепте DK-20 нами изменялась концентрация роданистого калия от 0 до 3 г/л.

Кроме того, поскольку воздействие на зернистость растворителей серебра, вводимых в проявитель, связывают с увеличением доли физического проявления в общем процессе проявления, был исследован чисто физический проявитель Оделла [17].

Промежуток времени между моментом изготовления каждого данного проявителя и моментом его использования был всегда одним и тем же. Для проявителей 1, 3 и 6 (см. табл. 3) он равнялся примерно полутора часам, а для всех остальных проявителей — 20—24 час. Проявитель 18 (см. табл. 4), в соответствии с рекомендацией его автора, использовался сразу по изготовлению.



В каждом из рассмотренных проявителей было произведено полное сенситометрическое испытание одного или двух фотографических материалов по ГОСТ 2817-50; окончательным результатом испытания явились кривые кинетики проявления. Отклонение от ГОСТ 2817-50 было допущено лишь в отношении экспонирования, которое в большинстве опытов производилось не на сенситометре ФОР-4, а на дисковом сенситометре Хертнера и Дрейфаца. Дело в том, что, как выяснилось, в некоторых случаях ступенчатый графитный или сенситометра ФОР-4 имеет несколько зернистую структуру<sup>1</sup>, которая при печати в какой-то мере изображается на сенситограмме. Поскольку сами сенситограммы в дальнейшем использовались нами для определения фактора зернистости, это явление было нежелательным. Однако, как показали специально поставленные опыты, различия в структуре почернений, полученных при экспонировании на том или ином сенситометре, сказываются лишь на абсолютных значениях фактора зернистости, но не изменяют характера наблюдаемых зависимостей.

Производство сенситограмм производилось при  $+20,0 \pm 0,5^\circ$  при перемешивании проявителя резиновой кистью, а в случае физического проявителя Бресса при  $+18,0 \pm 0,5^\circ$  без перемешивания, так как в таком растворе на кисти оседает серебро.

Фактор зернистости определялся фотографическим проекционным методом, подробно описанным в одной из наших предыдущих работ [3]. Для экспонирования гранулограмм применялся разработанный Ю. Н. Горюховским и В. М. Девильем [4] проекционный гранулометр.

Для каждого проявителя и для каждого времени проявления или, иначе говоря, для каждого полученного нами значения коэффициента контрастности на сенситограммах выбирались от трех до пяти полей с различными значениями оптической плотности. С этих полей печатались гранулограммы, по которым затем определялся фактор зернистости. Таким образом, для каждого проявителя получали семейство кривых зависимости фактора зернистости почернения от его оптической плотности. Каждая кривая семейства соответствовала определенному времени проявления и, следовательно, определенному значению коэффициента контрастности. Сравнивая между собой эти семейства, мы могли весьма полно судить о характере работы каждого проявителя.

Следует отметить, что разные группы опытов производились на фотографических бумагах с различными значениями среднего градиента, характеризующего их контрастность. Поэтому между собой сопоставимы в отношении абсолютных значений фактора зернистости следующие три группы опытов: а) с проявителями 1-6, б) с проявителями 7-14 и в) с проявителями 15-18.

### 5. Сравнение макрозернистости почернений, полученных при проявлении в проявителях разных типов

Шесть проявителей, приведенных в табл. 3, были подвергнуты сенситометрическому и гранулометрическому исследованию, которое проводилось на двух негативных фотографических материалах: Кинонегатив типа А и Кинонегатив типа Б. Гранулограммы этой серии опытов печатались на нормальной глиняной бумаге Унибром № 3.

Кривые кинетики проявления для всех шести проявителей представлены на рис. 1 и 2. На рис. 3-8 для обоих материалов приведены семейства кривых зависимости фактора зернистости от оптической плотности

<sup>1</sup> В сенситометрах разных выпусков эта структура проявляется в различной мере.

почернения при проявлении в тех же шести проявителях в течение разных времен (т. е. до разных значений  $\gamma$ ).

Из сравнения кривых рис. 1 и 2, относящихся к различным проявителям, видно, что в большинстве случаев с уменьшением скорости проявле-

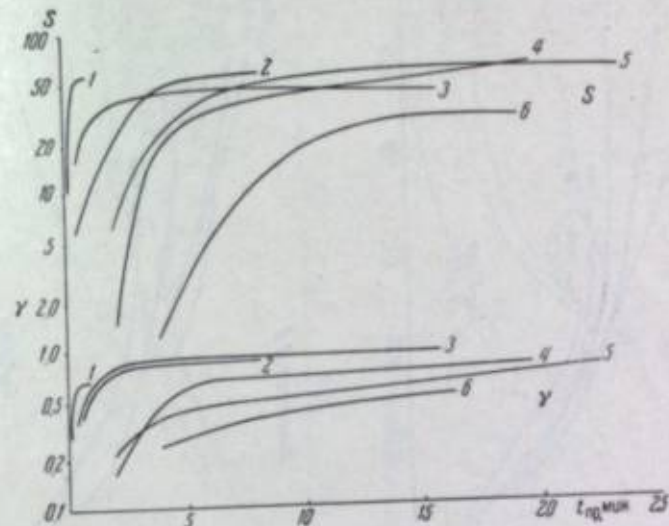


Рис. 1. Кинетика проявления пленки Кинонегатив типа А. Проявители: 1 — скоростной метолгидрохиновый; 2 — № 1 по ГОСТ 2817-50; 3 — амидоловый; 4 — D-76; 5 — Атомаль; 6 — Сиз-III.

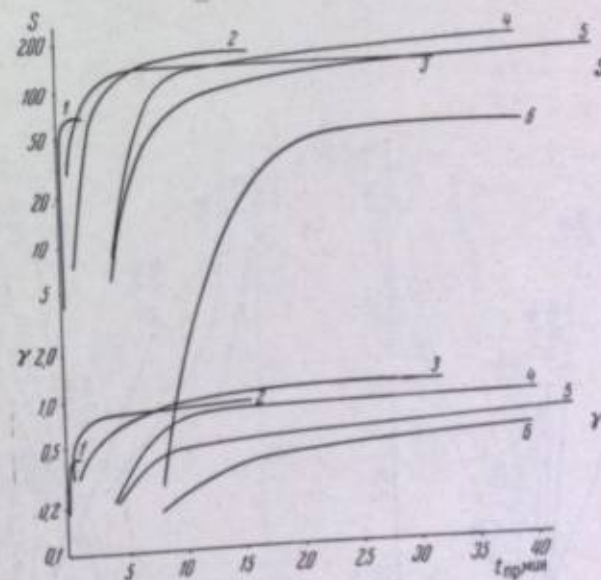


Рис. 2. Кинетика проявления пленки Кинонегатив типа Б. Проявители: 1 — скоростной метолгидрохиновый; 2 — № 1 по ГОСТ 2817-50; 3 — амидоловый; 4 — D-76; 5 — Атомаль; 6 — Сиз-III.

ния, т. е. с увеличением времени, необходимого для получения данного значения коэффициента контрастности, светочувствительность, достигаемая за это время, увеличивается; это отмечалось уже и ранее [12, 15, 16]. Особо высокую светочувствительность дает проявитель Атомаль.



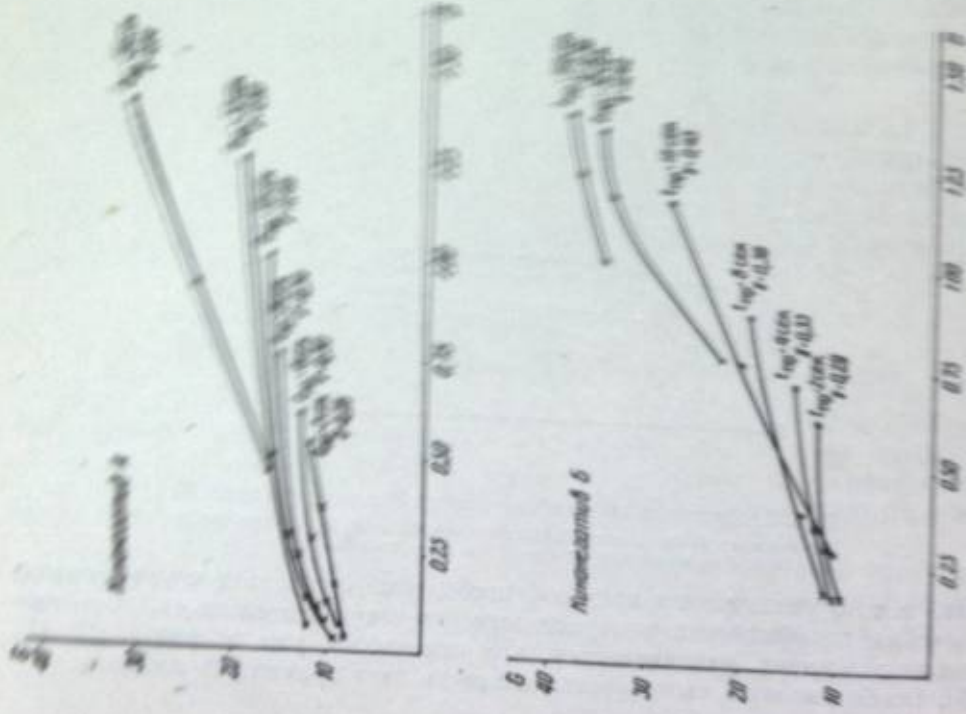


Рис. 3. Зависимость фактора шершавости от оптической плотности почернения при проявлении в амидоловом проявителе.

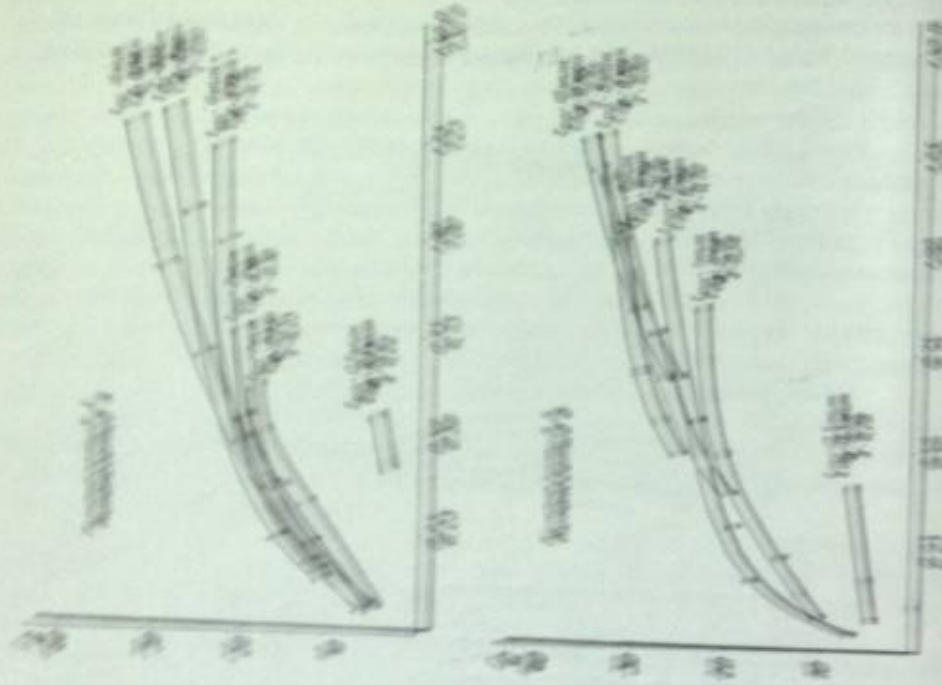


Рис. 4. Зависимость фактора шершавости от оптической плотности почернения при проявлении в амидоловом проявителе.

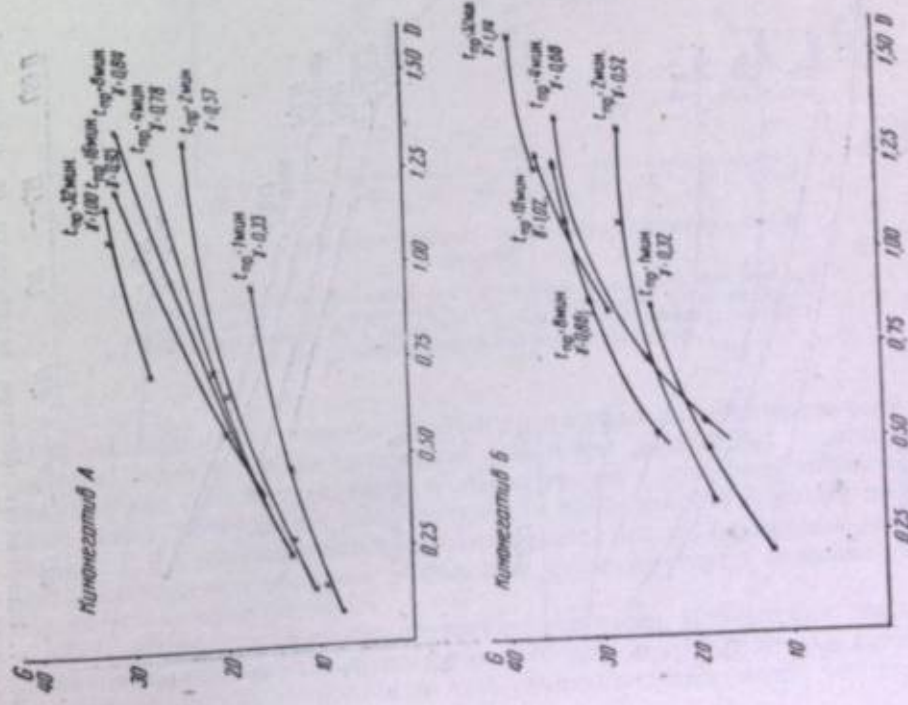


Рис. 5. Зависимость фактора шершавости от оптической плотности почернения при проявлении в амидоловом проявителе.

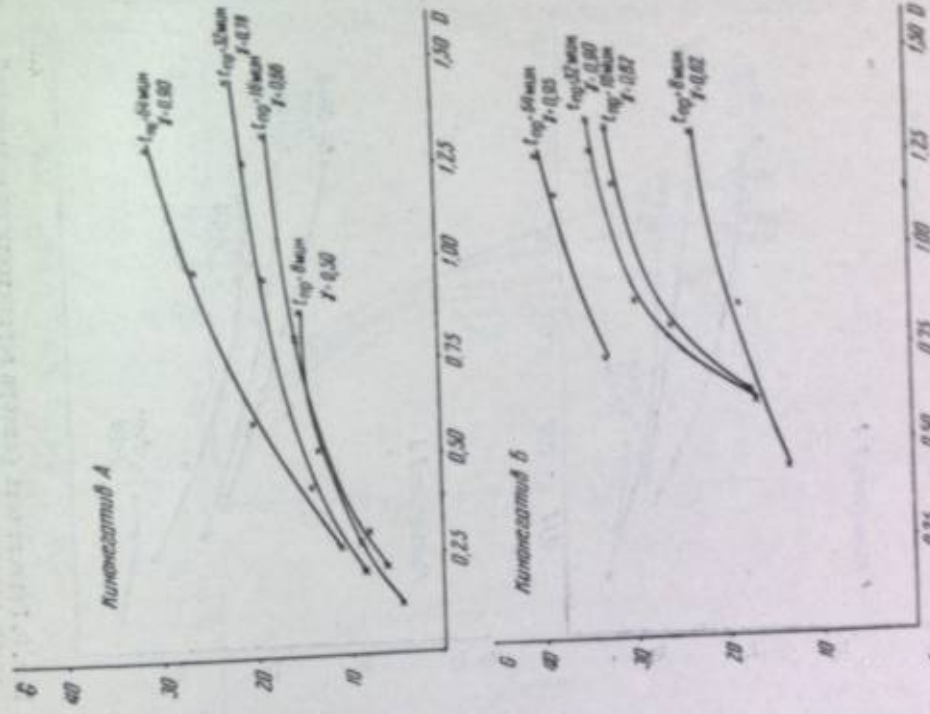


Рис. 6. Зависимость фактора шершавости от оптической плотности почернения при проявлении в проявителе D-76.



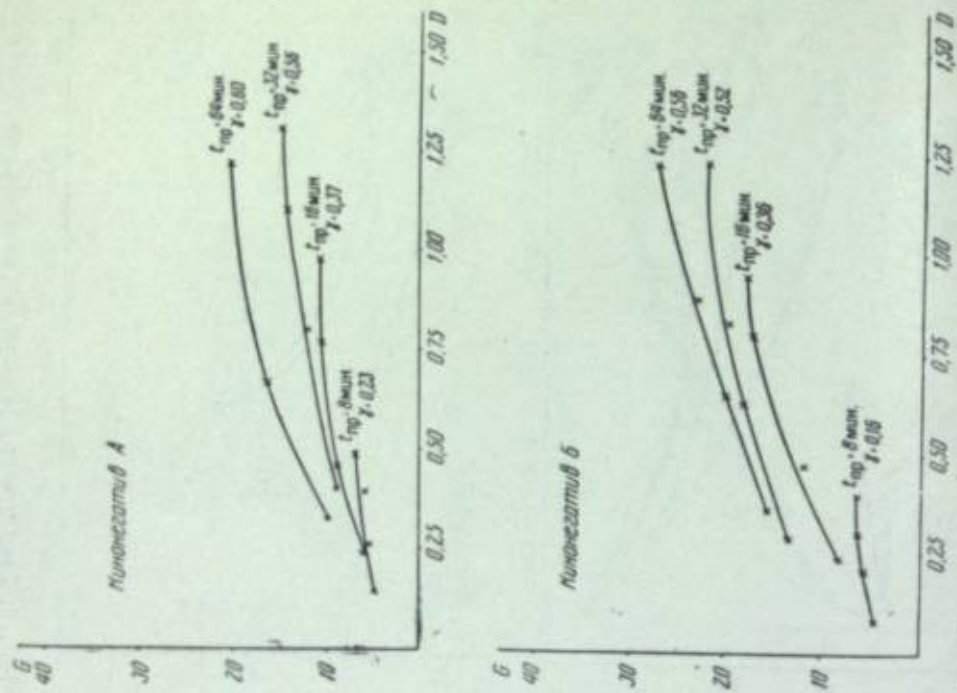


Рис. 8. Зависимость фактора зернистости от оптической плотности почернения при проявлении в проявителе Спв-III.

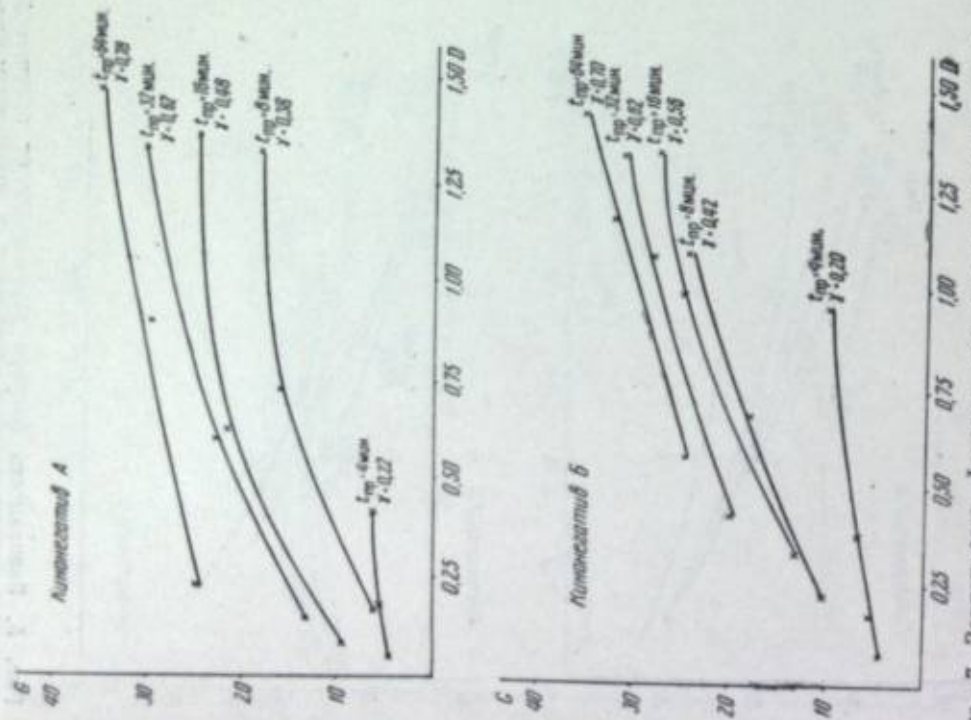


Рис. 7. Зависимость фактора зернистости от оптической плотности почернения при проявлении в проявителе Атомаль.

Кривые рис. 3—8 показывают, что при данном времени проявления фактор зернистости всегда увеличивается с ростом оптической плотности почернения и, следовательно, с ростом экспозиции. С увеличением време-

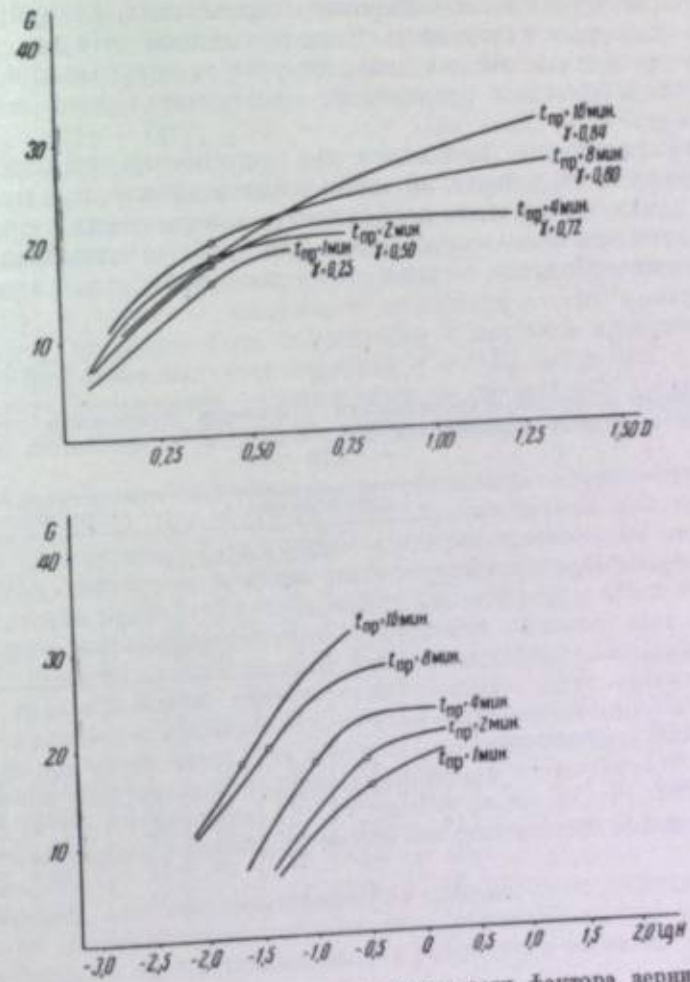


Рис. 9. Сопоставление кривых зависимости фактора зернистости:

а) от плотности почернения и б) от логарифма экспозиция для одного и того же материала (нионегатива типа А) при разных временах проявления в проявителе № 1 по ГОСТ (разных коэффициентах контрастности).  $\circ$  — точки равной оптической плотности.

ни проявления (т. е. с ростом степени проявленности) кривые зависимости фактора зернистости от оптической плотности почернения смещаются в направлении больших значений  $G$ . Исключение в этом отношении составляют лишь почернения, полученные при проявлении в обычных проявителях 1, 2, 3 и имеющие оптическую плотность, меньшую единицы: для них часто наблюдается обратное — большим  $\gamma$  соответствуют меньшие значения фактора зернистости.

Объяснение этого явления состоит в следующем. Почернения, имеющие одинаковую оптическую плотность, но полученные при различных временах проявления, всегда создаются за счет различных экспозиций: чем больше



время проявления, тем меньше экспозиция, и обратно (см. рис. 9, где один и те же экспериментальные данные представлены в двух системах координат  $-G, D$  и  $G, \lg H$ ). Поэтому в нашем случае при постоянной оптической плотности закономерности  $G = f(t_{пр})$  при  $H = \text{const}$  и  $G = \varphi(H)$  при  $t_{пр} = \text{const}$  действуют в противоположных направлениях, и результат определяется их взаимным наложением. Если при данном значении оптической плотности преобладающей оказывается первая из них, то макрозернистость будет расти со временем проявления, а если вторая — то она будет падать.

Уже из кривых рис. 3—8 видно, что нет особенно существенного различия в зернистости почернений, одинаковых по плотности и проявленных до одного и того же значения коэффициента контрастности в проявителях, весьма различных по своему составу. Для удобства сопоставления нами были путем интерполяции составлены сводные табл. 5 и 6, в которых при-

Таблица 5

Сводные данные о светочувствительности и факторе зернистости двух пленок, проявленных в разных проявителях до  $\gamma = 0,65$ , а в проявителе Сиза-III до  $\gamma = 0,50$

№ проявителя	Проявитель	Кинонгатив типа А				Кинонгатив типа Б			
		$t_{пр}$ , мин	S	$G_{\gamma}$		$t_{пр}$ , мин	S	G	
				$D_{\gamma=0,5}$	$D_{\gamma=0,8}$			$D_{\gamma=0,5}$	$D_{\gamma=0,8}$
1	Скоростной . . . . .	0,7	50	16	22	—	—	—	—
2	№ 1 по ГОСТ (проявитель Чибисова) . . . . .	1,5	12	20	21	1,5	15	22	25
3	Амидоловый . . . . .	3,0	30	17	21	3,5	110	22	27
4	D-76 . . . . .	14	35	13	16	9	110	—	19
5	Атомаль . . . . .	32	65	23	26	32	140	21	26
6	Сиза-III . . . . .	30	30	11	17	32	50	16	19

Таблица 6

Сводные данные о светочувствительности и факторе зернистости двух пленок, проявленных в разных проявителях до  $\gamma = 0,80$

№ проявителя	Проявитель	Кинонгатив типа А				Кинонгатив типа Б			
		$t_{пр}$ , мин	S	$G_{\gamma}$		$t_{пр}$ , мин	S	G	
				$D_{\gamma=0,5}$	$D_{\gamma=0,8}$			$D_{\gamma=0,5}$	$D_{\gamma=0,8}$
2	№ 1 по ГОСТ (проявитель Чибисова) . . . . .	7	30	21	24	6	140	25	30
3	Амидоловый . . . . .	5	40	18	23	8	130	23	29
4	D-76 . . . . .	37	60	15	20	16	140	—	24
5	Атомаль . . . . .	65	70	24	28	64	180	23	28

ведены для  $\gamma = 0,65$  и  $\gamma = 0,80$  значения светочувствительности, фактора зернистости и времени проявления, отвечающие  $D_{\gamma} = 0,50$  и  $D_{\gamma} = 0,80$ . В тех случаях, когда  $\gamma = 0,65$  не достигается, значения всех величин даны для  $\gamma = 0,50$ .

Из таблиц следует, что макрозернистость сенситометрически сопоставимых почернений колеблется от одного проявителя к другому в пределах  $\pm 20-25\%$  от среднего значения; исключение отсюда составляет лишь одно почернение на пленке Кинонгатив типа А, полученное в проявителе D-76 ( $\gamma = 0,65$ ,  $D_{\gamma} = 0,50$ ). При этом «мелкозернистые» проявители отнюдь не всегда дают меньшие значения фактора зернистости, чем обычные проявители. Правда, наименьшую зернистость имеют почернения, проявленные в мелкозернистом проявителе D-76, но наибольшей зернистостью обладают почернения, также проявленные в одном из мелкозернистых проявителей, а именно Атомале, описанном в литературе [14] в качестве «истинного мелкозернистого» проявителя. Проявитель Сиза не может быть сопоставлен с другими проявителями, так как он не позволяет получить значения  $\gamma = 0,65$ , но и при  $\gamma = 0,50$  макрозернистость почернений, проявленных в проявителе Сиза, мало отличается от макрозернистости почернений, проявленных в проявителе D-76.

Следует отметить, что чем выше макрозернистость сенситометрически сопоставимых почернений, тем меньше различия, получаемые при проявлении в разных проявителях. Таким образом, как раз при высокой макрозернистости, когда получение эффекта мелкозернистого проявления особенно желательно, состав проявителя сказывается меньше всего. Но и наибольшее наблюдаемое понижение фактора зернистости, которое дает проявитель D-76 по сравнению с проявителем Атомаль и которое составляет примерно 40%, едва ли можно считать существенным. Действительно, это понижение соответствует примерно такому изменению предельного масштаба увеличения, какое имеет место при переходе от одного формата фотографической бумаги к следующему, большему (например, от формата  $9 \times 12$  см к формату  $13 \times 18$  см, от формата  $13 \times 18$  см к формату  $18 \times 24$  см и т. д.). Вряд ли такой выигрыш в масштабе увеличения может иметь большое практическое значение.

Таким образом, при сенситометрических сопоставимых условиях проявления мы не обнаруживаем существенного различия между мелкозернистыми и обычными проявителями весьма различного состава.

## 6. Влияние растворителей галогенного серебра, вводимых в проявитель, на макрозернистость почернений

При исследовании проявителей, отличающихся только содержанием того или иного растворителя галогенного серебра, была принята, как уже говорилось выше, та же методика, как и при исследовании проявителей различного состава. Для изучения проявителей с различным содержанием сульфата натрия (проявители 7—11, см. табл. 4) и тиосульфата натрия (проявители 12—14), с одной стороны (опыты В. А. Березовской), и проявителей с различным содержанием роданистого калия (проявители 15—17) и физического проявителя Оделла (проявитель 18), с другой стороны (опыты Р. В. Оксман), применялись пленки Кинонгатив типа А разных номеров эмульсий и фотографические нормальные глянцевые бумаги Унибром № 3 также разных номеров эмульсий.

Полученные в результате общесенситометрического испытания кривые кинетики проявления для проявителей 7—11, 12—14 и 15—17 приве-



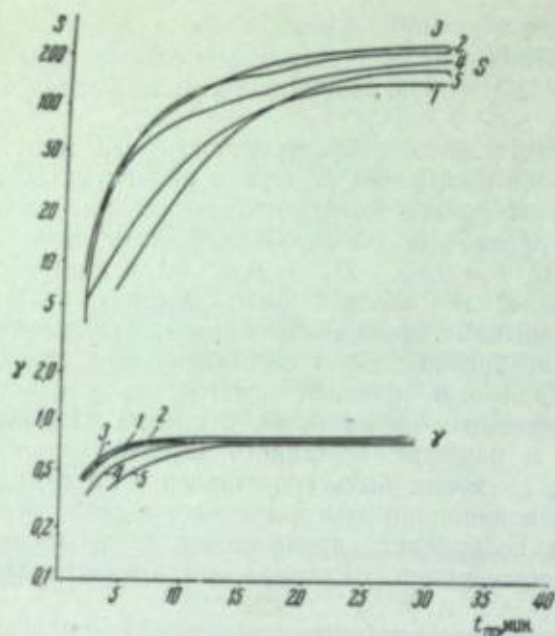


Рис. 10. Кинетика проявления пленки Кинонегатив типа А при проявлении в проявителях, отличающихся друг от друга лишь содержанием сульфита натрия:

1 — проявитель 7 (7 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ); 2 — проявитель 8 (15 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ); 3 — проявитель 9 (30 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ); 4 — проявитель 10 (60 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ); 5 — проявитель 11 (125 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).

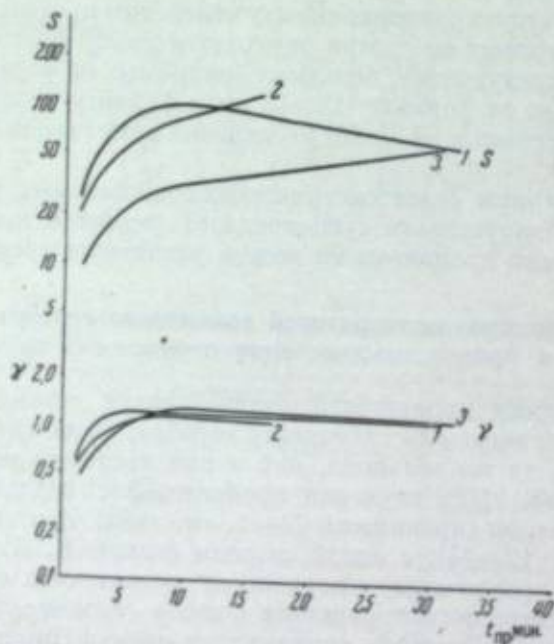


Рис. 11. Кинетика проявления пленки Кинонегатив типа А при проявлении в проявителях, отличающихся содержанием тиосульфата натрия:

1 — проявитель 12 (0 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 2 — проявитель 13 (5 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 3 — проявитель 14 (20 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

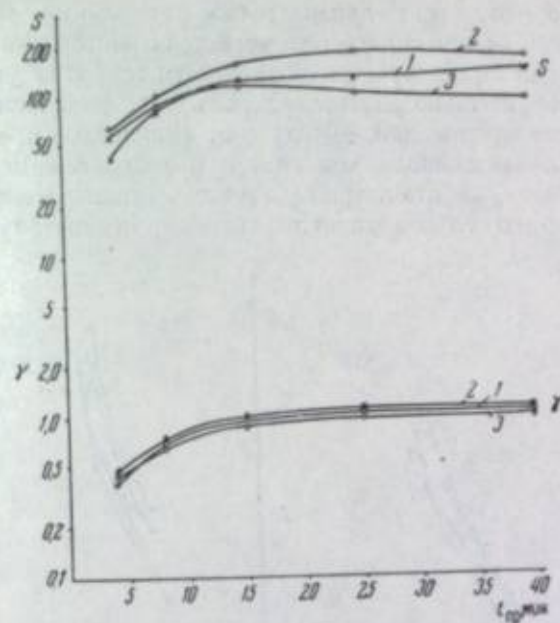


Рис. 12. Кинетика проявления пленки Кинонегатив типа А при проявлении в проявителях, отличающихся содержанием роданистого калия:

1 — проявитель 14 (0 г/л  $\text{KCNS}$ ); 2 — проявитель 15 (1 г/л  $\text{KCNS}$ ); 3 — проявитель 16 (3 г/л  $\text{KCNS}$ ).

Таблица 7

Влияние растворителей галогенного серебра на светочувствительность и кинетику проявления

№ проявителя	Растворитель галогенного серебра	Содержание растворителя, г/л	$t_{пр}$ до $\gamma = 0,65$ мин	$S_{0,2}$ при $\gamma = 0,65$ (в ед. ГОСТ)
7	Сульфит натрия	7	4,0	12
8		15	5,0	50
9		30	6,0	60
10		60	7,0	65
11		125	10	30
12	Тиосульфат натрия	0	1,5	35
13		5	2,0	25
14		20	3,0	15
15	Роданистый калий	0	6,5	90
16		1	7,5	85
17		3	8,0	90

дены, соответственно, на рис. 10, 11 и 12. В проявителе Оделла сенситограммы проявлялись только в течение времени, рекомендованного автором [17] (1 час). В табл. 7 приведены времена проявления и значения светочувствительности при проявлении до  $\gamma = 0,65$ .



Оказывается, что во всех случаях время проявления, необходимое для достижения данного значения  $\gamma$ , увеличивается с ростом концентрации растворителя галлоидного серебра. Это объясняется тем, что с увеличением концентрации растворителя повышается удельный вес физического проявления в общем процессе проявления. Между тем, физическое проявление всегда есть процесс более медленный, чем химическое проявление. Светочувствительность в случае сульфата натрия растет до концентрации 60 г/л, а затем начинает падать. В случае тиосульфата натрия светочувствительность

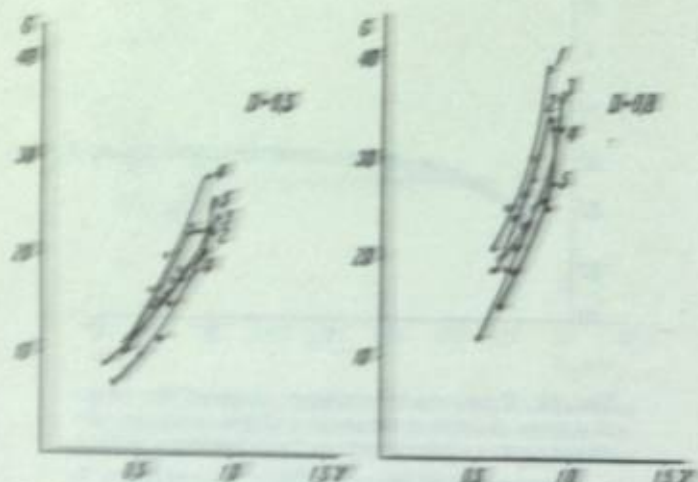


Рис. 13. Зависимость фактора зернистости пленки Кивонегатив типа А от коэффициента контрастности при проявлении в проявителях, отличающихся друг от друга лишь содержанием сульфата натрия:

1 — проявитель 7 (0 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 2 — проявитель 8 (15 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 3 — проявитель 9 (30 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 4 — проявитель 10 (60 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 5 — проявитель 11 (120 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

с увеличением концентрации растворителя все время падает. Наконец, изменение концентрации роданистого калия почти не сказывается на кривых изменения коэффициента контрастности и светочувствительности. Только при больших временах проявления при концентрации 3 г/л  $\text{KCNS}$  наблюдается падение светочувствительности, названное сильным ростом вуаля, являющимся в этом случае.

Для всех проявителей были получены при различных временах проявления кривые зависимости фактора зернистости от оптической плотности изображения  $G=f(D)$ , для  $\gamma = \text{const}$ . Они по своему виду совершенно аналогичны кривым рис. 3—8, а из-за недостатка места мы их не приводим. По этим кривым путем интерполяции строились кривые зависимости фактора зернистости от коэффициента контрастности при постоянном значении оптической плотности:

$$G = \varphi(\gamma) \text{ при } D = \text{const.}$$

На рис. 13 приведены такие кривые для сульфата натрия (проявители 7—11), на рис. 14 — для тиосульфата натрия (проявители 12—14) и на рис. 15 — для роданистого калия. Эти кривые дают наглядное представление о том, как меняется микрозернистость сенситометрически сопоставляемых изображений с изменением концентрации данного растворителя. Во всех трех случаях фактор зернистости во всем исследованном диапазоне

коэффициентов контрастности падает с увеличением концентрации растворителя. Наиболее отчетливо это выражено в случае сульфата натрия. В случае тиосульфата натрия различия настолько невелики, что лежат почти в пределах ошибок опыта. Поэтому, не проводя кривых, мы ограничились лишь обозначением области изменения фактора зернистости. По

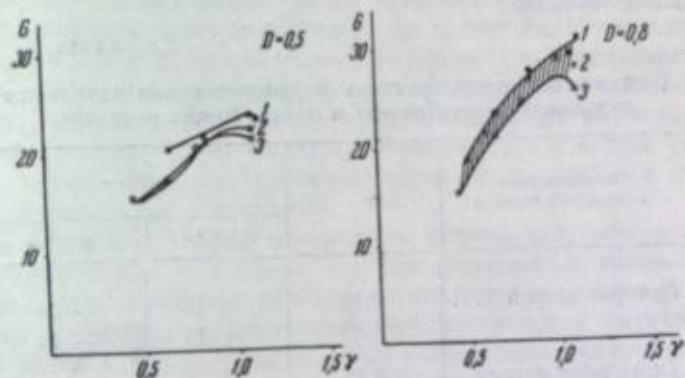


Рис. 14. Границы изменения значений фактора зернистости пленки Кивонегатив типа А в зависимости от коэффициента контрастности при проявлении в проявителях, отличающихся содержанием тиосульфата натрия:

1 — проявитель 12 (0 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 2 — проявитель 13 (5 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); 3 — проявитель 14 (20 г/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

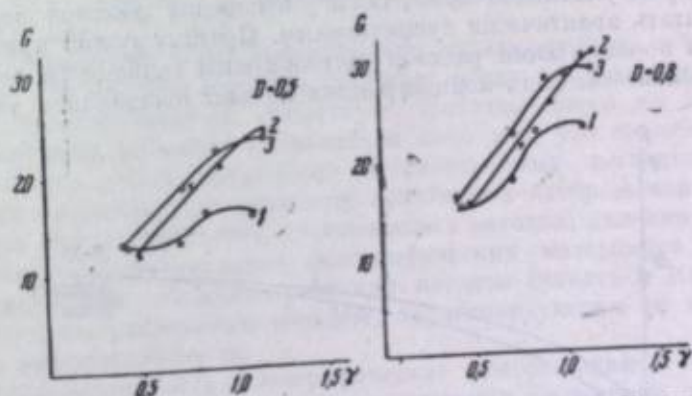


Рис. 15. Зависимость фактора зернистости пленки Кивонегатив типа А от коэффициента контрастности при проявлении в проявителях, отличающихся содержанием роданистого калия:

1 — проявитель 14 (0 г/л  $\text{KCNS}$ ); 2 — проявитель 15 (1 г/л  $\text{KCNS}$ ); 3 — проявитель 16 (3 г/л  $\text{KCNS}$ ).

кривым рис. 10—12 определялось относительное изменение фактора зернистости в исследованных пределах изменения концентрации данного растворителя

$$\pm \frac{\Delta G}{G} = \pm \frac{G_{\max} - G_{\min}}{G},$$

где  $G_{\max}$  — наибольшее значение фактора зернистости при данных  $\gamma$  и  $D$ , соответствующее минимальной концентрации исследуемого растворителя, а  $G_{\min}$  — его наименьшее значение, соответствующее максимальной



ной концентрации того же растворителя;  $\bar{G}$  — среднее значение фактора зернистости при тех же  $D_{\pm}$  и  $\gamma$  для всех проявителей с различной концентрацией данного растворителя. Из табл. 8 следует, что для сульфата  $\frac{\Delta G}{\bar{G}}$  составляет в среднем  $\pm 20\%$ ; для тиосульфата натрия и роданистого калия оно еще меньше.

Таблица 8

Диапазон изменения фактора зернистости при изменении содержания растворителя в проявляющем растворе

Растворитель: галоидное серебро	$\gamma$	$\frac{\Delta G}{\bar{G}}$	
		$D_{\pm}=0,5$	$D_{\pm}=0,3$
Сульфат натрия	0,85	$\pm 16$	$\pm 20$
	0,80	$\pm 16$	$\pm 18$
Тиосульфат натрия	0,85	$\pm 7$	$\pm 7$
	0,80	$\pm 5$	$\pm 7$
Роданистый калий	0,85	$\pm 13$	$\pm 13$
	0,80	$\pm 14$	$\pm 10$

Наблюдая же у различных проявителей уменьшение фактора зернистости по мере введения в проявитель галоидного серебра, можно считать, что в действительности это явление в принципе не связано с увеличением оптической плотности изображения. Поэтому можно признать, что введение в проявляющий раствор галоидного серебра приводит к реальному уменьшению фактора зернистости.

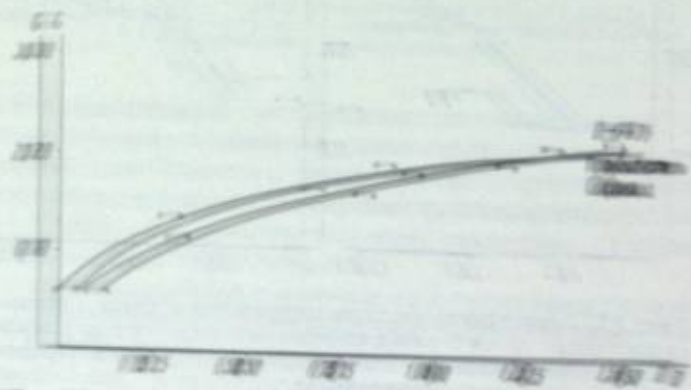


Рис. 16. Зависимость фактора зернистости  $G$  от оптической плотности изображения для проявителя Ф-76 при  $\gamma = 0,85$ .

Кроме того, нами были исследованы физические проявления (структура проявителя Ф-76 см. табл. 4); их сравнивали в отношении зернистости с проявителем Ф-76. На рис. 16 приводятся кривые зависимости фактора зернистости от оптической плотности изображения для  $\gamma = 0,85$ ; эти кривые для обоих проявителей почти совпадают. Отсюда следует, что если физическое проявление и дает изображения с более тонкой микроструктурой, чем химическое, то на макрозернистости это сказывается практически незаметно; разница лежит в пределах тех же 40%.

## Выводы

1. Установлено, что макрозернистость позитивного изображения одинакова при любых комбинациях коэффициентов контрастности позитивного и негативного материалов, если произведение их остается постоянным. Следовательно, макрозернистость не может быть уменьшена путем изменения сенситометрических норм проявления; оптимальных в отношении зернистости сенситометрических норм проявления, вопреки распространенному мнению, не существует. При изменении значения постоянной тоновоспроизведения (постоянной Гольдберга), т. е. при уменьшении контраста позитивного изображения, зернистость меняется пропорционально значению этой постоянной.

2. Если сравнивать макрозернистость почернений, полученных в результате проявления в обычных и в так называемых «мелкозернистых» проявителях при сенситометрически эквивалентных условиях, т. е. при одинаковых значениях коэффициента контрастности и оптической плотности почернения, то оказывается, что уменьшение фактора зернистости не превосходит 40%, что едва ли можно считать практически особо существенным.

3. Установлено, что введение в проявитель растворителей галоидного серебра вызывает некоторое уменьшение макрозернистости. Так, для сульфата натрия при максимальной возможной концентрации (125 г/л) оно составляет те же 40%. Аналогичное уменьшение фактора зернистости по сравнению с обычными проявителями дает и физический проявитель Одедла.

4. Мы приходим к заключению, что сколько-нибудь существенного различия в отношении макрозернистости между обычными и мелкозернистыми проявителями не существует. Наблюдавшееся же некоторыми исследователями различие объясняется либо тем, что сравнивалась макрозернистость сенситометрически несопоставимых негативных почернений или различных по контрасту позитивных изображений, либо тем, что оценка макрозернистости производилась методом, далеким от условия практического использования фотографических материалов, например, распространенным денситометрическим методом Этгерта и Кюстера [18] или микрофотографическим методом, характеризующим не макрозернистость, а микрозернистость.

5. Макрозернистость фотографических изображений в несравненно большей степени определяется специфическими свойствами самого фотографического материала, нежели условиями его химико-фотографической обработки.

Авторы выражают благодарность студентам-дипломантам Ленинградского института киноинженеров В. А. Березовской, В. И. Голубевой и В. В. Оксман, принимавшим участие в отдельных разделах данной работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Гороховский. Успехи научной фотографии, т. 1, 1951, стр. 23.
2. Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Там же, стр. 88.
3. Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Там же, стр. 86.
4. Ю. Н. Гороховский и Б. М. Леви. Настоящий сборник, стр. 117.
5. J. I. Crabtree and C. H. Schwingel. Journ. Soc. Mot. Pict. Eng., 1932, 19, 891—908.
6. F. H. Perrin and J. H. Altman. Journ. Opt. Soc. Am. 1952, 42, 455.
7. В. Микудин. Современная фотографическая репертура, Госкиноиздат, 1949, стр. 35.



8. Краткий фотографический справочник (под ред. В. В. Пуськова), Изд. «Искусство», 1953, стр. 296—301.
9. H. M. Lester. Photo-Lab-Index, 1947.
10. В. А. Яшгород-Говорно. Милкозернистое промывание, Госкиноаппарат, 1949, стр. 139.
11. К. Милл. Теория фотографического процесса. ГТТИ, 1949, стр. 327.
12. E. Stegger and E. Mutter. Phot. Ind., 1933, 34, 117; 138; 177 и 1935, 33, 913, 998.
13. С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. ЖНХ, 1950, 23, 702.
14. A. and L. Lumière and A. Seyewetz. Phot. Kor., 1904, 41, 501.
15. H. Denio and A. Schilling. Wism. Veröff. Agfa, 1937, 5, 139.
16. C. E. Barthel. Journ. Opt. Soc. Am., 1946, 34, 513.
17. A. F. Gdell. Brit. Journ. Phot., 1937, 84, 350.
18. F. Eggert and A. Küster. Wism. Veröff. Agfa, 1935, 4, 49.

## И. Б. БЛЮМБЕРГ и Т. А. НОВАЦКАЯ

### НЕКОТОРЫЕ РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССОВ ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КИНОПЛЕНКИ

В нашей работе [1] и работах Н. И. Кириллова [2] приводятся ряд математических формул для технологических расчетов процессов химико-фотографической обработки киноплёнки. Создание специальных расчетных формул позволило инженерам-технологам выбирать наиболее рациональную в каждом частном случае схему технологического процесса обработки киноплёнки, а инженерам-конструкторам создавать проекты машин, удовлетворяющих определенным технологическим требованиям.

В настоящей статье приводятся некоторые результаты работы, проделанной с целью дальнейшего расширения и усовершенствования расчетных формул для процессов химико-фотографической обработки киноплёнки.

В опубликованной ранее работе [1] было показано, что если в реакторе идет непрерывный процесс, приводящий к расходу или накоплению вещества в количестве  $\alpha$ /час, и если объем раствора в системе остается постоянным, то изменение концентраций компонентов в рабочем растворе с течением времени может быть представлено в виде кривых, приведенных на рис. 1.

Как видно, концентрации ( $x$ ) расходуемых компонентов уменьшаются от некоторой начальной концентрации  $\bar{\alpha}$  г/л до какого-то значения концентрации  $K_1$  г/л, неизменного во времени (кривая 1), а концентрации веществ, накапливающихся в процессе реакции, возрастают от некоторого значения  $\delta$  г/л до постоянного во времени значения  $K_2$  (кривая 2). Концентрации  $K_1$  и  $K_2$ , достигающиеся в системе при достаточно больших временах ее работы, условимся называть *установившимися*. Режим работы системы, в которой достигнуты установившиеся концентрации компонентов  $K_1$  и  $K_2$ , называется *установившимся режимом*.

В настоящей статье излагается методика расчета системы, работающей в установившемся режиме (рис. 2).

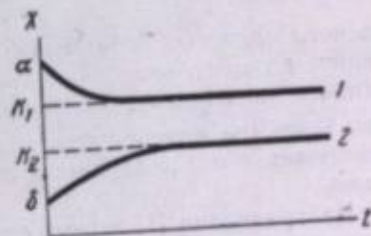


Рис. 1. Изменение концентрации компонентов в рабочем растворе с течением времени.

1 — расходуемые компоненты;  
2 — накапливающиеся компоненты.



Через реактор А, наполненный рабочим раствором, проходит обрабатываемый фотографический материал. Он уносит из реактора  $b$  л раствора в час.

Взамен уносимого раствора в реактор поступает  $b$  л свежего раствора (пополнителя) в час. Таким образом, объем раствора в системе неизменен во времени. В результате химических процессов, протекающих в баке, в нем образуется или расходуется  $\bar{\alpha}$  вещества в час. Примем, что концентрация вещества в пополнителе равна  $c$  г/л, а установившаяся концентрация вещества в растворе  $K$  г/л. Будем считать, что во всех точках бака и в обрабатываемом материале концентрация вещества одинакова, т. е.,

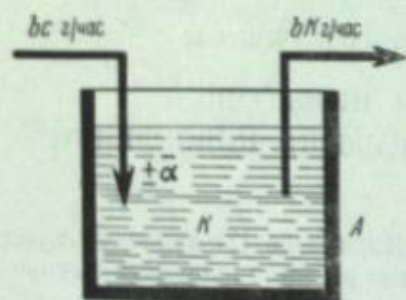


Рис. 2. Схема процесса, идущего в одном реакторе

что перемешивание идеально и диффузионный обмен между слоем и раствором течет бесконечно быстро.

Поскольку объем раствора в системе и концентрации веществ в нем неизменны, количество вещества, поступающего в систему в единицу времени, должно быть равно количеству его, уходящему из системы. Иначе говоря, должно быть справедливо следующее уравнение баланса:

$$bc \pm \bar{\alpha} = bK \quad (1)$$

При помощи этого уравнения можно производить технологические расчеты системы, работающей в установившемся режиме, а именно, находить концентрацию вещества в пополнителе, нужную для поддержания данного значения  $K$ , определять значение  $Kb$  зависимости от концентрации вещества в пополнителе, а также находить величины  $\bar{\alpha}$  при данных значениях  $c$  и  $K$ . Примеры использования уравнения (1) приводятся ниже.

Из уравнения (1) можно сделать следующие выводы:

1) Увеличение скорости подачи пополнителя приводит к возрастанию концентраций расходующихся и падению концентраций накаплиющихся веществ. При бесконечно большой скорости подачи пополнителя концентрации веществ в рабочем растворе равны их концентрациям в пополнителе.

2) Чем меньше расход или накопление вещества вследствие химической реакции ( $\bar{\alpha}$ ), тем ближе концентрации веществ в рабочем растворе к концентрациям их в пополнителе.

3) Изменение  $c$  вызывает изменение  $K$  на ту же величину и с тем же знаком, что и  $c$ .

4) Увеличение скорости подачи пополнителя в  $n$  раз приводит к увеличению расхода компонентов рабочего раствора на  $bc(n-1)$  г в час.

Как уже говорилось, при помощи приведенного выше уравнения баланса производится расчет системы, работающей в установившемся режиме. Приводим методику такого расчета.

Поскольку при расчетах состава пополнителя для проявителей с низкой концентрацией бромидов возможны случаи, когда  $c < 0$ , расчет системы обычно начинают с определения скорости подачи пополнителя, необходимой для получения заданного значения установившейся концентрации КВг в растворе, при отсутствии его в пополнителе.

Отрицательное значение концентрации бромидов в пополнителе имеет вполне определенный физический смысл [1]. Условимся понимать под отрицательной концентрацией бромидов в пополнителе концентрацию в нем некоторого вещества, которое, поступив с пополнителем в проявочную систему, уменьшает в ней концентрацию КВг. Однако использование пополнителей, содержащих вещества, способные связывать КВг, практически не оправдало себя. Поэтому минимальная практически осуществимая концентрация бромидов в пополнителе равна нулю. Избежать использования пополнителя, содержащего вещества, образующие с КВг труднорастворимые соединения, можно:

а) увеличив установившуюся концентрацию КВг в растворе ( $K$ ) или скорость подачи пополнителя в машину ( $b$ ) настолько, чтобы  $K \geq \frac{\bar{\alpha}}{b}$ , или

б) уменьшив расход (накопление) вещества в процессе реакции  $\bar{\alpha}$  (при неизменных  $K$  и  $b$ ) настолько, чтобы  $K \geq \frac{\bar{\alpha}}{b}$ .

Однако изменение  $K$  означает изменение рецепта обрабатываемого раствора, а изменение  $\bar{\alpha}$  — изменение количества серебра, восстанавливаемого в 1000 п. м. (погонных метрах) пленки при проявлении, или изменение плотности проявленного изображения. Иными словами, изменяя  $K$  или  $\bar{\alpha}$ , мы нарушаем нормальный режим технологического процесса, что, конечно, недопустимо. Следовательно, единственной величиной, варьируя которую, мы можем добиться практически осуществимой концентрации КВг в пополнителе, является скорость его подачи в систему  $b$ .

Итак, для того чтобы в нашей системе поддерживалась установившаяся концентрация КВг, равная  $K$  г/л, нужно увеличить скорость подачи пополнителя (а следовательно, и скорость уноса раствора из машины) до величины  $b_1$ , при которой будет справедливо равенство<sup>1</sup>

$$c = K - \frac{\bar{\alpha}}{b_1} = 0, \quad (2)$$

откуда

$$b_1 = \frac{\bar{\alpha}}{K}.$$

Так как прямое определение величины  $\bar{\alpha}$  связано с большими трудностями, то для нахождения ее поступают обычно следующим образом.

Дают системе работать до получения в ней установившейся концентрации бромидов при нулевом его содержании в пополнителе, подающемся в систему со скоростью  $b_2$  л/час. Тогда установившаяся концентрация бромидов в системе  $K_2$  будет

$$c = K_2 - \frac{\bar{\alpha}}{b_2} = 0,$$

откуда

$$\bar{\alpha} = K_2 b_2. \quad (3)$$

Найденное таким образом значение  $\bar{\alpha}$  подставляют в формулу (2) и получают

$$b_1 = \frac{K_2 \cdot b_2}{K}. \quad (4)$$

<sup>1</sup> Следует помнить, что  $K$ , а следовательно, и  $b$  можно считать постоянными лишь в сравнительно узком интервале концентраций.



После того как определена скорость подачи пополнителя, необходимая для получения заданного значения установившейся концентрации бромистого калия ( $K_{\text{кв}}$ ) в растворе, производится расчет допустимых изменений скорости его подачи. Ясно, что за допустимое изменение скорости подачи пополнителя можно принять такое изменение ее  $\Delta b$ , которое не вызовет недопустимых отклонений концентраций компонентов рабочего раствора от установленных значений.

Если допустимое отклонение концентрации вещества в рабочем растворе обозначить  $\Delta K$ , то предельные концентрации этого вещества в машине могут быть равны  $K \pm \Delta K$ .

Пусть скорость подачи пополнителя увеличится на  $\Delta b$ . Тогда концентрации расходуемых веществ возрастут, а концентрации накапливаемых веществ уменьшатся соответственно на  $\Delta K$ . При этом будут справедливы равенства:

для расходуемых веществ:

$$K + \Delta K = c + \frac{\alpha}{b + \Delta b} \quad (5)$$

для накапливаемых веществ:

$$K - \Delta K = c + \frac{\alpha}{b + \Delta b} \quad (6)$$

При уменьшении скорости подачи пополнителя на  $\Delta b$  концентрации расходуемых веществ снизятся, а накапливаемых веществ возрастут на  $\Delta K$ , и будут справедливы следующие равенства:

для расходуемых веществ:

$$K - \Delta K = c + \frac{\alpha}{b - \Delta b} \quad (7)$$

для накапливаемых веществ:

$$K + \Delta K = c + \frac{\alpha}{b - \Delta b} \quad (8)$$

Обозначив  $K + \Delta K$  через  $K_1$ ,  $K - \Delta K$  через  $K_2$ , получаем:

для расходуемых веществ:

$$K_1 = c + \frac{\alpha}{b + \Delta b} \quad (9)$$

для накапливаемых веществ:

$$K_2 = c + \frac{\alpha}{b + \Delta b} \quad (10)$$

для расходуемых веществ:

$$K_1 = c + \frac{\alpha}{b - \Delta b} \quad (11)$$

для накапливаемых веществ:

$$K_2 = c + \frac{\alpha}{b - \Delta b} \quad (12)$$

Определив скорость подачи пополнителя в систему и допустимые ее изменения, производит расчет состава пополнителя по формуле (1).

Найдя состав пополнителя, определяют объем системы, необходимый для поддержания нормального режима ее работы при проявлении нестандартной продукции в течение суток. Далее производят расчет периодичности контроля концентраций компонентов в рабочем растворе. Поскольку методики этих расчетов опубликованы [1], мы на них останавливаться не будем.

Приведенный выше способ пригоден не только для расчетов, необходимых для построения рационального технологического процесса в проявочных машинах. Он позволяет также производить подробный анализ работы действующих систем. Так, например, при его помощи удалось определить количество проявляющего вещества, окисляющегося кислородом воздуха в рабочих растворах ряда проявочных систем.

При помощи уравнения баланса можно определить количество сульфита, связывающегося с окисленной формой проявляющего вещества, окисляющегося кислородом воздуха, и т. д. В общем, можно сказать, что при помощи указанных формул могут быть достаточно точно определены стехиометрические соотношения веществ, участвующих в реакции проявления.

Такого рода расчеты были проделаны нами для установившегося режима работы ряда производственных проявочных систем. Эти расчеты показали, что в проявочной системе, где процесс обработки пленки непрерывен, например, в системах копировальных фабрик, вещества расходуются в количествах, достаточно точно соответствующих известной суммарной реакции проявления, предложенной Леманом и Таушем.

Так, например, в одной из обследованных нами проявочных систем, при скорости подачи пополнителя, равной 9,5 л на 1000 п. м киноплёнки, и составе его, приведенном в табл. 1, были получены установившиеся концентрации веществ ( $K$ ). При помощи приведенных выше расчетных формул был найден расход каждого из веществ на проявление 1000 п. м продукция  $\bar{\alpha}$  (см. табл. 1.)

Таблица 1

Вещество	$c$ , г/л	$K$ , г/л	$\bar{\alpha}$ на 1000 п. м
Метол . . . . .	2	1,6	3,8
Гидрохинон . . . . .	6	4,5	14,3
Сульфит . . . . .	40,0	35,0	47,5
Сода . . . . .	25,0	20,0	47,5
KBr . . . . .	0,0	4,0	38,0

Зная  $\bar{\alpha}$  бромида, можно было определить количество серебра, восстанавливаемого в 1000 п. м. пленки. Оно оказалось равным 40 г.

Поскольку одна молекула метола (сернистой соли метилпарааминофенола) восстанавливает четыре атома серебра, а одна молекула гидрохинона — два атома серебра, находим, что окисленные метол и гидрохинон могли восстановить ~33 г серебра, что составляет ~82% всего проявленного серебра. Остальное серебро, ~18%, могло быть восстановлено только моносульфонатами проявляющих веществ.



Сопоставляя расход сульфита, найденный по данным анализа, с расходом его, рассчитанным по количеству проявленного серебра, убеждаемся в том, что она практически одинакова (47,5 и 47,0 г).

Это свидетельствует о том, что окисление проявляющих веществ и сульфита кислородом воздуха в обследуемой системе очень мало и что в условиях непрерывного процесса обработки киноплёнки вышеназванная схема реакции проявления выполняется.

В проявочных системах лабораторий киностудий, где процесс проявления проводится прерывисто и через машину проходит большое количество зарядных концов (плёнка без эмульсионного слоя), компоненты проявителя расходуются в иных соотношениях.

Использование приведенных выше расчетных формул позволило нам установить, какая доля проявляющего вещества окисляется кислородом воздуха. Так, было установлено, что в цветном проявителе окисляется кислородом примерно 60—65% всего расходующегося проявляющего вещества. В черно-белых негативных проявляющих растворах окисляется 70—80% всего расходующегося проявляющего вещества и т. д.

Возможность использования выведенных расчетных формул не ограничивается рамками специальной (кинематографической) технологии. Приведенное выше уравнение баланса (1) может быть использовано для расчетов установившегося состояния самых различных систем. Так, например, его можно использовать для расчетов теплопотерь через стенки помещения, в которое с постоянной скоростью нагнетается и из которого с такой же скоростью отбирается воздух, имеющий определенную температуру и влажность, а также для расчетов теплообменных и сушильных аппаратов, работающих в установившемся режиме, и в других самых разнообразных случаях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Блюмберг. Химико-фотографические процессы обработки киноплёнки. Госкиноиздат, 1949.
2. Н. И. Кириллов. Теория непрерывных процессов обработки светочувствительных материалов. Госкиноиздат, 1948.

Н. И. КИРИЛЛОВ, С. М. АНТОНОВ, Г. С. ПОВХ  
и Н. Е. КИРИЛЛОВА

### УСКОРЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НИКФИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ КИНОФОТОМАТЕРИАЛОВ

#### 1. Постановка вопроса и последовательность операции в разработанных процессах

Практические удобства и преимущества цветных фотографических процессов на многослойных материалах заключаются в том, что, по сравнению с другими процессами, они не требуют коренной замены оборудования, применяемого для черно-белых процессов, а лишь приспособления его к новым условиям работы. Однако обычные процессы обработки цветных многослойных кинофотоматериалов отличаются большой сложностью и продолжительностью.

Задача настоящей работы состояла в разработке более простых и быстрых процессов обработки выпускаемых у нас цветных многослойных кинофотоматериалов. Эта задача является весьма актуальной и имеет большое практическое значение.

Подробные данные о химической сущности цветных фотографических процессов на многослойных материалах и их современном состоянии в последнее время опубликованы в обзорных статьях В. С. Чельцова, Г. И. Арбузова и А. Н. Иорданского [1], Г. Гордона [2], О. Ваали [3], В. С. Чельцова и С. А. Бонгарда [4]. Характеристика процессов обработки цветных многослойных материалов и используемая в них рецептура приводится А. И. Иорданским, К. Л. Мертцем, Н. С. Овечкисом и В. С. Чельцовым [5], К. Л. Мертцем [6], Н. И. Кирилловым и С. М. Антоновым [7].

Особенностью применяемых до настоящего времени процессов обработки цветных многослойных кинофотоматериалов является необходимость полного отмывания цветного проявляющего вещества из эмульсионных слоев до отбеливания, так как в противном случае имеет место недопустимое повышение цветной вуали. Последнее происходит вследствие окисления оставшегося в эмульсионных слоях цветного проявляющего вещества и последующей конденсации получаемых продуктов его окисления с цветными компонентами. Такое положение обуславливает сложность и большую продолжительность обычных процессов обработки цветных кинофотоматериалов, что относится, в первую очередь, к операциям, следующим за цветным проявлением. Рациональному изменению этих операций и



их совмещению, а также используемой в них рецептуре растворов было уделено главное внимание в настоящей работе.

В лабораторном исследовании требовалось разрешить два основных вопроса:

1) возможно ли (и в какой степени) изменение установленной в применяемых процессах последовательности операций обработки материала и в той или иной мере их рациональное совмещение и

2) возможно ли подобрать такие условия для обработки цветных материалов, при которых бы исключалась или существенно уменьшалась возможность образования цветной вуали в операциях, следующих за цветным проявлением.

В первоначальных лабораторных опытах была поставлена задача — проследить, каким образом влияет различная последовательность операций, следующих за цветным проявлением, на получаемый конечный цвето-фотографический эффект. Используемая в данных опытах различная последовательность операций обработки цветной позитивной пленки приводится в табл. 1.

Таблица 1

Различная последовательность операций в опытах с обработкой цветной позитивной пленки

Серия опытов	Последовательность операций							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Проявление	Промывка I	Стоп-ванна	Промывка II	Отбеливание	Промывка III	Фиксирование	Промывка IV <sub>4</sub>
2	Проявление	Промывка I	Фиксирование I	Промывка II	Отбеливание	Промывка III	Фиксирование II	Промывка IV
3	Проявление	Промывка I	Отбеливание	Промывка II	Фиксирование	Промывка III	—	—
4	Проявление	Промывка I	Фиксирование	Промывка II	Отбеливание и фиксирование	Промывка III	—	—
5	Проявление	Промывка I	Отбеливание и фиксирование	Промывка II	—	—	—	—
6	Проявление	Промывка I	Отбеливание	Фиксирование	Промывка II	—	—	—
7	Проявление	Промывка I	Фиксирование	Отбеливание и фиксирование	Промывка II	—	—	—

Результаты исследования показали, что при соответствующих режимах промежуточной промывки во всех разнообразных сериях проведенных опытов можно получить удовлетворительные данные с точки зрения качества изображения и других характеристик процесса. Применение слабых и быстро работающих фиксажей обуславливает меньшее образование цветной вуали.

Наиболее целесообразной в практическом отношении оказалась следующая последовательность операций: проявление, промывка I, фиксирование, ослабление, промывка II.

Данная последовательность является приемлемой для обработки негативной и позитивной пленок и фотобумаги, если при этом используется слабый фиксаж. Она обеспечивает значительное упрощение и ускорение процесса обработки цветных многослойных материалов, а также, как будет показано ниже, дает возможность совершенно по-иному устранить вуалеобразование при отбеливании материала по сравнению с тем, как это достигается в обычных процессах.

## 2. Устранение вуалеобразования при отбеливании материала в условиях разработанных процессов

Как показали результаты исследования, при указанной выше последовательности операций имеют место два положительных эффекта.

Первый эффект заключается в том, что в условиях отбеливания серебра в слабодиссоциирующей среде в присутствии тиосульфата и сульфита-бисульфита, даже при наличии далеко не полного отмывания цветного проявляющего вещества из эмульсионных слоев, уровень цветной вуали понижается.

Второй эффект выражается в том, что количество тиосульфата, остающегося в эмульсионных слоях после фиксирования материала, является достаточным для полного растворения всего серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении и затем окисляемого при отбеливании.

Оба эти эффекта являются принципиальным отличием новых разработанных процессов от обычных.

Нетрудно видеть, что в разработанных процессах протекает одновременно отбеливание серебра и растворение отбеленного серебра в тиосульфате, содержащемся в эмульсионных слоях обрабатываемого материала.

Отсутствие вуалеобразования в условиях отбеливания серебра в разработанных процессах лишь при наличии использования слабодиссоциирующих растворов иллюстрируется полученными экспериментальными данными, приводимыми в табл. 2.

Результаты исследования показали, что наиболее подходящими являются слабодиссоциирующие фиксажи с рН около 6—6,5; при меньших значениях рН имеется опасность частичного обесцвечивания красителей цветного изображения. В случае применения слабодиссоциирующего фиксажа с бисульфитом имеет место меньшее вуалеобразование, сравнительно со слабодиссоциирующим фиксажем с борной кислотой.

Применение слабодиссоциирующих фиксажей целесообразно и в обычных процессах обработки цветных многослойных материалов с так называемой фиксирующей стоп-ванной. В этом случае на первый взгляд может показаться ненормальным то явление, что при увеличении продолжительности промывки цветной позитивной пленки после ее первого фиксирования возрастает образование цветной вуали (табл. 3).

Таким образом, были установлены возможность и существенные преимущества применения слабодиссоциирующих фиксажей при обработке цветных многослойных материалов и, тем самым, опровергнуто мнение о влиянии промежуточной промывки материала перед его отбеливанием на образование цветной вуали, что имеет место в обычных процессах.

Исходя из имеющихся данных о химизме цветного проявления [4, 7], следует, что образование цветной вуали при отбеливании в обычных процессах обуславливается реакцией конденсации промежуточных продуктов окисления не полностью отмываемого проявляющего вещества из эмульсионных слоев с цветными компонентами. Однако при отбеливании цветных многослойных материалов в условиях разработанных процессов в присутствии сульфита-бисульфита и тиосульфата, по аналогии с имею-



Таблица 2

Влияние различных фиксирующих растворов на образование цветной вуали при обработке цветной позитивной пленки в ускоренном процессе НИКФИ

Используемый фиксаж	Плотность вуали, $D_4$			
	общая	желтая	пурпурная	голубая
<b>Обычный</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,33	0,39	0,34	0,25
Вода до . . . . . 1 л				
<b>Щелочной</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,39	0,42	0,38	0,38
Поташ . . . . . 20 г				
Вода до . . . . . 1 л				
<b>Слабокислый</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,22	0,25	0,22	0,16
Борная кислота . . . . . 10 г				
Вода до . . . . . 1 л				
<b>Слабокислый</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,20	0,24	0,20	0,14
Сульфит натрия безв. . . . . 25 г				
Серная кислота уд. в. 1,84 . 2 мл				
Вода до . . . . . 1 л				

Таблица 3

Влияние продолжительности промывки цветной позитивной пленки после фиксирования в слабокислом фиксаже (с бисульфитом) на образование цветной вуали

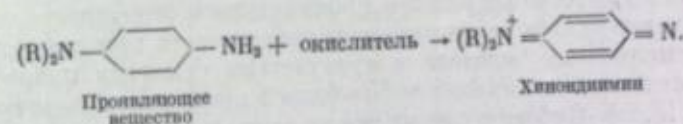
Продолжительность промывки пленки после фиксирования, мин.	Плотность вуали, $D_4$			
	общая	желтая	пурпурная	голубая
Без промывки (условия нового процесса НИКФИ) . . . . .	0,13	0,16	0,14	0,14
1 мин. . . . .	0,14	0,18	0,14	0,15
2 » . . . . .	0,16	0,18	0,16	0,17
5 » . . . . .	0,16	0,18	0,17	0,18
10 » . . . . .	0,18	0,23	0,19	0,18

щимися данными о химизме черно-белого проявления светочувствительных слоев [8, 9], могут также образовываться соответственно сульфонат и тиосульфонат цветного проявляющего вещества. Возможность образования тиосульфоната цветного проявляющего вещества была высказана И. И. Левкоевым.

В соответствии с этими данными и полученными экспериментальными результатами, реакции, протекающие при отбеливании цветных многослойных материалов в условиях ускоренных процессов НИКФИ, могут быть схематически охарактеризованы следующими двумя стадиями:

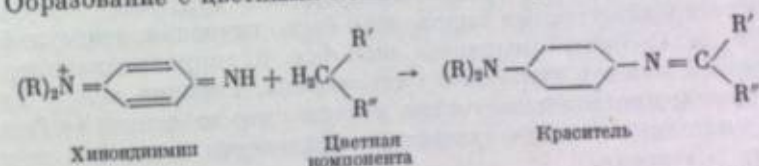
## 1-я стадия

Образование промежуточного продукта окисления проявляющего вещества:

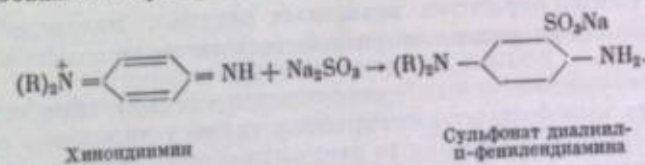


## 2-я стадия

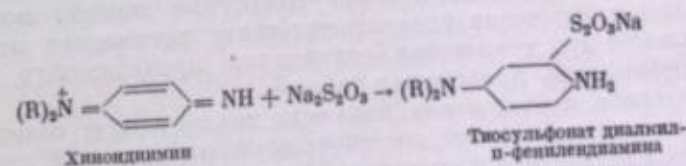
а) Образование с цветными компонентами красителей (цветной вуали):



б) Образование с сульфитом сульфоната проявляющего вещества:



в) Образование с тиосульфатом тиосульфоната проявляющего вещества:



Первая стадия реакции может протекать и до образования семихинона, который затем может также реагировать с цветными компонентами с образованием красителей. Однако, согласно данным К. С. Ляликова [10], более вероятно образование конечных продуктов реакций через промежуточное образование хинондиимина.

Во второй стадии в слабокислой и кислой среде преобладающими являются реакции образования сульфоната и тиосульфоната цветного проявляющего вещества, в щелочной же среде, наоборот, преобладающей является реакция образования красителей, приводящая к образованию повышенной цветной вуали.



Таблица 2

Влияние различных фиксирующих растворов на образование цветной вуали при обработке цветной позитивной пленки в ускоренном процессе НИКФИ

Используемый фиксаж	Плотность вуали, $D_2$			
	общая	желтая	пурпурная	голубая
<b>Обычный</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,33	0,39	0,34	0,25
Вода до . . . . . 1 л				
<b>Щелочной</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,39	0,42	0,38	0,38
Поташ . . . . . 20 г				
Вода до . . . . . 1 л				
<b>Слабокислый</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,22	0,25	0,22	0,16
Борная кислота . . . . . 10 г				
Вода до . . . . . 1 л				
<b>Слабокислый</b>				
Тиосульфат натрия крист. 200 г	0,20	0,24	0,20	0,14
Сульфит натрия безв. . . . . 25 г				
Серная кислота уд. в. 1,84 . 2 мл				
Вода до . . . . . 1 л				

Таблица 3

Влияние продолжительности промывки цветной позитивной пленки после фиксирования в слабнокислом фиксаже (с бисульфитом) на образование цветной вуали

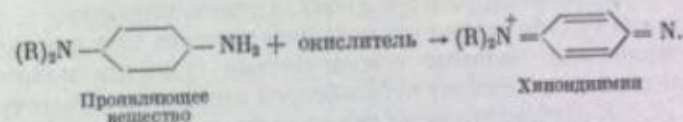
Продолжительность промывки пленки после фиксирования, мин.	Плотность вуали, $D_2$			
	общая	желтая	пурпурная	голубая
Без промывки (условия нового процесса НИКФИ) . . . . .	0,13	0,16	0,14	0,14
1 мин. . . . .	0,14	0,18	0,14	0,15
2 » . . . . .	0,16	0,18	0,16	0,17
5 » . . . . .	0,16	0,18	0,17	0,18
10 » . . . . .	0,18	0,23	0,19	0,18

щимися данными о химизме черно-белого проявления светочувствительных слоев [8, 9], могут также образовываться соответственно сульфонат и тиосульфонат цветного проявляющего вещества. Возможность образования тиосульфоната цветного проявляющего вещества была высказана И. И. Левковым.

В соответствии с этими данными и полученными экспериментальными результатами, реакции, протекающие при отбеливании цветных многослойных материалов в условиях ускоренных процессов НИКФИ, могут быть схематически охарактеризованы следующими двумя стадиями:

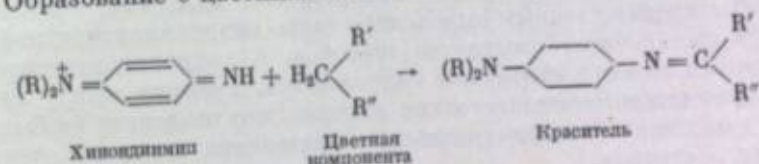
## 1-я стадия

Образование промежуточного продукта окисления проявляющего вещества:

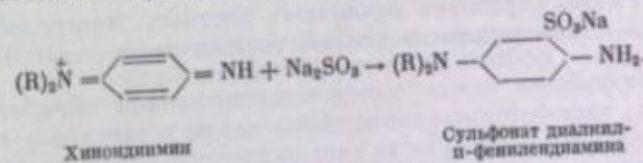


## 2-я стадия

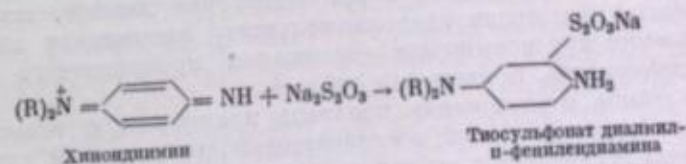
а) Образование с цветными компонентами красителей (цветной вуали):



б) Образование с сульфитом сульфоната проявляющего вещества:



в) Образование с тиосульфатом тиосульфоната проявляющего вещества:



Первая стадия реакции может протекать и до образования семихинона, который затем может также реагировать с цветными компонентами с образованием красителей. Однако, согласно данным К. С. Ляликова [10], более вероятно образование конечных продуктов реакций через промежуточное образование хинондиимина.

Во второй стадии в слабнокислой и кислой среде преобладающими являются реакции образования сульфоната и тиосульфоната цветного проявляющего вещества, в щелочной же среде, наоборот, преобладающей является реакция образования красителей, приводящая к образованию повышенной цветной вуали.



Таким образом, при отбеливании серебряного изображения в разработанных процессах реакция образования красителей (цветной вуали) в слабокислой среде подавляется более быстро протекающими в этих условиях реакциями образования сульфата и тиосульфата цветного проявляющего вещества. При повышении же pH раствора начинает преобладать реакция образования красителей, чем и объясняется получение повышенной цветной вуали при использовании обычного и щелочного фиксирующих растворов (см. табл. 2). Повышение цветной вуали при увеличении продолжительности промывки пленки после ее фиксации в слабокислом фиксаже (см. табл. 3) может объясняться уменьшением, в этих условиях отбеливания, концентрации сульфита-бисульфита и тиосульфата и повышением pH, приводящими к некоторому преобладанию реакции образования красителей, сравнительно с образованием сульфата или тиосульфата цветного проявляющего вещества.

Образование сульфатов проявляющих веществ при совместном окислении проявляющих веществ в присутствии сульфита подробно изучалось в исследованиях химизма черно-белого проявления светочувствительных слоев [8, 9]. Небезинтересно также указать, что Ржимковский [11] в исследовании химизма черно-белого проявления считает одной из промежуточных реакций при проявлении — образование из хинона и тиосульфата (автор предполагает возможность превращения сульфита в сульфат и тиосульфат с промежуточным выделением серы) гидрохинонтиосульфата, который в дальнейшем омыляется щелочью в гидрохинонтипероксид, окисляющийся затем в сульфат гидрохинона. Реакция между хиноном и тиосульфатом протекает настолько хорошо, что на основе ее была разработана методика количественного определения хинона в очень разбавленных растворах.

### 3. Режимы обработки различных цветных многослойных материалов в разработанных процессах

Кроме разработки новых ускоренных процессов обработки цветных многослойных кинофотоматериалов, была также установлена возможность их дополнительного ускорения за счет соответствующего изменения рецептуры обрабатываемых растворов, а именно, использования повышенной концентрации проявляющих веществ в цветных проявителях, применения быстроработающих фиксажей и др. Некоторые данные, показывающие возможность уменьшения продолжительности проявления цветной позитивной пленки при повышении содержания проявляющего вещества в цветном проявителе, приведены в табл. 4.

Проведенное исследование показало практическую возможность использования установленной последовательности операций для обработки как цветных негативной и позитивной пленок, так и фотобумаги. При этом были установлены требуемые продолжительности отдельных операций и рецептура обрабатываемых растворов. Следует отметить, что продолжительность промывки цветной негативной пленки в разработанном процессе обуславливается лишь необходимостью ее так называемого допроявления (с целью повышения светочувствительности); в обычных же процессах необходимо, кроме того, достигнуть полного отмывания проявленного вещества из эмульсионных слоев, во избежание образования повышенной вуали.

В табл. 5 приведены данные, характеризующие режимы обработки различных цветных многослойных кинофотоматериалов в разработанных ускоренных процессах НИКФИ. Указываемые в таблице нижние пределы

Таблица 4

Сенситометрические показатели цветной позитивной пленки, получаемые при разном содержании диэтилпарафенилендиаминсульфата в цветном проявителе

Продолжительность проявления, мин.	Содержание диэтилпарафенилендиаминсульфата в проявителе, г/л	Сенситометрические показатели	Значения $\gamma$ плотности позитивной пленки ( $D_N$ ) и плотности вуали ( $D_A$ )			
			общая	желтая	пурпурная	голубая
11	2,0	$\gamma$	1,90	1,80	1,90	1,90
		$D_N$	2,06	1,76	2,15	2,08
		$D_A$	0,19	0,20	0,21	0,22
8	3,0	$\gamma$	1,94	1,96	2,00	1,96
		$D_N$	2,20	2,06	2,35	2,24
		$D_A$	0,20	0,20	0,19	0,22
8	3,5	$\gamma$	2,04	2,06	2,10	1,98
		$D_N$	2,32	2,14	2,42	2,26
		$D_A$	0,23	0,23	0,23	0,26
8	2,0	$\gamma$	1,94	1,88	1,94	1,90
		$D_N$	2,56	2,38	2,68	2,46
		$D_A$	0,25	0,24	0,28	0,28

Таблица 5

Режимы обработки различных цветных многослойных кинофотоматериалов в новых ускоренных процессах НИКФИ

Наименование операций	Продолжительность обработки, мин.			Нормальная температура растворов и воды, °C
	негативная пленка	позитивная пленка	фотобумага	
Проявление . . . . .	4—9	6—11	1,5—3	18
Промывка I . . . . .	5—6	0,5—1	2—4	8—15
Фиксирование . . . . .	6—7	5—7	2—3	15—19
Ослабление . . . . .	3—4	3—4	0,5—1	15—19
Промывка II . . . . .	8—12	8—12	8—12	8—15
Итого . . . . .	26—38	22,5—35	14—23	

для продолжительности отдельных операций предусматривают использование более быстроработающих проявляющих, фиксирующих и отбеливающих растворов.

Как и в обычно применяемых процессах, для улучшения качества фотопленки в цветных фильмах при обработке цветной позитивной пленки используется неполное растворение серебра, восстановленного при цветном проявлении; разработанный последовательность операций в ускоренных процессах может использоваться и при отдельной обработке цветной пленки.



В новых ускоренных процессах предъявляются меньшие требования в отношении регламентирования температуры обрабатываемых растворов и промывной воды. Данное обстоятельство связано с тем, что продолжительность обработки материала в разработанных процессах, сравнительно с обычными, резко сокращена с одновременным резким сокращением и продолжительности промежуточной промывки материала. В связи с этим в них могут допускаться более высокие температурные режимы, сравнительно с обычными процессами, а также имеются еще неиспользованные возможности для их дальнейшего форсирования.

#### 4. Результаты испытания разработанного ускоренного процесса и его сравнение с первоначальным процессом

Лабораторное испытание разработанного ускоренного процесса проводилось сравнительно с первоначальным процессом с фосфатными останавливающей и отбеливающей ваннами. Для этого с цветных тест-негативов с серой шкалой проводилась печать на цветной позитивной пленке, после чего одна часть пленки обрабатывалась по ускоренному, а другая часть по первоначальному процессу. Как и обычно, перед окончательной рабочей печатью осуществлялась требуемая цветовая настройка для получения правильной цветопередачи изображения. Проведенное испытание разработанного процесса показало удовлетворительные результаты, что иллюстрируется сравнительными данными, приводимыми в табл. 6 и рис. 1.

Таблица 6  
Результаты сравнительного испытания нового ускоренного процесса НИКФИ и первоначального процесса с фосфатной стоп-ванной

Наименование процессов	Выдержка, сек.	Корректирующие свето-фильтры	Плотность контрольного поля серой шкалы, $D_N$			Плотность вуали, $D_v$		
			желтый	пурпурный	голубой	желтый	пурпурный	голубой
Печать с негатива № 1								
Новый НИКФИ . . . . .	25	45-00-15	0,91	0,94	0,98	0,27	0,22	0,19
Первоначальный . . . . .	24	50-00-20	0,96	0,98	0,99	0,24	0,20	0,17
Печать с негатива № 2								
Новый НИКФИ . . . . .	13	45-00-30	0,94	0,94	0,98	0,28	0,22	0,19
Первоначальный . . . . .	13	50-00-35	0,90	0,90	0,92	0,25	0,20	0,17

Дальнейшие испытания новых процессов проводились при их проверке в условиях обычной фотографической практики и в полужаводских условиях. В этих испытаниях были получены положительные результаты, давшие возможность рекомендации разработанных процессов для практического применения.

Проведенные технологические разработки дали возможность установить наиболее целесообразные условия применения ускоренного процесса,

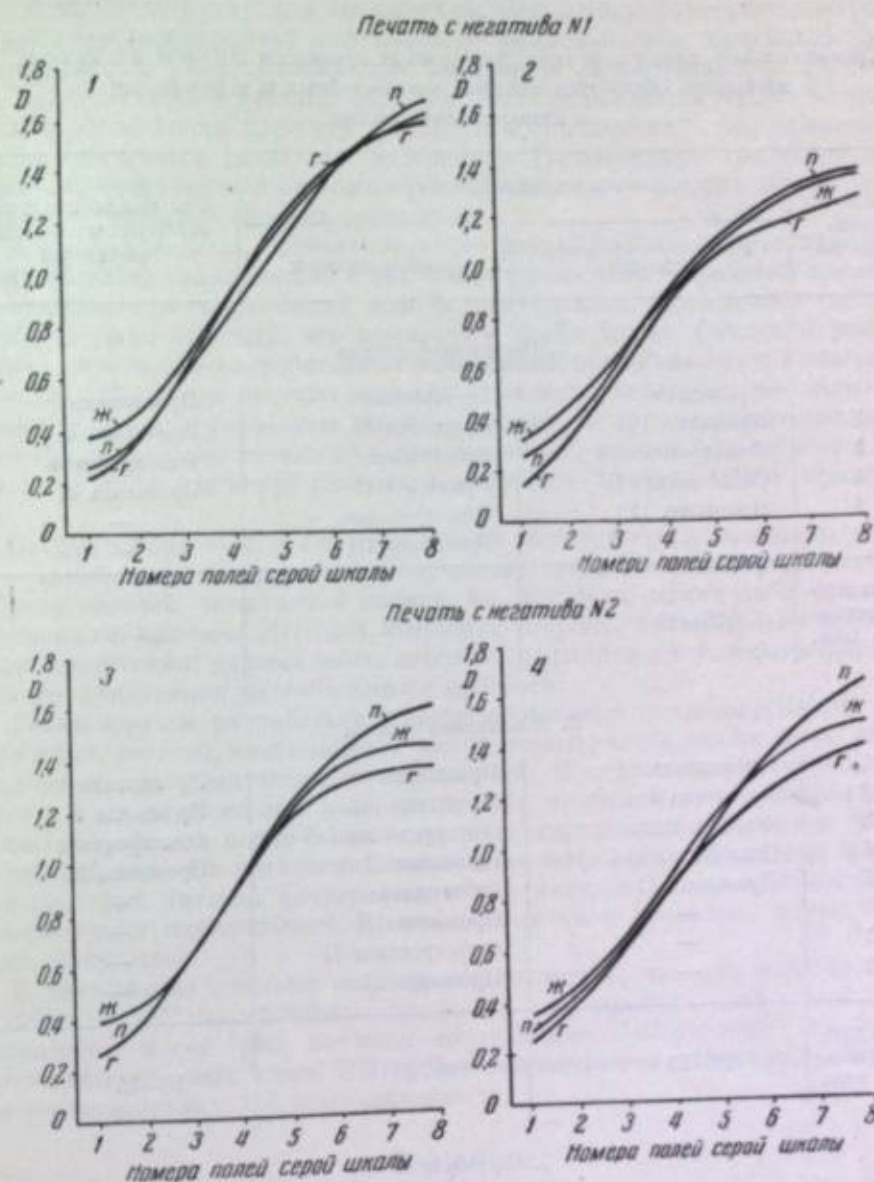


Рис. 1. Результаты сравнительного испытания нового ускоренного процесса НИКФИ и первоначального процесса (с фосфатной стоп-ванной) при обработке цветной позитивной пленки

- 1 — процесс НИКФИ. Корректирующие фильтры 45-00-15. Экспонирование 25 сек.;  $D_{0F}=0,19$ ;  $D_{0N}=0,22$ ;  $D_{0M}=0,27$ .
- 2 — первоначальный процесс. Корректирующие фильтры 50-00-20. Экспонирование 24 сек.;  $D_{0F}=0,17$ ;  $D_{0N}=0,20$ ;  $D_{0M}=0,25$ .
- 3 — процесс НИКФИ. Корректирующие фильтры 45-00-30. Экспонирование 13 сек.;  $D_{0F}=0,19$ ;  $D_{0N}=0,22$ ;  $D_{0M}=0,28$ .
- 4 — первоначальный процесс. Корректирующие фильтры 50-00-35. Экспонирование 13 сек.;  $D_{0F}=0,17$ ;  $D_{0N}=0,20$ ;  $D_{0M}=0,25$ .



Таблица 7

Сравнительная характеристика ускоренных процессов НИКФИ и обычных процессов обработки цветных многослойных и черно-белых кинофотоматериалов

Порядковые номера операций	Цветные многослойные материалы		Обычные процессы для обработки черно-белых материалов
	Ускоренные процессы НИКФИ	Обычные процессы	
1. Негативная пленка			
1	Проявление	Проявление	Проявление
2	Промывка I	Промывка I	Промывка I
3	Фиксирование	Отбеливание	Фиксирование
4	Ослабление	Промывка II	Промывка II
5	Промывка II	Фиксирование	—
6	—	Промывка III	—
Общая продолжительность, мин.	25—40	50—70	25—40
2. Позитивная пленка			
1	Проявление	Проявление	Проявление
2	Промывка I	Промывка I	Промывка I
3	Фиксирование	Фиксирование I	Фиксирование
4	Ослабление	Промывка II	Промывка II
5	Промывка II	Отбеливание	—
6	—	Промывка III	—
7	—	Фиксирование II	—
8	—	Промывка IV	—
Общая продолжительность, мин.	20—40	60—70	15—25
3. Фотобумага			
1	Проявление	Проявление	Проявление
2	Промывка I	Промывка I	Промывка I
3	Фиксирование	Стоп-ванна	Фиксирование
4	Ослабление	Промывка II	Промывка II
5	Промывка II	Отбеливание	—
6	—	Промывка III	—
7	—	Фиксирование	—
8	—	Промывка IV	—
Общая продолжительность, мин.	15—25	50—60	10—20

необходимую методику для его химического и фотографического контроля и требуемые мероприятия для наиболее рационального приспособления существующего оборудования для внедрения разработанного процесса при массовой печати цветных фильмов. Была установлена также возможность использования дубящих фиксажей и применения форсированных режимов обработки различных материалов. Поддержание требуемой стабильности ослабляющей ванны в производственных условиях достигается обычными технологическими средствами.

Некоторые данные, характеризующие разработанные ускоренные процессы НИКФИ сравнительно с обычными процессами обработки цветных многослойных и черно-белых кинофотоматериалов, приведены в табл. 7.

Необходимо отметить, что применение слабоякислых фиксажей рационально не только в разработанных ускоренных процессах, но и в обычных процессах обработки цветных многослойных материалов, так как дает возможность и в них уменьшить продолжительность промывки материала до его отбеливания без повышения цветной вуали; такого рода обычные ускоренные процессы могут рекомендоваться для практического применения.

Лабораторные опыты по ускоренному термостатному старению цветных позитивных изображений, полученных при различных процессах обработки цветной позитивной пленки, не показали каких-либо отличий ускоренного процесса НИКФИ в худшую сторону, сравнительно с обычными процессами; данный вывод затем подтвердился и в условиях практического применения разработанного процесса.

Таким образом, разработанные новые ускоренные процессы НИКФИ для обработки цветных многослойных кинофотоматериалов могли быть рекомендованы для практического применения. В отношении простоты, быстроты и доступности они уже достаточно приближены к обычным процессам обработки черно-белых светочувствительных материалов. Этим самым они создают возможности для более широкого применения и распространения цветной фотографии и кинематографии на многослойных материалах в любительской и профессиональной практике, науке, технике, искусстве.

В заключение считаем необходимым отметить, что при изучении отдельных стадий разработанных процессов и их практической реализации принимал участие ряд научных сотрудников Лаборатории обработки светочувствительных слоев НИКФИ и инженерно-технических работников кинокопировальной промышленности.

#### Выводы

1. Разработаны новые ускоренные процессы обработки цветных многослойных материалов, принципиально отличающиеся от обычных процессов материала, в отношении устранения вуалеобразования при отбеливании обрабатываемого материала. Последовательность операций в разработанных процессах одинакова для различных цветных материалов: негативной и позитивной пленок, фотобумаги.

2. Разработанные процессы (получившие затем название ускоренных процессов НИКФИ) при их практическом испытании показали положительные результаты. Сравнительно с обычными процессами они дают возможность более чем в два раза уменьшить продолжительность обработки материала, по своей простоте и доступности они уже достаточно приближены к обычным процессам обработки черно-белых светочувствительных материалов.



3. В соответствии с полученными положительными результатами исследования разработанные новые ускоренные процессы обработки цветных многослойных материалов могли быть рекомендованы для практического применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Чельцов, Г. И. Арбузов и А. Н. Иорданский. Успехи химии, 1945, XIV, № 5, 349.
2. H. Gordon. *PSA Journ.*, 1952, В, 2, 62; 1953, № 2, 3; Реф. Химия и хим. технология, 1953, № 9, 188—207.
3. O. Wahl. *Angew. Chem.*, 1952, 64, 259; Реф. Химия и хим. технология, 1953, № 4, 178.
4. В. С. Чельцов и С. А. Бонгард. Успехи химии, 1953, XII, № 4, 482.
5. А. Н. Иорданский, К. Л. Мертц, Н. С. Овечкин, В. С. Чельцов. Цветная фотография на трехслойных светочувствительных материалах. Госкиноиздат, 1949.
6. К. Л. Мертц. Цветная фотография. Госкиноиздат, 1949.
7. Н. И. Кириллов и С. М. Антонов. Процессы цветной фотографии. Госкиноиздат, 1951.
8. В. И. Шеберстов. Химия проявителей и проявления. Гл. V, Госкиноиздат, 1941.
9. Н. И. Кириллов. Химический контроль в процессе проявления. Гл. III, Госкиноиздат, 1945.
10. К. С. Ляликов. ДАН СССР, нов. серия, 1950, 75, 59.
11. J. Rzymkowski. *ZS. f. Elektrochemie.*, 1925, XXI, 371; *Phot. Ind.*, 1931, 825; 1941, 295, 304, 481.

Н. И. КИРИЛЛОВ

### ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ЦВЕТНОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ КИНОПЛЕНКИ В ПРОЯВОЧНЫХ МАШИНАХ

#### 1. Общие положения

Современные знания в области цветоведения, звукозаписи и звуковоспроизведения приводят к выводу, что для достижения оптимального качества цветных фильмов на многослойной пленке необходимо обеспечить получение в них бессеребряного цветного изображения и серебряной фонограммы.

Эти требования в отношении получения бессеребряного цветного изображения обусловлены тем, что остаточное серебро вызывает «загрязнение» получаемого цветного изображения в особенности в светах. При рассматривании цветного изображения с большим содержанием остаточного серебра можно также наблюдать неприятную для глаза излишнюю резкость и контрастность изображения в тенях, хотя при этом и становятся менее заметными нарушения цветового баланса негативной и позитивной пленки.

Что касается требования получения серебряной фонограммы, не пропускающей инфракрасных лучей, то оно вызывается использованием в проекционных установках для воспроизведения звука различных типов фотоэлементов, резко отличающихся между собой по спектральной чувствительности [1, 2].

Применяемые до настоящего времени кислородноцезиевые фотоэлементы обладают преимущественной чувствительностью к невидимой инфракрасной части спектра и лишь в небольшой части видимого спектра (рис. 1) [1, 2]. Сурьмяноцезиевые фотоэлементы, имеющие лучшие звукометрические показатели в отношении меньшего уровня собственного «шума» фотоэлементов и др., характеризуются чувствительностью лишь к видимой, преимущественно коротковолновой части спектра (рис. 2) [1, 2]. В любительских узкоплёночных проекторах для воспроизведения звука находят применение сернистосвинцовые сопротивления, отличающиеся простотой их использования, но обладающие чувствительностью практически лишь к невидимой инфракрасной части спектра (рис. 3) [2]. Возможность применения типа фотоэлементов, обладающих чувствительностью лишь к невидимой части спектра, необходимо в дальнейшем учитывать и в производственных проекционных установках.

Если принять во внимание, что красители, образующиеся при цветном проявлении многослойной пленки, не обладают поглощением в



инфракрасной части спектра, то становится возможным выявление...  
 лутости цветной фотопленки, меньшей однородности...  
 тивную плотность по отношению к...  
 спектру фотоснимков по отношению к...  
 соотношения цвета фотопленки...  
 спектральной

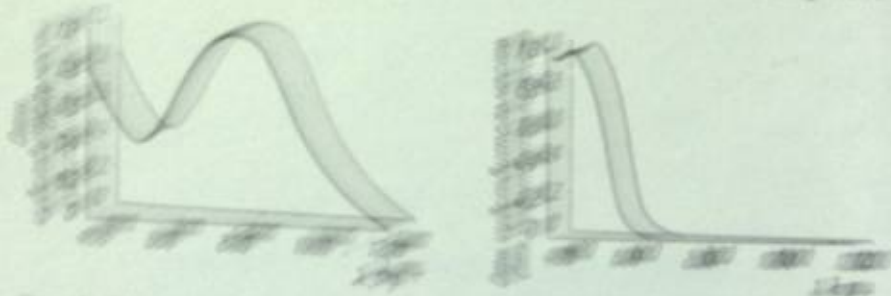
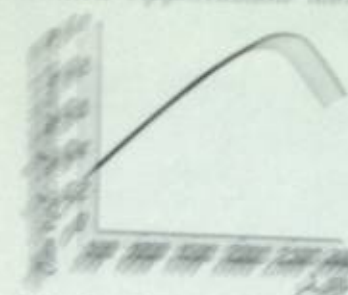


Рис. 1. Спектральная оптическая плотность сурьмяноцезиевого фотопленки.

...чувствительности...  
 ...получения достаточно...  
 ...кислородопроницаемому...  
 ...возникновение...  
 ...фонотрамы при...  
 ...в ряде других отрицательных...  
 ...явлений.



...обуславливает возникновение...  
 ...фонотрамы при...  
 ...в ряде других отрицательных...  
 ...явлений.

Странно видеть, что вышеуказанные...  
 ...получения бессеребряного цветного...  
 ...и серебряной фотопленки в цветных...  
 ...фильмах являются прямо противоположными...  
 ...и неосуществимыми в условиях...  
 ...обычной обработки пленки в растворах.  
 В связи с этим возникла идея, так называемой...  
 ...раздельной обработки...  
 ...каждой многослойной пленки...  
 ...и. т. д. с независимой обработки изображе-  
 ...ния и фотопленки на отдельных стадиях процесса.

Для раздельной обработки цветной пленки...  
 ...обычно применяются...  
 ...растворы с добавлением...  
 ...веществ, повышающих их...  
 ...вязкость, например, карбоксиметилцеллюлозы, денатрина...  
 ...и др. Для набрасывания...  
 ...обычных и вязких обрабатывающих...  
 ...растворов на пленку используются...  
 ...различные приставки к прокаточным...  
 ...машинам, например, разного рода...  
 ...набрасывающие ролики и валики, приставки...  
 ...фитильного типа и др.; некоторые виды...  
 ...таких приставок находят применение...  
 ...при реставрации и профилактической...  
 ...обработке кинофильмов [3].  
 Вследствие необходимости...  
 ...калিবрованного нанесения обрабатывающих...  
 ...растворов на пленку и использования для...  
 ...этого специальных приставок к прокаточным...  
 ...машинам, которые пока еще не могут...  
 ...считаться полностью технологически...  
 ...разработанными и освоеными в...  
 ...производстве, процессы раздельной...  
 ...обработки цветной пленки являются в...  
 ...настоящее время более сложными...  
 ...сравнительно с обычной обработкой...  
 ...пленки в растворах. Однако в своем...  
 ...существе процессы обработки светочувствительных...  
 ...слоев путем нанесения на них вязких...  
 ...растворов, в том числе и процессы

раздельной обработки цветной пленки, представляют новое прогрессивное направление в технологии обработки пленки, создавая возможность простой стабилизации технологического процесса за счет того, что получаемые результаты определяются толщиной наносимого на пленку вязкого раствора и содержанием в нем компонентов. Кроме того, при процессах раздельной обработки пленки упрощается контроль (отпадают применяемые в обычных процессах методы контроля и поддержания постоянства свойств рабочих растворов), сокращается расход химикатов и продолжительность процесса.

2. Развитие процессов обработки цветной многослойной позитивной пленки и их обзор

Если проанализировать развитие технологии обработки цветной пленки, то можно видеть, что оно с самого начала характеризуется наличием различных точек зрения и своеобразной борьбой мнений в отношении практического применения процессов обычной или раздельной обработки.

Первоначально предлагавшиеся процессы обработки цветной многослойной пленки, при помощи которых обеспечивалось достижение оптимального качества изображения и фотопленки цветных кинофильмов, отличались большой сложностью. Это относится, например, к заявленному около двадцати лет назад фирмой Агфа способу получения бессеребряного цветного изображения и серебряной фотопленки [4], заключающемуся в печати изображения, цветном проявлении пленки с последующей печатью фотопленки на мокрой или высушенной отбеленной пленке и ее черно-белым проявлением и фиксированием. Отсутствие более простых технологических процессов, видимо, явилось одной из причин использования обычного процесса обработки цветной многослойной пленки Агфаколор при первоначальном получении на ней массовых позитивных фильмокопий с бессеребряным цветным изображением и цветной фотопленкой [1]. При этом для обеспечения требуемого качества звука при наличии цветной фотопленки с каждой фильмокопией в прокатную сеть одновременно посылался сурьмяноцезиевый фотоэлемент.

Такой порядок, естественно, не мог долгое время удовлетворять требованиям техники проката при все возрастающем выпуске цветных фильмов на многослойной пленке. В связи с этим вскоре стал находить практическое применение разработанный к началу сороковых годов процесс раздельной обработки цветной многослойной пленки Агфаколор с так называемой отбеливающей пастой [5], обеспечивающий получение бессеребряного цветного изображения и цветосеребряной фотопленки (с остаточным серебром). Сущность данного процесса заключается в раздельном нанесении отбеливающей пасты на часть пленки, на которой располагается изображение; растворение при этом желтого фильтрового слоя на звуковой дорожке достигается последующей обработкой пленки в разбавленном отбеливающем растворе. Этот процесс, сравнительно с рассмотренным выше, более прост, но все же довольно сложен в технологическом отношении.

Дальнейшее расширение применения в кинематографии цветного процесса на многослойной пленке вновь поставило вопрос о более простом процессе обработки пленки в прокаточных машинах. Выявилась целесообразность некоторого компромиссного решения проблемы, а именно, использования обычного процесса обработки пленки, но с неполным растворением серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении [6]. Таким



ридлов, Н. Е. Кириллова, И. Б. Блюмберг и И. С. Голод [6] предложили способ предварительного раздельного черно-белого проявления фонограммы на цветной многослойной пленке и приставки для его осуществления: питающий валик из микропористой резины и питающее «перо» для раздельного нанесения проявляющего раствора на звуковую дорожку. Аналогичный способ, но с предварительным раздельным одновременным черно-белым проявлением и фиксированием фонограммы, позволяющий получить чистосеребряную фонограмму на пленке без желтого фильтрового слоя из коллоидного серебра, предложен Н. И. Кирилловым, Н. Е. Кирилловой, В. П. Петровым и С. М. Антоновым [17].

Н. И. Кириллов и Н. Е. Кириллова [18] предложили процесс обработки цветной пленки с раздельным обесцвечиванием красителей цветного изображения фонограммы с использованием повышенной экспозиции при печати фонограммы. В. Гансон [19] и Г. Дюзер [20] при описании негативно-позитивных процессов на многослойных пленках Энскоколор и Истменколор, не содержащих желтого фильтрового слоя из коллоидного серебра, указывают, что при обработке этих типов позитивных пленок применяется процесс раздельного черно-белого проявления отбеленной фонограммы. Е. А. Иофис [21] предложил способ получения бессеребряного цветного изображения и серебряной фонограммы путем применения метода обращения с раздельным вторым экспонированием (засветкой) фонограммы.

В дополнение к рассмотренным выше процессам следует указать на способы, предусматривающие нанесение на звуковую дорожку различных защитных покрытий и лаков [22], предохраняющих ее от действия отбеливающего раствора, добавление черно-белых проявляющих веществ в цветной проявитель с целью повышения серебряной плотности фонограммы, печать фонограммы в верхних слоях пленки [23]. Следует также отметить способы, в которых предусматриваются различные усовершенствования при поливе цветной пленки или ее предварительная обработка перед печатью, а также нанесение на часть пленки, предназначенную для звуковой дорожки, слоя для получения магнитной фонограммы. Однако такого рода предложения требуют разработки новых типов цветных многослойных пленок и по существу не связаны с рассматриваемыми здесь их процессами раздельной обработки.

### 3. Сравнительная характеристика различных процессов раздельной обработки цветной многослойной пленки

Приведенный выше обзор показывает многообразие способов раздельной обработки цветной многослойной пленки с получением различных результатов в отношении содержания серебра в цветном изображении и фонограмме. Естественно, что многие из рассмотренных способов вследствие большой сложности и других причин в настоящее время не могут иметь практического значения; остальные способы интересно сравнить с обычными процессами обработки цветной пленки.

К основным технологическим характеристикам процессов обработки цветной пленки относятся: применяемая в них последовательность операций, их общая продолжительность и достигаемые конечные результаты в отношении качества получаемого цветного изображения и фонограммы. Кроме того, важное значение имеют используемые средства для раздельной обработки отдельных частей пленки.

В процессах обычной обработки пленки в зависимости от используемой степени отбеливания серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении,

Альбино, Славин и Вайс [11] при описании новой цветной позитивной пленки американской фирмы Дюпон указывают, что при ее обработке производится раздельное нанесение на отбеленную фонограмму вязкого раствора сернистого натрия с получением при этом цвето-сернисто-серебряной фонограммы и бессеребряного цветного изображения. Н. И. Ки-



могут быть получены чисто цветные изображения и фонограмма или с содержанием в них большего или меньшего количества остаточного серебра.

Более полное удаление серебра из обрабатываемой пленки отражается положительно на улучшении качества цветного изображения и отрицательно — на качестве фонограммы и наоборот. В пленках с желтым фильтровым слоем из коллоидного серебра максимальное возможное оставление серебра в обрабатываемой пленке лимитируется необходимостью полного растворения серебра этого слоя. При обычных режимах цветного проявления для общей цветосеребряной плотности нейтрально-серой фонограммы, равной примерно 2, плотность серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении, составляет 0,8—1; она понижается примерно до 0,4—0,5 при обычных режимах отбеливания в процессах с остаточным серебром в цветном изображении [24].

Такое относительно небольшое содержание серебра в фонограмме не может удовлетворить предъявляемым к ней требованиям. С этой точки зрения процессы обычной обработки цветной позитивной пленки не могут быть признаны удовлетворительными, не говоря уже о том, что в них имеет место загрязнение цветного изображения остаточным серебром. Однако положительной характеристикой обычных процессов является их простота. В особенности это относится к ускоренному процессу НИКОФ, который уже достаточно приближен к процессам обработки черно-белой пленки. Как известно, отличительной характеристикой ускоренного процесса НИКОФ является отсутствие необходимости полного отмывания цветного проявляющего вещества из эмульсионных слоев пленки до операции ее отбеливания, причем уровень цветной вуали является наименьшим по сравнению с другими процессами [24, 25].

При сравнительной характеристике различных процессов раздельной обработки цветной многослойной пленки следует иметь в виду, что внеприменным условием успешного применения всех этих процессов является надежность и автоматичность работы оборудования в них. Приставка к проточному аппарату, позволяющая осуществлять раздельную обработку изображений для фонограммы пленки. В технологическом отношении более простой является раздельная обработка сухой пленки, не подверженной для действия растворов, а именно — применительно к сухой пленке, содержащей коллоидное серебро, с применением жидкого раствора проявителя. Проявление раздельной обработки сухой пленки, подверженной действию растворов, требует дополнительной стадии — обезжелезивания поверхности неэкспонированного слоя и вызывает опасность ее окисления, в особенности летом, в тех случаях, когда отсутствуют соответствующие меры по защите проявительных машин.

Раздельная обработка цветной многослойной пленки с использованием жидкого (24) (см. табл. 2), можно считать в пленку, для ее осуществления не сложнее обычных процессов при соответствующем усовершенствовании оборудования в случае пленки с остаточным содержанием серебра (когда остается возможность ускоренного проявления) и в особенности при применении коллоидного серебра. Однако улучшение качества фонограммы за счет уменьшения содержания остаточного серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении, и улучшение цветной вуали. Данное обстоятельство дает возможность в отношении к рассматриваемому процессу сделать следующие выводы: 1) применение в нем технологического несовершенного средства

Таблица 1

Характеристика процессов раздельной обработки цветной позитивной пленки с желтым фильтровым слоем из коллоидного серебра

№ п/п	Первоначальный процесс с отбеливающей пастой для изображения	Процесс с дополнительным черно-белым проявлением и раздельным отбеливанием изображения	Процесс с предварительным черно-белым проявлением фонограммы	Процесс с обесцвечиванием красителей фонограммы
1	Цветное проявление	Цветное проявление	Раздельное черно-белое проявление фонограммы	Цветное проявление
2	Промывка I	Промывка I	Промывка I	Промывка I
3	Стоп-ванна	Черно-белое проявление	Цветное проявление	Фиксирование
4	Промывка II	Промывка II	Промывка II	Ослабление
5	Обезжелезивание	Фиксирование I	Фиксирование	Промывка II
6	Раздельное отбеливание изображения	Промывка III	Ослабление	Обезжелезивание
7	Сульфитная ванна	Обезжелезивание	Промывка III	Раздельное обесцвечивание красителей фонограммы
8	Промывка III	Раздельное отбеливание изображения	—	Промывка III (направленная, душевая)
9	Отбеливание желтого фильтрового слоя фонограммы	Промывка IV (направленная, душевая)	—	—
10	Промывка IV	Отбеливание желтого фильтрового слоя фонограммы	—	—
11	Фиксирование	Промывка V	—	—
12	Промывка V	Фиксирование II	—	—
13	—	Промывка VI	—	—
Общая продолжительность, мин.	70—80	60—70	25—45	25—45
Изображение	Чисто-цветное	Чисто-цветное	С уменьшенным содержанием остаточного серебра	
Фонограмма	Цветосеребряная, как и в обычном процессе	Серебряноцветная (с большим содержанием серебра)		Серебряная



Таблица 2

Характеристика процессов раздельной обработки цветной позитивной пленки без желтого фильтрового слоя из коллоидного серебра

№ п/п	Процесс с черно-белым проявлением отбеленной фонограммы	Процесс с защитной пастой для предохранения фонограммы от действия отбеливающего раствора	Процесс с предварительным одновременным проявлением и фиксированием фонограммы
1	Цветное проявление	Цветное проявление	Раздельное одновременное проявление и фиксирование фонограммы
2	Промывка I	Промывка I	Промывка I
3	Фиксирование I	Фиксирование I (или стоп-ванна)	Цветное проявление
4	Промывка II	Промывка II	Промывка II
5	Отбеливание	Обезлаживание	Фиксирование
6	Промывка III	Раздельное нанесение защитной пасты на фонограмму	Ослабление
7	Обезлаживание	Отбеливание	Промывка III
8	Раздельное черно-белое проявление фонограммы	Промывка III	—
9	Промывка IV	Фиксирование II	—
10	Фиксирование II	Промывка IV	—
11	Промывка V	—	—
Общая продолжительность, мин.	50—60	50—60	25—45
Изображение	Чисто-цветное	Чисто-цветное	С уменьшенным содержанием остаточного серебра
Фонограммы	Цветосеребряная (содержит все серебро, восстановленное при цветном проявлении)		Серебряная

белым проявлением отбеленной фонограммы с введением дополнительных операций (обработка пленки в карбонатном растворе перед цветным проявлением и в стабилизирующем растворе перед сушкой пленки) применяется при обработке цветных многослойных позитивных пленок Истменколор [19], Эискоколор [20] и др.

К таким же конечным результатам, что и процесс с раздельным черно-белым проявлением отбеленной фонограммы, приводит более простой процесс с раздельным нанесением защитной пасты на фонограмму с целью предохранения действия на нее отбеливающего раствора [22]. Особенно простым вариантом этого процесса является использование в нем



последовательности операций ускоренного процесса НИКФИ; как уже раньше отмечалось, к таким же конечным результатам приводит процесс с отдельным отбеливанием изображения в ускоренном процессе НИКФИ при обработке пленки без желтого фильтрового слоя.

Последний процесс, приводимый в табл. 2, предусматривающий предварительное отдельное одновременное черно-белое проявление и фиксирование фонограммы [17], принципиально аналогичен рассмотренному выше процессу с отдельным предварительным черно-белым проявлением фонограммы, но обеспечивает получение чисто серебряной фонограммы. Если в этом процессе применить отдельное отбеливание изображения, то он обеспечивает полное решение рассматриваемой проблемы с получением чисто цветного изображения и серебряной фонограммы.

#### 4. Некоторые общие замечания

##### по процессам отдельной обработки цветной пленки

Подводя итоги проведенного выше обзора и сравнительной характеристики различных процессов отдельной обработки цветной позитивной пленки, можно сделать вывод, что предложенные способы и их видоизменения, в зависимости от построения процесса, могут обеспечивать как оптимальное, так и различные промежуточные решения рассматриваемой проблемы. Для суждения о возможности достижения при различных процессах конечных результатов в отношении содержания серебра в полученных цветном изображении и фонограмме, представляется интерес получить некие характерные кривые, приведенные на рис. 4.

Спектрометрические характеристики обычного процесса с остаточным серебром в цветном изображении и фонограмме показывают, что в тех процессах, в которых содержание серебра в фонограмме лимитируется необходимостью растворения желтого фильтрового слоя из коллоидного серебра, эффективные плотности фонограммы по отношению к кислородно-цеиевому и сурьмяноцеиевому фотоэлементам резко различаются между собой и ни при каких условиях не могут быть достаточно сближены. Отсюда следует, что при таких условиях одна и та же фонограмма не может иметь оптимальные звукометрические характеристики по отношению к обоим типам фотоэлементов. Лучшие результаты получаются при остав-

лении в фонограмме всего серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении с использованием пленок без желтого фильтрового слоя, но и здесь расхождения между эффективными плотностями для кислородно-цеиевого и сурьмяноцеиевого фотоэлементов велики. Эти расхождения возрастают, если сравнивать эффективные плотности по отношению к сурьмяноцеиевому фотоэлементу и сернистоцинковым сопротивлениям, обладающим чувствительностью практически лишь в инфракрасной части спектра. Необходимо также учитывать, что с точки зрения обычных требований, предъявляемых к условиям обработки пленки при печати фонограммы, контраст серебряного изображения, образующегося при цветном проявлении, является небольшим.

Отсюда можно сделать вывод, что при наличии имеющихся соотношений плотностей красителей и серебра, невозможно получить одинаковые эффективные плотности фонограммы для воспроизведения ее в проекционных установках с различными типами фотоэлементов. Для этого необходимо применять дополнительное черно-белое проявление фонограммы или обесцвечивание образующих ее красителей. При таких условиях может быть достигнуто оптимальное решение проблемы в отношении фонограмм, т. е. получение серебряной или практически серебряной фонограммы. Данное обстоятельство позволяет считать актуальными рассмотренные выше способы отдельной обработки цветной пленки, в которых предусматривается предварительное или дополнительное черно-белое проявление фонограммы или обесцвечивание в ней красителей. Однако на отдельных стадиях развития технологии обработки цветной многослойной пленки, исходя из большей технической простоты, могут находить применение различные способы отдельной обработки пленки, в которых предусматриваются промежуточные решения проблемы. Использование цветных пленок без фильтрового слоя из коллоидного серебра и последовательности операций ускоренного процесса НИКФИ существенно упрощают и технологическое построение различных процессов отдельной обработки цветной пленки.

Следует отметить, что при рассмотрении проблемы улучшения качества цветного изображения нельзя связывать ее лишь с одним полным удалением остаточного серебра из изображения. Фотографическое качество изображения цветных кинофильмов в его техническом, а не в художественном, понимании (что часто путается при пользовании этим термином в технике) является сложной функцией ряда переменных и зависит от различных факторов, многие из которых трудно поддаются учету.

Фотографическое качество цветного изображения позитивных фильмокопий в первую очередь определяется качеством используемого негативного материала, получаемого с него контратипа и применяемой для печати цветной позитивной пленки. Для оценки фотографического качества многослойной цветной пленки особенно важными характеристиками являются их цветоделительные показатели и цветовой баланс, что в основном и определяет качество цветопередачи в получаемом изображении.

При оценке фотографического качества цветного изображения и его цветопередачи необходимо учитывать, что спектральные характеристики красителей, образующихся при цветном проявлении, являются далеко не идеальными с точки зрения соответствующего полного пропуска одной трети и поглощения остальных двух третей излучения видимого спектра (рис. 5) [26]. Улучшение спектральных характеристик красителей, а именно устранение в них «паразитных» поглощений, является существенным, а для технологии процессов обработки пленки — и наиболее про-

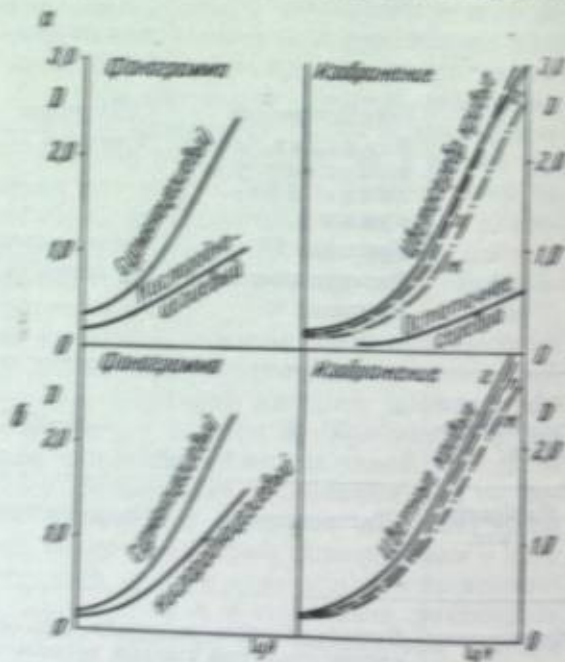


Рис. 4. Спектрометрические характеристики различных процессов обработки цветной позитивной многослойной пленки:

а — обычный процесс с остаточным серебром в изображении; б — процесс с отдельным черно-белым проявлением отбеленной фонограммы.



тым средством дальнейшего улучшения качества цветного изображения.

При прочих равных условиях фотографическое качество цветного изображения зависит от точности цветовой настройки и условий печати в кинокопировальном аппарате (резкости печати, равномерности освещения кадрового окна и др.). Большое влияние оказывает используемый процесс обработки пленки и в особенности режимы ее цветного проявления и отбеливания, результирующая  $\gamma$  получаемого изображения, форма характеристических кривых различных слоев пленки в области недодержек и передержек, уровень цветной вуали, максимальные плотности частичных цветных изображений и др. При зрительном восприятии и визуальной оценке фотографического качества изображения необходимо учитывать физиологические особенности нашего цветового зрения. Следует также принимать во внимание и основной психофизический закон Вебера-Фехнера об относительном пороге различаемости, влияющие на зрительное восприятие особенностей сюжетов изображения, условий проекции и др.

Естественно, что указанные выше факторы при разных условиях могут оказывать различное влияние на качество цветного изображения. Необходимо учитывать и наличие субъективных элементов при визуальной оценке качества цветного изображения, просматриваемого на экране, что осложняет подведение общих итогов по отдельным конкретным вопросам проблемы. Например, если используется малоконтрастная цветная позитивная пленка, то получаемое бессеребряное цветное изображение будет казаться неприятным для глаза, злым — «жухлым». В этом случае наличие остаточного серебра в цветном изображении может оказать дополнительное влияние на улучшение его качества, увеличивая его контраст и тем самым устраняя неприятную для глаза «жухлость» изображения. Аналогичное положительное влияние может оказывать остаточное серебро в цветном изображении при использовании разбалансированности по контрасту желтого негативного материала или позитивной пленки, когда добавление в больших плотностях остаточного серебра устраняет наличие неприятных для глаза цветных тонов и т. п.

Таким образом, улучшение качества картин фильмов при получении бессеребряного цветного изображения достигается применением различных фильтров, различных режимов проявления, а также в ряде других факторов, влияющих на его качество. В настоящее время в ряде случаев факторы, влияющие на качество изображения, могут быть использованы для улучшения качества изображения.

Наибольшее значение имеет в этом отношении применение селективных фотографических материалов и пленок, обладающих повышенной чувствительностью и избирательностью в отношении спектральных характеристик, обеспечивающих возможность получения изображения с заданными характеристиками. Это достигается применением селективных фотографических материалов, обладающих повышенной чувствительностью и избирательностью в отношении спектральных характеристик, обеспечивающих возможность получения изображения с заданными характеристиками.

части изображения, цветовой настройке, режимам цветного проявления пленки и др. Только при этих условиях практически могут быть выявлены имеющиеся возможности в улучшении качества изображения цветных фильмов за счет получения бессеребряного цветного изображения. Как уже указывалось, существенного улучшения качества цветного изображения возможно достигнуть посредством усовершенствования спектральных характеристик красителей, образующихся при цветном проявлении.

## Выводы

1. Согласно современным знаниям в области цветоведения звукозаписи и звуковоспроизведения, для достижения оптимального качества цветных фильмов на многослойной пленке необходимо обеспечить получение в них бессеребряного цветного изображения и серебряной фонограммы. Для реализации этих требований, не осуществимых в условиях обычной обработки пленки в растворах, предложены процессы раздельной обработки пленки, при помощи которых может осуществляться независимая обработка изображения и фонограммы на отдельных стадиях процесса.

2. Обзор и сравнительная оценка предложенных способов раздельной обработки цветной многослойной пленки показывают, что они в зависимости от построения процесса могут обеспечивать как оптимальное, так и различные промежуточные решения рассматриваемой проблемы. Получаемые при обычных условиях соотношения плотностей красителей и серебра, восстанавливаемого при цветном проявлении, не могут обеспечить достижения практически одинаковых эффективных плотностей фонограммы по отношению к различным применяемым в проекционных установках типам фотоэлементов (кислородноцезиевых, сурьмяноцезиевых и селенистосвинцовых сопротивлений). Данное обстоятельство позволяет считать весьма актуальными предложенные способы раздельной обработки цветной пленки, в которых предусматривается предварительное или дополнительное черно-белое проявление фонограммы или обесцвечивание в ней красителей, что должно обеспечить получение оптимального качества серебряной или практически серебряной фонограммы. Однако это не исключает возможности применения различных способов промежуточного решения проблемы (в связи с большей технической простотой этих способов). Во всех способах использование цветных пленок без желтого фильтрового слоя из коллоидного серебра и последовательности операций ускоренного процесса НИКФИ существенно упрощают технологию процесса.

3. Для всех без исключения процессов раздельной обработки цветной многослойной пленки одним из основных условий является использование надежно работающих автоматических приставок к проявочным машинам, необходимых для их практического осуществления.

4. Практическая реализация процессов раздельной обработки вызывает повышение требований к цветофотографическому качеству негативного материала, контрастивности и позитивной пленки, а также к режимам печати, цветовой настройке и химико-фотографической обработке пленки в проявочных машинах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Голдовский. Демонстрация цветных кинокартин. Гл. IV, Госкиноиздат, 1949.
2. А. Н. Качерович, А. И. Парфентьев, А. А. Хрущев. Зву-



- контракция кинематографии. Под общей редакцией доктора техн. наук П. Г. Тагера. Гл. IV, Госкиноиздат, 1950.
3. И. М. Фридман. Продление жизни кинофильма. Гл. IV, Госкиноиздат, 1944.
  4. Пат. США № 2178882; Франц. пат. № 826404.
  5. W. Schneider. Die Farbenphotographie, 1944, S. 28; В. Нора I. Новая лаборатория для проявления цветных фильмов (монопаков). Journ. Soc. Mot. Pict. Tel. Eng., 1952, 58, January, 53.
  6. W. Brune. Bild und Ton, 1954, № 12, 355.
  7. Герм. пат. DFR, № 765319, кл. 57 в; 1938.
  8. H. Gordon. PSA Journ., 1952, В, № 2, 62; 1953, В, № 2, 3; Реф. Химия и хим. технологии, 1953, № 9, 188; O. Wahl. Angew. Chem., 1952, 64, № 9-10, 259; Реф. Химия и хим. технологии, 1953, № 4, 178.
  9. В. И. Шеберстов и Э. К. Авербух. Способ изготовления цветных многослойных светочувствительных фотоматериалов. Авт. свид. № 81577, 1949.
  10. J. W. Kayloga. A. V. Resek. Journ. Soc. Mot. Pict. Tel. Eng., 1952, 58, January, 53.
  11. B. Jennings, W. A. Stantoi, J. P. Weise. Journ. Soc. Mot. Pict. Eng., 1950, 55, November, 455; Реф. Химия и хим. технологии, 1953, № 3, 173.
  12. Отчет цветного комитета американского общества кино и телеинженеров. Journ. Soc. Mot. Pict. Tel. Eng., 1950, 54, March, 377.
  13. Б. В. Ткачев. Способ получения фотопластин на цветной многослойной пленке. Авт. свид. № 83899, 1950.
  14. J. Z. Foggett. Journ. Soc. Mot. Pict. Tel. Eng., 1949, 53, July, 40.
  15. В. П. Петров и Е. М. Голдовский. Способ получения фотопластин при изготовлении фильмокопий на цветной многослойной пленке. Авт. свид. № 88415, 1950.
  16. Н. И. Бланберг, Н. С. Голод, Н. И. Кириллов, Н. Е. Кириллова. Способ получения требуемой серебристой плотности фотопластин на цветных фильмах и устройство для его осуществления. Авт. свид. № 92139, 1951.
  17. Н. И. Кириллов и Н. Е. Кириллова, В. П. Петров и С. М. Антонов. Способ получения серебристой фотопластин. Авт. свид. № 95569, 1952.
  18. Цветная кинематография под общей ред. д-ра техн. наук Е. М. Голдовского, Изд-во «Искусство», 1955, стр. 304.
  19. W. T. Hanson. Journ. Soc. Mot. Pict. Tel. Eng., 1952, 58, March, 123; Реф. Химия и хим. технологии, 1953, № 1, 175.
  20. H. H. Baerg. Journ. Soc. Mot. Pict. Tel. Eng., 1952, 58, June, 465; Реф. Химия и хим. технологии, 1953, № 2, 176.
  21. Цветная кинематография под общей ред. д-ра техн. наук Е. М. Голдовского, Изд-во «Искусство», 1955, стр. 304.
  22. Герм. пат. DFR № 666862, 1937.
  23. Н. И. Кириллов, Н. Е. Кириллова и В. Ф. Богатенкова. Способ получения фотопластин на цветной пленке. Авт. свид. № 88422, 1950.
  24. Н. И. Кириллов. Основы процесса обработки светочувствительных материалов. Гл. III и III. Изд. «Искусство», 1954.
  25. Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Новик и Н. Е. Кириллова. Вспомогательный сборник, стр. 170.
  26. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабух и Т. Н. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. III, 1954, стр. 35.

Ю. Н. ГОРОХОВСКИЙ

## О СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОЦЕССА ХИМИКО-ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МНОГОСЛОЙНЫХ ЦВЕТНЫХ ПЛЕНОК

В цветной фотографии и кинематографии сенситометрический контроль процесса химико-фотографической обработки имеет не только не меньшее, но даже большее значение, чем в черно-белой фотографии и кинематографии. Однако, если для черно-белых материалов методы такого контроля хорошо разработаны и широко применяются, то для многослойных цветных материалов, ставших в настоящее время равноправными партнерами черно-белых материалов, они еще находятся лишь в стадии формирования.

Сенситометрический контроль используется в разных отношениях. Он позволяет установить необходимое с точки зрения требований правильной цветопроизводства соотношение контрастностей в негативной и позитивной стадиях получения цветного изображения. Без него нельзя поддерживать постоянной степень проявленности негативных и позитивных цветных пленок в условиях непрерывно текущего производственного процесса. При его помощи наблюдают за таким существенным и специфичным для многослойных материалов фактором, как степень взаимного соответствия трех элементарных характеристических кривых, называемую на техническом языке балансом этих пленок.

Настоящая статья имеет целью осветить некоторые сенситометрические вопросы, существенные, с нашей точки зрения, для решения задачи целесообразного сенситометрического контроля процесса химико-фотографической обработки цветных пленок.

### 1. О методике сенситометрирования многослойных цветных пленок

Сенситометрический контроль должен основываться на определенной сенситометрической методике, удовлетворяющей следующим трем требованиям: а) возможная близость условий лабораторного испытания к условиям практической работы, б) соблюдение необходимой точности и воспроизводимости измерений и в) удобство и легкость осуществления испытания.

Всякое сенситометрическое испытание состоит из четырех стадий: нормированного экспонирования, проявления сенситограмм, их денситометрирования и, наконец, обработки и формулирования результатов.

Экспонирование цветных пленок сравнительно мало отличается от экспонирования черно-белых фотографических материалов. Оно долж-



но производиться по шкале освещенности при выдержке, близкой к практически применяемым источникам света, спектральный состав которого отвечает среднему составу излучения, применяемого при практической фотографической работе.

Можно рекомендовать стандартный сенситометр ФСР-4 для черно-белых материалов [1, 2], несколько видоизмененный для целей испытания цветных фотографических материалов. Изменения заключаются в следующем. Применяемая в этом приборе лампа с конической спиралью СЦ-62 ( $T_n = 2850^\circ \text{K}$ , сила света около 100 свечей, режим питания — около 9,5 вольт, 7,5 ампер) заменяется лампой с уплощенной спиралью прямоугольной формы К-22, которая в связи с большими размерами светящегося тела [3] обладает большей силой света, составляющей  $380 \pm 30$  свечей (режим питания около 20 вольт, 10 ампер). Для реализации искусственного среднего солнечного света, необходимого при испытании негативных материалов, стеклянный светофильтр, стандартизованный ГОСТ 2817-50, в данном случае мало пригоден. Этот светофильтр, состоящий из двух стекол СС-1 и СЗС-15, обладает повышенным по сравнению с тем, что требуется по расчету (исходя из заданного нормированного распределения энергии в среднем солнечном свете), светопоглощением в спектральной зоне,  $\lambda = 580-680 \text{ нм}$ . Поэтому он заменяется разработанным специально для испытания цветных материалов и свободным от указанного недостатка трехкомпонентным стеклянным светофильтром из стекол ПС-5, ПС-6 и СЗС-17 [4]. На рис. 1 представлены спектральные кривые поглощения  $D_\lambda - f(\lambda)$  нового светофильтра в целом и каждого из его компонентов в отдельности, а также возможные границы колебаний этих кривых из-за несоответствия поглощения стекол требованиям каталога цветного стекла [4]. Общий визуальный коэффициент пропускания данного светофильтра составляет  $0,21 \pm 0,01$  (у существующего двухкомпонентного фильтра — 0,25).

На рис. 2 представлены для сопоставления кривые спектрального распределения энергии в нормированном среднем солнечном свете [5] (кривая  $\epsilon$ ), применительно к которому разрабатывался светофильтр искусственного солнечного света, и в искусственном среднем солнечном свете, создаваемом путем экранирования лампы с  $T_n = 2850^\circ \text{K}$  1) стеклянным светофильтром по ГОСТ 2817-50 (кривая  $a$ ) и 2) вновь предлагаемым светофильтром для цветных пленок (кривая  $b$ ). Нетрудно видеть преимущества последнего. Кривая распределения энергии в этом случае вплоть до  $\lambda = 750 \text{ нм}$  практически совпадает с даваемой жидкостным светофильтром Дэвиса и Джибсона [6].

Трехкратное увеличение освещенности, возникающее в результате замены источника света, позволяет создать в сенситометре ФСР-4 ряд количеств освещения, достаточный для испытания при выдержке  $\frac{1}{20}$  сек. всех основных типов многослойных цветных материалов на прозрачной подложке. Так, при испытании негативных пленок на первом поле сенситограммы количество освещения искусственным солнечным светом может составить 10—14 лк-сек., а при испытании позитивных пленок (неэкранированный свет лампы с  $T_n = 2850^\circ \text{K}$ ) — 40—55 лк-сек.

Можно получить те же количества освещения, не меняя лампу СЦ-62, но в таком случае затвор с падающей шторой на  $\frac{1}{20}$  сек. должен быть заменен электрическим диодным затвором, позволяющим создавать выдержки от 0,01 до 0,5 сек. Отклонения от взаимозависимости у цветных пленок в этом диапазоне выдержек практически ничтожны.

Следует отметить далее, что при испытании цветных материалов гораздо большее значение, чем при испытании черно-белых материалов, имеет спектральная неизбирательность ступенчатых сенситометрических клиньев. Известно, что и графитовые, и серебряные клинья в этом отно-

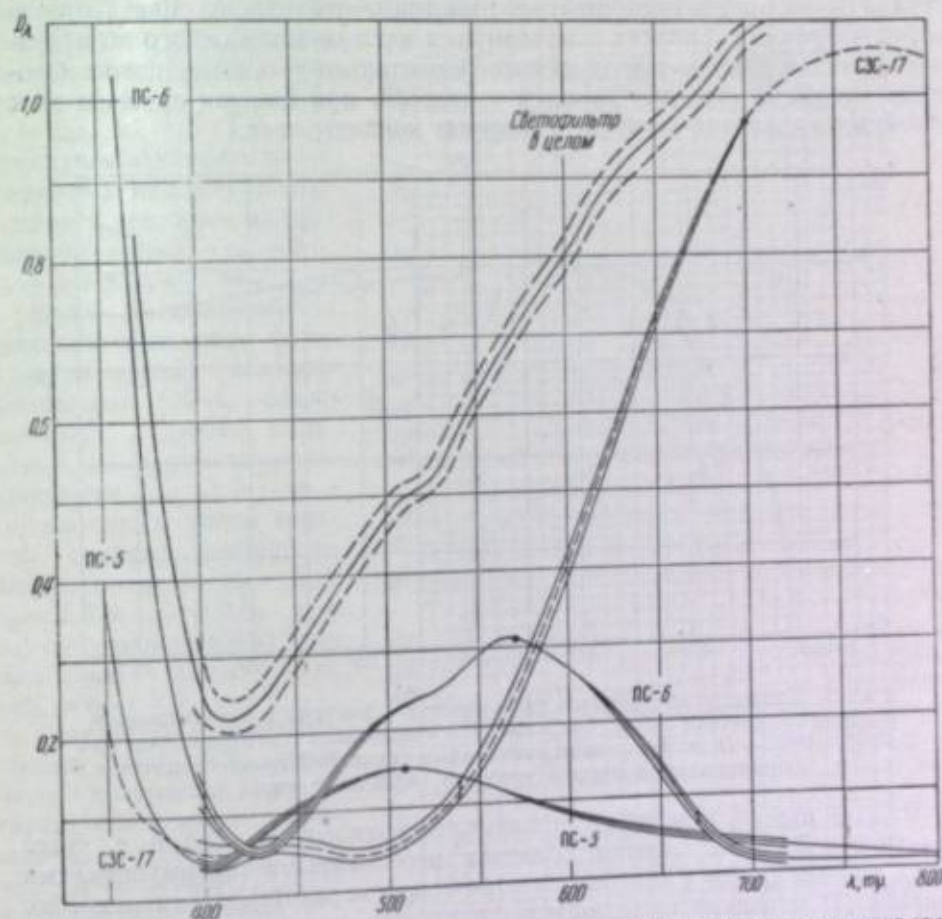


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения нового светофильтра искусственного среднего солнечного света для цветных пленок и отдельных компонентов этого светофильтра

шении часто далеко не совершенны, обладая повышенным светопоглощением в коротковолновой области спектра. Поэтому приходится отбирать для данной цели клинья, в наименьшей степени обладающие этим недостатком.

Проявление и последующая обработка цветных сенситограмм в условиях сенситометрического контроля процесса химико-фотографической обработки производится одновременно с проявлением продукции.

Денситометрирование цветных сенситограмм в наибольшей степени отличается от денситометрирования черно-белых сенситограмм. Поскольку результатом действия света и последующей обработки в данном случае является не одно вещество — серебро, а три — желтый, пурпурный и голубой (сине-зеленый) красители, то каждое цветное поле характеризуется тремя величинами — тремя поверхностными концентрациями красителей. Для определения последних можно применять два оптических метода.



Во-первых, можно, используя принцип многоступенчатой химической колориметрии, уравнивать в фотометре цвет измеряемого поля с цветом поля сравнения, создаваемым тремя клиньями в каждой точке поверхностными концентрациями, обладающими известными в каждой точке поверхностными концентрациями. Во-вторых, можно спектрофотометрировать каждое цветное поле в трех избранных (близких к максимумам поглощения каждого из красителей) длинах волн и, исходя из экспериментально установленного соблюдения закона Бугера для каждого красителя, при помощи системы трех линейных уравнений вычислить искомые концентрации.

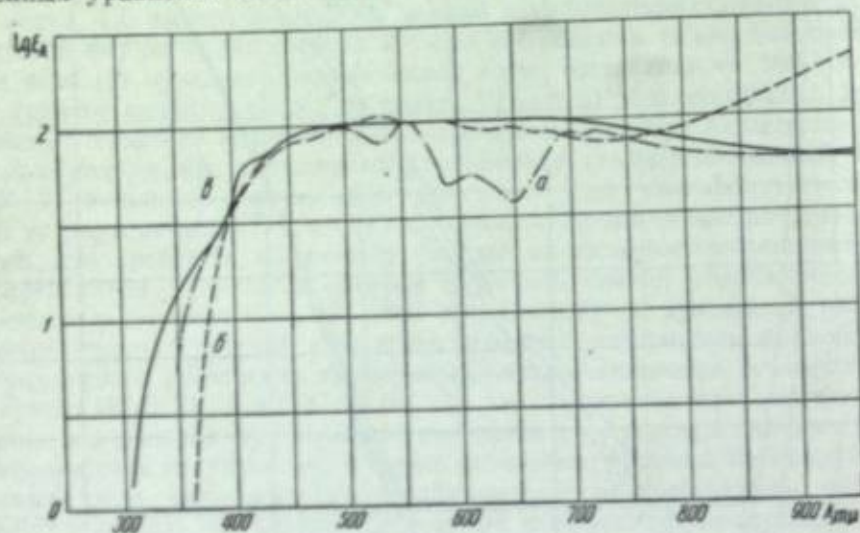


Рис. 2. Кривые спектрального распределения энергии в искусственном среднем солнечном свете, созданном (а) стеклянным светофильтром по ГОСТ 2817-50 и (б) новым стеклянным светофильтром; сравнено с нормированной кривой среднего солнечного света (в).

Второй способ как в принципиальном отношении, так и с чисто практической точки зрения обладает несомненными преимуществами перед первым (даже в его фотоэлектрическом варианте). Нами подробно описана [7] методика спектрофотометрического определения поверхностных концентраций красителей путем измерения оптических плотностей цветных полей в трех узких ( $\Delta\lambda \approx 10$  нм) спектральных зонах, симметричных относительно следующих длин волн: 440, 530 и 690 нм (негативные поля) или 670 нм (положительные поля). Чем уже спектральная зона, тем строже соблюдается закон Бугера, но тем меньше на данном приборе максимальные значения плотностей, которые еще могут быть измерены, и, тем самым, меньше диапазон измеряемых концентраций. Напротив, чем шире используемая спектральная зона, тем выше максимальные измеряемые плотности, а следовательно, и больше диапазон измеряемых концентраций, но зато тем менее строго соблюдается закон Бугера. Оказывается, что расширение указанной зоны за пределы  $\Delta\lambda = 20-30$  нм, несмотря на несомненную привлекательность перехода со спектрофотометра на обычный фотометр (денситометр) с зональными светофильтрами, неизбежно приводит сначала к небольшому, а при  $\Delta\lambda > 80-100$  нм к весьма существенному понижению точности определения поверхностных концентраций красителей.

Опыт показывает, что если пользоваться средним по чувствительности фотоэлектрическим спектрофотометром с селеновым фотоэлементом [7],

то относительные поверхностные концентрации красителей могут быть измерены с точностью 0,05 (в единицах концентраций) в пределах, верхняя граница которых составляет: а) в случае серых полей (т. е. полей, содержащих все три красителя в близких концентрациях)  $c_{\text{ж}} = 1,5$ ;  $c_{\text{п}} = 2,5$  и  $c_{\text{г}} = 1,6$ , и б) в случае максимально насыщенных по цвету (содержащих лишь один из красителей) полей —  $c_{\text{ж}} = 2,5$ ;  $c_{\text{п}} = 3,0$  и  $c_{\text{г}} = 1,9$ .

Если же пользоваться высококачественным фотоэлектрическим спектрофотометром СФ-4, позволяющим надежно измерять монохроматические плотности до 3,0, то в случае серых полей верхняя граница концентраций составляет  $c_{\text{ж}} = 2,0$ ,  $c_{\text{п}} = 2,4$  и  $c_{\text{г}} = 2,8$ , а в случае максимально насыщенных полей —  $c_{\text{ж}} = c_{\text{п}} = c_{\text{г}} = 3,0$ .

Результаты вышеописанных измерений позволяют построить триаду характеристических кривых  $c_{\text{ж}} = f'(\lg H)$ ,  $c_{\text{п}} = f''(\lg H)$  и  $c_{\text{г}} = f'''(\lg H)$  и определить отсюда необходимые значения коэффициентов контрастности  $\gamma = \left(\frac{dc}{d \lg H}\right)_{\text{max}}$ , светочувствительности  $S = \left(\frac{k}{H}\right)_{c=\text{const}}$  (вопрос о критерии последней будет затронут ниже, в п. 2), вуали  $c_{\text{ж}}^0$ ,  $c_{\text{п}}^0$ ,  $c_{\text{г}}^0$  и других параметров.

Надо иметь в виду, что вследствие существования явления взаимного влияния элементарных слоев многослойной пленки при цветном проявлении [8] вид характеристических кривых и соответственно численные значения сенситометрических параметров каждого из слоев зависят от спектрального состава экспонирующего света. Так, если экспонировать один и тот же материал в белом (т. е. действующем на все три слоя) свете и соответственно в выделяющем (действующем в основном лишь на один из слоев) синем, зеленом или красном свете, то элементарные характеристические кривые и получаемые из них кривые кинетики проявле-

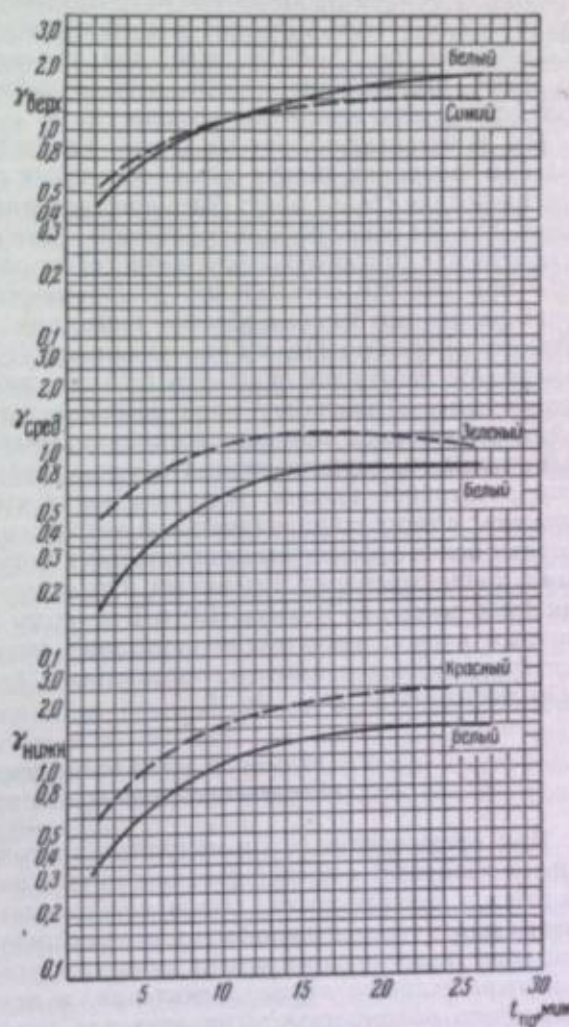


Рис. 3. Кривые зависимости коэффициента контрастности элементарных слоев многослойной пленки ДС-1 от времени проявления при экспонировании белым светом и выделяющим светом.



ния  $\lambda = f(t_{пр})$  оказываются нередко существенно различными. Примером может служить рис. 3, на котором приведены кривые кинетики проявления негативной пленки ДС-1, а именно зависимости коэффициента контрастности от времени проявления. Из кривых видно, что при экспонировании белым светом коэффициенты контрастности в большинстве случаев оказываются на 20—60% ниже, чем при экспонировании насыщенным по цвету выделяющим светом. Это обстоятельство следует учитывать при испытаниях многослойных пленок.

Мы не останавливаемся на другом возможном способе оценки цветных полей, а именно на оценке тремя значениями эффективных плотностей [7]. Эти последние ( $D_{эфф}$ ) могут быть приближенно определены либо на основании тех же спектрофотометрических измерений, которые служат для установления относительных поверхностных концентраций красителей ( $c$ ), либо при помощи специальных денситометров. На несовершенство наиболее распространенного образца таких приборов, так называемого денситометра Берендта [9], мы уже указывали [10]: чем менее ахроматично измеряемое негативное поле, тем больше ошибка в измеряемом значении копировальной плотности из-за несоответствия спектрального распределения активничных потоков, воспринимаемых прибором, спектральному распределению фотоактивничных потоков, действующих на элементарные слои позитивной пленки. В другом месте мы будем иметь возможность показать, почему с принципиальной метрологической точки зрения оценка цветных полей эффективными плотностями уступает оценке их поверхностными концентрациями красителей. Следует в этой связи отметить, что, как было показано и нами [10] и Берендтом [11], несбалансированность цветных пленок значительно отчетливее выступает при построении характеристических кривых в координатах  $c$ ,  $\lg H$ , нежели при построении их в координатах  $D_{эфф}$ ,  $\lg H$ .

## 2. Об особой роли элементарного слоя, образующего пурпурный краситель

При организации сенситометрического контроля проявления цветных пленок возникает вопрос о том, какое из численных значений триады коэффициентов контрастности, светочувствительности и других сенситометрических параметров должно быть взято за основу. Действительно, при регламентации условий проявления единственным практически управляемым фактором является время проявления, а между тем каждому значению последнего соответствуют три значения коэффициента контрастности — для верхнего, среднего и нижнего слоев, причем в зависимости от характера проявляемого образца пленки соотношение между этими тремя значениями может быть различным. Как, спрашивается, при таких условиях выбирать время проявления, необходимое для достижения заданного значения коэффициента контрастности? Равным образом при любых данных условиях проявления пленка характеризуется тремя значениями светочувствительности — верхнего, среднего и нижнего слоев. И эти величины могут находиться в разных соотношениях. Как, спрашивается, можно устанавливать отличие по светочувствительности одной пленки от другой, пользоваться при съемках экспонометрами и экспонометрической формулой, требующими знания одного числа светочувствительности?

Имеются основания считать, что в некоторых и притом весьма существенных отношениях особую роль в многослойных пленках играет средний слой, в котором образуется пурпурное изображение.

Одним из свидетельств этого является проведенное В. М. Бахваловым и автором данной статьи [12] исследование, которое было посвящено изысканию целесообразного критерия светочувствительности негативных цветофотографических материалов. Это исследование показало с достаточной, как нам кажется, убедительностью, что соотношение практических светочувствительностей различных пленок (оцененное по квадрату наименьшего при данной выдержке относительного отверстия объектива фотоаппарата, при котором с негатива еще может быть получено удовлетворительное с точки зрения ряда независимых наблюдателей позитивное цветное изображение) близко соответствует соотношению светочувствительностей именно средних элементарных слоев этих пленок. На этом основании было предложено принять за критерий светочувствительности негативных пленок определенную, лежащую на прямолинейном участке характеристической кривой относительную поверхностную концентрацию пурпурного красителя.

Другим доказательством указанного тезиса являются результаты изучения разрешающей способности многослойных пленок [13]. Оказалось, что разрешающая способность многослойной пленки в целом, определенная путем экспонирования белым светом, практически совпадает с разрешающей способностью среднего слоя такой пленки. Именно пурпурная составляющая тонкого трехкрасочного фотографического изображения определяет условия различения деталей в нем.

Причина такой специфической роли слоя, в котором образуется пурпурное изображение, заключается в том, что по сравнению с остальными красителями многослойных пленок пурпурный краситель, обладающий максимальным поглощением ( $\lambda_{max} = 530 \text{ м}\mu$ ) вблизи максимума кривой видности ( $\lambda = 555 \text{ м}\mu$ ), в наибольшей степени определяет яркостный контраст рассматриваемого глазом цветного изображения. Поскольку пурпурная составляющая пурпурной же составляющей трехкрасочного негативного изображения, специфическая роль пурпурного изображения в равной мере проявляется как в негативной, так и в позитивной фазах цветофотографического процесса.

Таким образом, следует признать целесообразным при сенситометрическом контроле процесса химико-фотографической обработки цветных многослойных пленок ориентироваться на достижение заданного значения коэффициента контрастности среднего слоя, равно как на оценку светочувствительности многослойных пленок по положению относительно оси  $\lg H$  характеристической кривой среднего слоя. Естественно, что при этом предполагается, что характеристические кривые остальных двух слоев в достаточной степени согласованы с характеристической кривой основного — пурпурного слоя (т. е. все три слоя достаточно сбалансированы по светочувствительности и контрастности). При несоблюдении этого условия пленка непригодна для практического использования и, следовательно, не нужен никакой сенситометрический контроль.

## 3. О возможных сенситометрических нормах цветного проявления

Обычно многослойные цветные материалы проявляют в заданном проявителе в течение заданного времени. В случае цветных кинопленок, для которых сенситометрический контроль нужен в наибольшей степени, выбор регламентированных времен проявления основывается на извест-



ной аналогии с черно-белой кинематографией. Как и в этой последней, проявление негативных пленок производится до достижения умеренных значений коэффициента контрастности, лежащих обычно значительно ниже  $\gamma_{\max}$ , а проявление позитивных пленок — до достижения высоких значений  $\gamma$ .

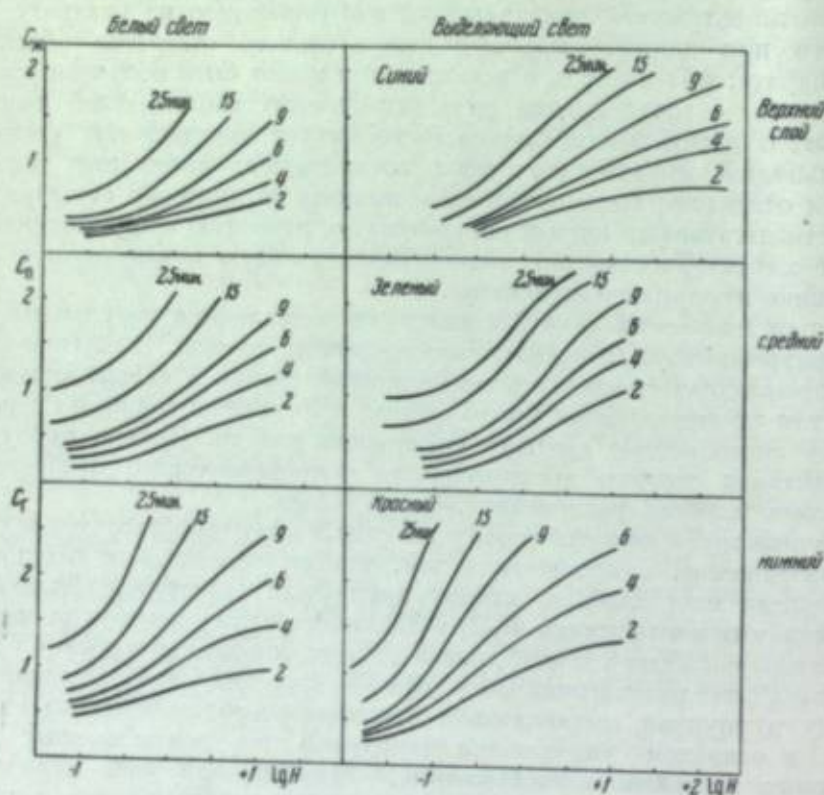


Рис. 4. Семейство характеристических кривых элементарных слоев негативной цветной пленки при экспонировании белым светом и выделяющим светом и при разных временах проявления. Величины  $\lg H$  — без учета поглощения светофильтра.

Мы с Т. М. Левенберг имели возможность в свое время показать [14], что в случае современных черно-белых кинопленок такое соотношение коэффициентов контрастности не является оправданным, поскольку от этого соотношения при условии постоянства произведения  $\gamma_{\text{вер}}$  и  $\gamma_{\text{поз}}$  практически не зависит, вопреки распространенному мнению, макрозернистость результирующего позитивного изображения. Более того, оказалось [15], что изменение  $\gamma_{\text{вер}}$  и  $\gamma_{\text{поз}}$  в сторону более форсированного проявления негативной пленки приводит, при сохранении неизменным качества позитивного изображения к существенному повышению используемой светочувствительности этой пленки.

Мы рассмотрели этот же вопрос применительно к цветным многослойным пленкам. И здесь, как видно из приводимого для примера рис. 4, увеличение времени проявления негативных кинопленок по сравнению с регламентированным временем приводит к существенному увеличению их светочувствительности. Возникает, однако, опасение, не приведет ли изменение времен проявления негативной и позитивной пленок по срав-

нению с принятыми временами к столь сильному изменению «баланса» пленок, что качество результирующего позитивного цветного изображения сильно ухудшится?

Уже рассмотрение самих триад характеристических кривых показывает, что такое опасение едва ли хорошо обосновано. Практическое же фотографическое исследование убеждает в том окончательно.

В киностудии Ленфильм были произведены специальные очень подробные опыты в данном направлении. На достаточно значительном числе разнообразных по фотографическим свойствам негативных цветных кинопленок производились натурные и павильонные кино съемки различных объектов; при этом проводились 2 или 3 параллельных серии кино съемок одного и того же объекта при различных значениях относительного отверстия объектива кинокамеры. Освещенности на пленке для каждого двух последовательных членов ряда негативов отличались друг от друга в два раза; общее число использованных относительных отверстий составляло 8—9. Параллельные серии снимков проявлялись в течение разных времен (например, 6, 8 и 10 мин.) в проявочной машине, причем наименьшим временем было то, которое нормально принято в кинотехнологии. Со всех негативов производилась цветная печать на одной и той же позитивной пленке до достижения наилучших возможных результатов. При этом переменными были: 1) уровень освещенности, регулировавшийся в копирувальном аппарате надлежащими техническими приемами, 2) комбинация цветных коррекционных фильтров и 3) время проявления позитива.

Полученные фильмокопии, отвечавшие разным временам проявления негатива, одновременно просматривались на параллельных киноэкранах с двумя целями: а) для установления степени сходства позитивных киноизображений, напечатанных с различно проявленных негативов, и б) для установления степени различия практической светочувствительности кинонегативов при разных временах их проявления. Практическая светочувствительность определялась так же, как и в упоминавшейся в п. 2 работе по критерию светочувствительности цветных пленок [12], по квадрату наименьшего относительного отверстия объектива кинокамеры, при котором с негатива еще может быть получено удовлетворительное (с точки зрения нескольких наблюдателей) позитивное цветное изображение.

Просмотр на киноэкране показал, что различия в характере цветных изображений, полученных при разных временах проявления, весьма невелики. В то же время при уменьшении относительного отверстия объектива кинокамеры неудовлетворительное качество позитивных изображений наступает раньше (т. е. при больших относительных отверстиях) в случае умеренно проявленных негативов, нежели в случае длительно проявленных негативов. Практическая светочувствительность негативных цветных пленок при удлинении времени проявления до  $9\frac{1}{2}$ —10 мин. возрастало в 2—3 раза (в зависимости от образца пленки).

Увеличение времени проявления негативных пленок в указанных выше пределах не отражается ни на их используемой широте, ни на разрешающей способности, вообще крайне мало (и лишь у верхнего слоя) зависящей от длительности проявления [13], ни, наконец, на их макрозернистости, которая у многослойных цветных материалов значительно меньше выявлена, нежели у черно-белых материалов [13].

Таким образом, при выборе сенситометрических норм цветного проявления как кинопленок, так и других видов негативных многослойных материалов было бы, по видимому, целесообразно отказаться от сложившейся традиции и перейти на проявление до значений коэффициента контрастности слоя (см. п. 2), близких к максимальным. Не приходится го-



ворить о значении вытекающего отсюда повышения светочувствительности многослойных пленок, тем более, что, как отметил Н. Д. Ньюберг [16], возрастающее при низкой чувствительности использование начальных участков характеристических кривых негативных пленок неизбежно приводит к градационным искажениям, ухудшающим качество цветопроизведения.

#### 4.° О влиянии продолжительности проявления на цветоделительные свойства многослойных пленок

Выше мы рассматривали вопросы, связанные с сенситометрическим контролем так называемых градационных свойств многослойных материалов [17], т. е. сенситометрических свойств по отношению

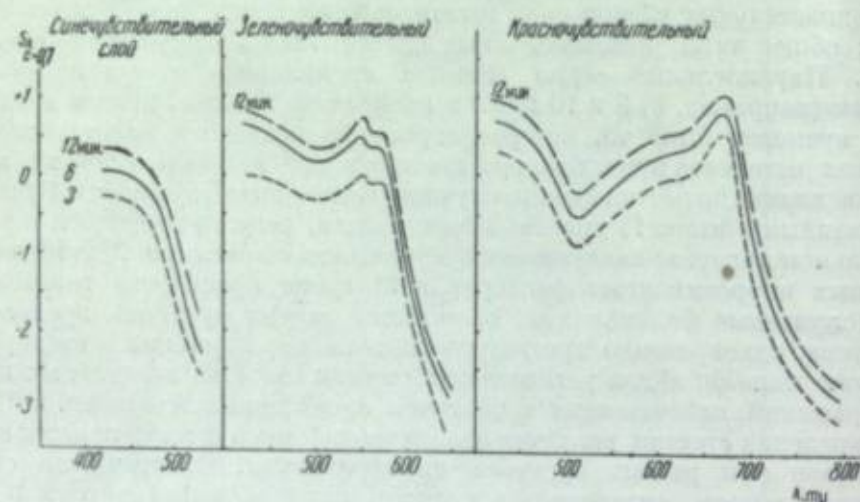


Рис. 5. Кривые спектральной чувствительности однослойных пленок, политых эмульсиями пленки ДС-2, при разных временах проявления.

к свету постоянного спектрального состава. Однако может возникнуть вопрос и о сенситометрическом контроле другой важнейшей группы свойств этих материалов: идет речь о так называемых цветоделительных свойствах, т. е. свойствах по отношению к свету переменного состава.

Н. Д. Ньюберг, Г. С. Баранов и Н. С. Овечкис указывают [17], что цветоделительные свойства практически не зависят от условий химико-фотографической обработки. При таких условиях сенситометрический контроль в указанном направлении, казалось бы, излишен. Нам представлялось, однако, существенным количественно оценить такую особенность многослойных пленок, тем более, что в статье вышеупомянутых авторов отсутствуют экспериментальные данные по этому вопросу.

Л. И. Травиной были проведены опыты по определению кривых спектральной чувствительности [10], с одной стороны, многослойной негативной пленки ДС-1 и, с другой стороны, однослойных пленок, политых эмульсиями пленки ДС-2 при трех временах цветного проявления: 3, 6 и 12 мин.

Как видно из рис. 5, в случае однослойных пленок форма полулогарифмической кривой спектральной чувствительности  $\lg S_\lambda = f(\lambda)$  при всех временах проявления остается неизменной. В случае же многослойной пленки (рис. 6) увеличение времени проявления приводит к неко-

торому, хотя и небольшому уплощению каждой из кривых спектральной чувствительности в области спадающих участков кривых  $\lg S_\lambda = f(\lambda)$  (т. е. к расширению спектральной области чувствительности). Такое изменение вида кривых спектральной светочувствительности многослойных пленок происходит, повидимому, за счет явления взаимного влияния слоев при проявлении и является, таким образом, свидетельством взаимосвязи между цветоделительными и градационными свойствами.

Можно предположить, что наблюдаемый небольшой проявительный эффект обусловлен специфической обстановкой эксперимента — своеобразием протекания явления взаимного влияния элементарных слоев при цветном проявлении спектросенситограмм. Такое соображение Н. Д. Ньюберг, Г. С. Баранов и Н. С. Овечкис [17] выдвигают в качестве аргумента против признания практического значения кривых спектральной чувствительности многослойных пленок.

Однако опыт показывает, что обстановка спектросенситометрического эксперимента едва ли является определяющим фактором. Были поставлены специальные опыты (В. П. Купчинская и Л. И. Травина) по определению цветоделительных свойств двух различных образцов негативной пленки ДС-2 методом Н. Д. Ньюберга [17], предусматривающим экспонирование пленки под тремя красочными клиньями, и принципиально отличным от нашего спектросенситометрического метода. Опыты проводились при трех временах проявления: 3, 6 и 12 мин. Оказалось, что в обоих случаях имеет место ухудшение цветоделительной способности пленок, — не только не меньше, но существенно большее того, какое мы наблюдали спектросенситометрически: с увеличением времени проявления главные угловые коэффициенты на кривых  $D_{эф} = f(c)$  (главные «удельные эффективные плотности») заметно уменьшаются, а побочные угловые коэффициенты увеличиваются.

В заключение автор считает своим долгом отметить участие в отдельных частях данной работы, помимо лиц, упоминаемых в списке литературы, сотрудников киностудии Ленфильм инженеров Н. М. Дресвяниной и Л. В. Торчигиной и студентов-дипломантов Ленинградского института киноинженеров В. П. Купчинской и Л. И. Травиной.

#### ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 2817-50. Фотографические материалы на прозрачной подложке. Метод общесенситометрического испытания.
- С. С. Гилев. Руководство к пользованию стандартной сенситометрической аппаратурой, М., 1952.

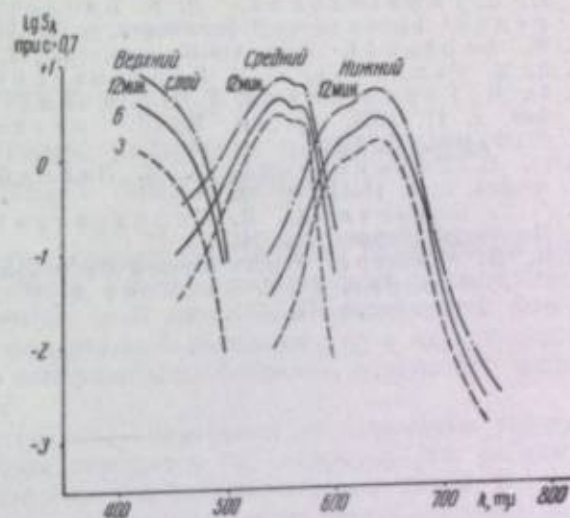


Рис. 6. Кривые спектральной чувствительности элементарных слоев многослойной пленки ДС-1 при разных временах проявления.



3. Каталог «Электрические лампы накаливания». БТИ МНСС СССР, 1950.
4. Каталог цветного стекла. 106. М., 1951.
5. М. В. Савостьянова. Изв. АН СССР, сер. геофизич., 1942, 148—164.
6. H. Davies a. K. Gibson. Misc. Publ. Bureau of Standards, № 114, 1931.
7. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха и Т. М. Левенберг. ДАН СССР, 1951, 79, 73; Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 85.
8. Д. К. Балабуха и Ю. Н. Гороховский. ДАН СССР, 1951, 79, 969—972; Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 119.
9. W. Behrendt. Wiss. Veröff. Agfa, 1951, 7, 32.
10. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха и О. М. Пономаренко. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 105.
11. W. Behrendt. Wiss. Veröff. Agfa, 1951, 7, 8—31.
12. В. М. Бахвалов, Ю. Н. Гороховский. Настоящий сборник, стр. 29.
13. Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 131. Ю. Н. Гороховский, П. Х. Прусс. ЖТФ, 1955, 25, 221.
14. Ю. Н. Гороховский, Т. М. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. I, 1951, стр. 98.
15. Г. Г. Багаева, Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Настоящий сборник, стр. 242.
16. Н. Д. Нюберг. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 134.
17. Н. Д. Нюберг, Г. С. Баранов и Н. С. Овечкин. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 72.

Л. Я. КРАУШ и О. Ц. АНТОНОВА

### ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ ФИЛЬМОКОПИЙ

Фотографическое качество цветных фильмокопий определяется рядом показателей: цветом отдельных участков изображения, насыщенностью цветов, прозрачностью светлых мест, богатством тонов, контрастностью, резкостью. Эти свойства фильмокопий создаются как в киностудии при съемке негатива, так и на копировальных фабриках, печатающих фильмокопии массовым тиражом.

Работа студии, как известно, завершается изготовлением позитива, который вместе с негативом передается на копировальную фабрику и предназначен служить эталоном при печати массовых копий. Но копировальные фабрики, как правило, не производят печать массовых копий непосредственно с негатива; в интересах сохранения негатива и создания возможности одновременной печати фильма на нескольких копировальных фабриках с негатива изготавливаются дубликаты печати на пленке с обращением, так называемые контратипы, а уже с контратипов производится печать массовых тиражей фильмокопий.

Вследствие известного несовершенства красителей, образующих цветное изображение на многослойной пленке, в процессе печати как контратипа, так и позитива происходит неизбежное и совершенно определенное искажение цветов [1], и это искажение будет тем значительнее, чем большее число раз производится печать.

По этой причине копия, отпечатанная с контратипа, всегда определенным образом отличается от копии, полученной непосредственно с негатива; голубой цвет загрязняется и приобретает зеленоватый оттенок, светложелтый превращается в белый, а красные участки передаются красно-коричневыми. Таким образом, эталонная копия, отпечатанная непосредственно с негатива, не может быть воспроизведена в массовой печати. Образцом при печати массовых копий должна служить отлично сделанная копия с контратипа, называемая в производстве «контрольной копией».

Однако на практике качество воспроизведения контрольной копии сильно колеблется вследствие неточного нормирования пленки, ее нестандартности и несоблюдения режимов печати и проявления. Усовершенствование технологического процесса, направленное на улучшение цветовоспроизведения в получаемых копиях, должно сочетаться с контролем, устанавливающим степень сходства или различия изготовленной копии с эталоном. В разработке методики такого контроля приходится решать ряд вопросов:

- 1) Какие участки контрольной копии и массовой копии должны подвергаться сравнению;



2) Каким методом целесообразно производить колориметрические измерения и каким способом выражать получаемые результаты;

3) Какая степень колориметрической точности может считаться достаточной в хорошей и в удовлетворительной репродукции.

### 1. Выбор серой шкалы в качестве эталона при оценке цветовоспроизведения

Сравнение качества массовой и контрольной фильмокопий должно, очевидно, производиться по отпечаткам одного и того же участка контраста. Контрольным планом, удобным для сравнения получаемых копий, является негатив серой шкалы, который изготавливается на черно-белой пленке и вклеивается в каждую часть контраста. Серая шкала является удобным критерием для оценки качества цветовоспроизведения контрольной копии по следующим причинам:

1) отпечатки шкалы могут быть использованы как для денситометрического сравнения, так и для визуальной оценки цвета и плотности;

2) по величинам плотностей полей на отпечатке шкалы можно составить представление о контрастности и цветовом балансе изображения;

3) нейтрально-серая шкала по требуемым концентрациям красителей в слоях занимает среднее положение между различными крайними случаями всевозможных сюжетов кинофильмов; поэтому ориентировка на правильное воспроизведение серой шкалы значительно уменьшает возможные ошибки в воспроизведении отдельных планов, сильно различающихся между собой по цвету.

Как известно, цветоспроизведение серой шкалы лежит в основе многих процессов цветной репродукции [2, 3].

Некоторое искажение цвета в копиях возможно и при точном воспроизведении серой шкалы вследствие несовершенства цветоделительных и градиционных свойств многослойных пленок. Но это искажение цвета будет наблюдаться и в том случае, если проверку качества цветопередачи вести не по серой шкале, а по любому другому плану: источники ошибок заложены в самом процессе и не могут быть устранены изменением критерия их оценки. Максимальные ошибки в цветоспроизведении будут допущены в том случае, если вести контроль процесса по изображению, интенсивно окрашенному, т. е. требующему существенно повышенной концентрации одного из красителей. В этом случае изображения, построенные с преобладанием концентрацией других красителей, могут получиться чрезвычайно искаженными [1].

Таким образом, контроль цветопередачи по серой шкале в массовом производстве фильмокопий представляется целесообразным, несмотря на известное несовершенство этого метода.

Для практической проверки применимости этого метода были поставлены лабораторные опыты, направленные на выяснение следующих положений:

а) отношения между денситометрической и визуальной оценкой «серого» изображения на цветной позитивной пленке;

б) возможности воспроизведения различных цветных изображений при хорошем воспроизведении серой шкалы.

Для решения первого вопроса было отобрано тридцать отпечатков четырехпольной шкалы на цветной позитивной пленке, которые довольно близко подходили, при визуальном сравнении, к ранее выбранному по спектрофотометру «серому» эталону. Отбор эталона производился сравнением величин оптической плотности, измеренной на спектрофотометре

в трех участках спектра, — 440, 530 и 670 м $\mu$ , — соответствующих максимальному поглощению каждого из трех красителей цветного позитива [4]. В качестве «серого» выбирался образец, у которого три монохроматические плотности оказывались равными между собой.

Выбранные отпечатки серых шкал измерялись на спектрофотометре, а также на цветном фотоэлектрическом денситометре с тремя селективными светофильтрами — синим, зеленым и красным. Шкала гальванометра этого прибора была отградуирована по спектрофотометру в единицах монохроматической плотности — для участка спектра 440 м $\mu$  при измерении с синим светофильтром, 530 м $\mu$  — с зеленым и 670 м $\mu$  — с красным.

При измерении отпечатков оказалось, что разница между величинами плотностей, измеренных в трех участках спектра, не превышает 0,04 (при общей плотности порядка 0,8—0,9).

Далее были отобраны отпечатки серой шкалы, у которых три величины или точно совпадали, или различались между собой не более чем на 0,02. При визуальном сравнении этих образцов была заметна небольшая разница в цветовом тоне изображения. По оценке опытного цветоустановщика печатные фильтры, способные компенсировать замеченное небольшое расхождение в цвете, должны иметь плотность 2—3%, т. е. меньше той, которая применяется в производственной печати.

Таким образом были проверены и подтверждены два обстоятельства:

1) глаз улавливает различие в цвете, не отмечаемое приборами;

2) равенство трех монохроматических плотностей образца в выбранных участках спектра позволяет считать данный образец визуально серым со степенью точности, достаточной в производстве фильмокопий.

Для проверки качества воспроизведения цветных изображений при хорошем воспроизведении серой шкалы был собран опытный контраст из отдельных планов, резко различающихся между собой по сюжету, общему цветовому тону и оптической плотности.

Отпечатки опытного контраста на различных осях позитивной пленки, полученные в различных условиях печати и проявления, сравнивались между собой и с одним отпечатком, выбранным за эталон. Сравнение проводилось визуальное и денситометрическое. Сравнение отпечатков контраста привело к следующим выводам:

1) сходство результатов измерений серых шкал подтверждает визуальное сходство этих шкал;

2) отпечатки, на которых шкалы сходны с эталоном по внешнему виду и по величинам цветной плотности, хорошо воспроизводят эталонное изображение и на всех других планах; замечаемая разница в контрасте изображения, получаемая при печати на разных осях позитивной пленки, сказывается в одинаковой степени и на серой шкале, и на других планах;

3) в отпечатках, шкалы которых интенсивно окрашены и заметно отличаются друг от друга, некоторые планы оказываются довольно близкими по цвету и плотности, в то время как другие планы различаются так же, как шкалы.

Следовательно, оценка качества воспроизведения цветного изображения в фильмокопиях может производиться по серой шкале с достаточной для практики точностью.

### 2. Колориметрическая оценка качества воспроизведения серой шкалы

В производстве цветных фильмокопий сравнение отпечатков серых шкал должно не только установить их сходство или различие по цвету и плотности, но, в случае различия, выявить, какой именно цвет и в каком ко-



дичестве преобладает в шкале массовой печати. Колориметрическая оценка искажения цвета может быть сенситометрической и визуальной.

Сенситометрическая оценка воспроизведения цвета и плотности основана на сравнительном измерении цветных плотностей репродукции и оригинала. Цвет изображения на многослойной пленке определяется, как известно, соотношением поверхностных концентраций красителей, составляющих изображение.

Применяемые в настоящее время фотоэлектрические цветные денситометры позволяют определить величины суммарной цветной плотности, которые не являются строго пропорциональными поверхностным концентрациям отдельных красителей и потому не указывают точно цвет отпечатка.

Попытки использовать результаты промеров шкал на цветном денситометре для непосредственной количественной характеристики цветных искажений в данной работе успеха не имели.

Определение поверхностных концентраций красителей расчетным методом по величинам монохроматических плотностей, измеренных на спектрофотометре [4], является трудоемким процессом, неприемлемым в массовой производственной работе.

Таким образом, приходится констатировать, что в настоящее время, несмотря на успехи в развитии цветной сенситометрии, мы еще не располагаем производственно приемлемыми методами оценки цветных искажений в цветном изображении.

Помимо измерения цветных плотностей изображения на денситометрах, в данной работе проверялся метод визуального уравнивания шкал отпечатков со стандартным эталоном. В производственных условиях визуальное уравнивание отпечатка с эталоном оказалось значительно более удобным, чем измерение отпечатков на денситометрах. Этот способ прост, почти не требует затраты времени, сводит к минимуму случайные ошибки и, что особенно важно, сразу учитывает влияние на цвет изображения всех условий, с трудом поддающихся отдельному учету, как, например, влияние содержащегося в слое остаточного серебра, цветового баланса пленки и т. д. При визуальной оценке отпечатка учитываются как раз те свойства изображения, которые имеют решающее значение при его практическом использовании в кино, — визуально воспринимаемые цвет и плотность.

Методом визуального уравнивания возможно установить не только сходство или различие испытуемого образца и эталона, но и с заданной степенью точности определить превышение концентрации того или иного красителя в испытуемой смеси. Такая задача решается сравнением испытуемого образца не с одним стандартным эталоном, а с рядом эталонных образцов, каждый из которых точно воспроизводит спектральное поглощение смеси красителей определенного состава. Этот метод, как известно, широко используется в химико-аналитической практике.

Для визуальной оценки цвета и плотности позитивного фотографического изображения в качестве эталонных образцов должны использоваться отпечатки с различным соотношением концентраций составляющих красителей. В наших опытах эталонные шкалы получались выкопировыванием нужного красителя в нужной концентрации при помощи соответствующих комбинаций печатных фильтров. Описание методики изготовления эталонной шкалы приводится ниже.

Метод визуального уравнивания образцов с цветным эталоном проверялся при оценке цвета и плотности 84 отпечатков опытного контраста и значительного числа производственных фильмокопий. Шкалы

в отпечатках сравнивались визуально с цветными эталонными шкалами. В результате сравнения отпечатку присваивался номер той шкалы, с которой он совпадал по цвету и плотности. Отпечатки, обозначенные одинаковыми номерами, собирались в одну группу.

Они оказались весьма сходными между собой не только по цвету шкалы, но и по всем другим планам. Следовательно, метод оценки качества цветного изображения, основанный на визуальном сравнении отпечатка с эталоном, дает достаточную для практики точность и может быть рекомендован для использования в производстве цветных фильмокопий.

### 3. Установление допустимых пределов искажения цвета и плотности при воспроизведении контрольной копии

Вопрос о допустимых пределах в отклонении цвета и плотности массовых копий от эталона является весьма сложным. В настоящее время мы не располагаем достаточным теоретическим материалом для расчета допусков на цветопередачу и должны их определять, исходя из требований и возможностей практики.

При печати цветных изображений на многослойных фотоматериалах исправление цвета, как известно, достигается изменением спектрального состава печатающего света при помощи цветных светофильтров — желтых, пурпурных и голубых. Плотность этих светофильтров принято выражать в относительных процентах.

Длительной практикой установлен предел точности исправления цвета при печати на многослойных фотоматериалах. Этот предел выражается плотностью печатных фильтров в 5%. Допустимое искажение цвета в изображении должно, очевидно, выражаться соответствующим изменением поверхностной концентрации позитивных красителей.

Однако достигнутая стабильность производственного процесса на копировальных фабриках не всегда обеспечивает эту точность воспроизведения, и допускаемые на практике предельные отклонения фильмокопий от эталона (контрольной копии) должны быть несколько больше.

Для нахождения максимальных допустимых искажений цвета в фильмокопиях были проведены специальные опыты в производственных условиях. На параллельных экранах сравнивались отпечатки одного и того же контраста, полученные печатью в кинокопировальном аппарате с различными коррекционными светофильтрами. Допустимым считалось такое расхождение в цветовом тоне отпечатков, которое резко не бросалось в глаза и при котором отпечатки могут быть помещены в одну фильмокопию без ущерба для ее фотографического качества. Оценка производилась четырьмя экспертами, среди которых были контролер копировальной фабрики и цветоустановщик. Анализ полученных результатов показал, что изменение цвета движущегося на экране изображения под влиянием печатных фильтров плотностью в 5 и 10% оказывается весьма мало заметным. Изменение цвета изображения под влиянием 20%-ных печатных фильтров уже заметно превышает изменения, практически ощущаемые глазом. Добавление при печати 20%-ного желтого фильтра уменьшает на 0,04 плотность изображений в синей зоне, при значении общей плотности порядка 1,20 и при проявлении отпечатка до  $\gamma = 1,8-2,0$ .

Добавление 20%-ного голубого фильтра изменяет плотность уже на 0,06—0,08 в красной зоне; сильнее всего влияет добавление при печати 20%-ного пурпурного фильтра — в этом случае уменьшение плотности образца в зеленой зоне достигает 0,07—0,12 единицы плотности.



Изменение плотности печатных фильтров больше чем на 20% приводит к получению отпечатков, которые при визуальном сравнении с эталоном резко от него отличаются. Анализ соответствующих величин цветной плотности отпечатков показал, что в этом случае искажение хотя бы одной из трех величин цветной плотности бывает не меньше 0,07—0,09.

Эти результаты позволяют утверждать, что изменение плотности печатных фильтров больше чем на 20% приводит к сильному искажению цвета, недопустимому в пределах одной фильмокопии. Искажение цвета фильтрами, плотность которых больше 40%, приводит к искажениям, недопустимым вообще в производстве фильмокопий. Также было установлено, что изменение общей плотности серых полей контрольной шкалы на 20—25% оказывается недопустимым в пределах одной копии. Пределом изменения общей плотности в нормальной копии надо считать 0,12—0,15 единицы плотности.

В соответствии с полученными результатами была уточнена и изготовлена цветная эталонная шкала. Для контроля производства фильмокопий было признано целесообразным установить такие ступени перехода в концентрациях красителей эталонных шкал, которые соответствуют изменению плотности печатных фильтров в 10, 20 и 40%.

Для изготовления эталонной шкалы производится печать в копировальном аппарате черно-белого негатива серой шкалы на цветной позитивной, хорошо сбалансированной пленке. Печать производится с осевыми нормирующими фильтрами, с которыми отпечаток черно-белого негатива получается визуально серым. Паспортная лента содержит фильтры, дающие на отпечатках нужные цветовые оттенки. В табл. 1 приведено

Таблица 1  
Содержание цветового паспорта для печати эталонной шкалы  
(с фильтрами 10—20%)

№ шкалы	Содержание паспорта	Цвет отпечатка шкалы
1	7 (00-00-00)	Серый
2	9 (00-20-20)	Желтый
3	8 (00-20-10)	Желто-зеленый
4	7 (00-20-00)	Зеленый
5	8 (20-20-00)	Сине-зеленый
6	8 (20-10-00)	Синий
7	7 (20-00-00)	Сине-фиолетовый
8	8 (20-00-10)	Фиолетовый
9	8 (20-00-20)	Пурпурный
10	7 (00-00-20)	Красно-коричневый
11	8 (00-10-20)	Коричневый
1	7 (00-00-00)	Серый
2-1	8 (00-10-10)	Серо-желтый
3-1	7 (00-10-05)	Серо-желто-зеленый
4-1	7 (00-10-00)	Серо-зеленый
5-1	7 (10-10-00)	Серо-сине-зеленый
6-1	7 (10-05-00)	Серо-синий
7-1	7 (10-00-00)	Серо-сине-фиолетовый
9-1	7 (10-00-10)	Серо-пурпурный
10-1	7 (00-00-10)	Серо-красно-коричневый
11-1	7 (00-05-10)	Серо-коричневый

содержание паспорта для печати эталонной шкалы с применением печатных фильтров плотностью в 10—20%.

Дальнейшая обработка отпечатанной пленки должна производиться в стандартных производственных условиях. Из кадров отпечатанной пленки монтируется по определенной схеме таблица (табл. 2). Каждая шкала в таблице имеет свой номер, и этим номером обозначается цвет отпечатка, шкала которого оказалась одинаковой по цвету с данной шкалой эталона.

Таблица 2

Схема цветной эталонной шкалы для контроля производства цветных фильмокопий

№ 1	№ 1
№ 2	№ 2
№ 3	№ 3-1
№ 4	№ 4-1
№ 5	№ 5-1
№ 6	№ 6-1
№ 7	№ 7-1
№ 8	№ 8-1
№ 9	№ 9-1
№ 10	№ 10-1
№ 11	№ 11-1

Для оценки плотности изображения в копии можно пользоваться как визуальным сравнением шкал с эталонами различной плотности, так и измерением одного или двух полей шкалы на денситометре в проходящем белом свете. Последний метод хорошо оправдывает себя в том случае, если отпечатки шкал в копии визуально серые. Измерение и сравнение плотности двух полей шкалы дает сразу представление о контрасте измеряемого отпечатка.

#### 4. Фотометрический контроль производства цветных фильмокопий

Фотометрический контроль фильмокопий зависит от качества проведения следующих производственных операций:

- 1) изготовление контрольной копии с контрастна;
- 2) нормирование позитивной пленки (так называемая цветоустановка);
- 3) печать;
- 4) проявление;
- 5) комплектация.

Эталонная цветная шкала позволяет проводить фотометрический контроль всех стадий процесса. Для осуществления полного контроля процесса изготовления фильмокопий в каждую часть контрастна вклеивается 2—3 кадра черно-белого негатива серой шкалы. Контроль заключается в оценке воспроизведения этой серой шкалы в каждой стадии процесса, т. е. в частях контрольной копии, в нормируемой позитивной пленке, в пробных рамках, получаемых цветоустановщиком, в частях массовых фильмокопий, и, наконец, в скомплектованных копиях.

Фотометрический контроль производства позволяет выявить неста-



бильность тех операций, которые прежде не контролировались и нестабильность которых ясно не обнаруживалась.

В результате анализа и учета причин, нарушающих стабильность процесса, могут быть установлены требования к проведению отдельных производственных операций.

Основным требованием к контрольной копии является полное сходство отпечатков серой шкалы во всех частях копии. Цвет и плотность отпечатков шкалы должны быть близкими к визуально серому эталонному отпечатку шкалы на цветной позитивной пленке. Если эти условия не будут выполнены, то воспроизведение всей контрольной копии на нормированной позитивной пленке, при правильном режиме обработки, окажется невозможным.

Задачей цветоустановщика является подбор для каждой оси пленки таких печатных фильтров, с которыми точно воспроизводится отпечаток серой шкалы в контрольной копии.

Стабильность процессов печати и проявления оценивается также по степени воспроизведения в частях массовых копий серой шкалы контрольной копии.

Отпечатки серой шкалы в массовых роликах используются для составления фильмокопий, однородных по цвету и плотности. В одну копию собираются части, имеющие шкалы одного цветового тона, т. е. обозначенные одним номером, и одинаковой плотности. Отличные копии должны состоять только из частей, имеющих шкалы визуального серого тона (№ 1). В случае недостаточной стабильности производственного процесса и отсутствия нужного числа частей фильмокопий одного номера допускается соединение в одной копии роликов со смежными номерами, как это указано в табл. 3.

Таблица 3

Комплектация частей фильмокопий по их цветовым номерам

Цветовой номер шкалы в ролике	Номера роликов для комплектования фильмокопии
1	1; 2-1; 3-1; 4-1; 5-1; 6-1; 7-1; 8-1; 9-1; 10-1; 11-1
2	2; 2-1;
3	3; 3-1;
4	4; 4-1;
5	5; 5-1;
6	6; 6-1;
7	7; 7-1;
8	8; 8-1;
9	9; 9-1;
10	10; 10-1;
11	11; 11-1;
2-1	1; 2; 3-1;
3-1	1; 3; 2-1, 4-1
4-1	1; 4; 3-1; 5-1;
5-1	1; 5; 4-1; 6-1;
6-1	1; 6; 5-1; 7-1
7-1	1; 7; 6-1; 8-1
8-1	1; 8; 7-1; 9-1
9-1	1; 9; 8-1; 10-1
10-1	1; 10; 9-1; 11-1
11-1	1; 11; 10-1; 2-1

По мере износа и выцветания эталонных шкал таблица заменяется новой, отпечатанной с тем же паспортом и на той же позитивной пленке.

## Выводы

1. Улучшение качества цветных фильмокопий невозможно без фотометрического контроля каждой операции в производственном процессе их изготовления. Фотометрический контроль процесса может быть сенситометрическим и визуально-колориметрическим.

2. В настоящее время мы не располагаем быстрым и точным сенситометрическим методом оценки степени цветовых искажений в изображении. Визуально-колориметрический метод, основанный на визуальном уравнивании отпечатков серой шкалы с эталонными шкалами, в настоящее время более приемлем в производственных условиях, чем сенситометрический, ввиду его большей простоты и достаточной точности.

3. Для осуществления этого метода контроля предложена таблица с цветными эталонными шкалами и описан способ ее изготовления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Нюберг. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 134.
2. Н. Д. Нюберг. Теоретические основы цветной репродукции. Изд. «Советская наука», 1948.
3. С. М. Антонов и Ю. И. Букин. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 160.
4. Ю. Н. Гороховский, Д. К. Балабуха и Т. М. Левенберг. Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 85.



И. И. ЛЕВКОВЕВ, И. М. ФРИДМАН, В. С. ЧЕЛЬЦОВ  
и В. И. ШЕБЕРСТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОХРАНЯЕМОСТИ  
ЦВЕТНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ИЗОБРАЖЕНИЙ  
ИЗ КРАСИТЕЛЕЙ ЦВЕТНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

Цветные фотографические изображения, получаемые на трехслойных кинофотоматериалах с цветным проявлением, обладают значительно меньшей сохраняемостью по сравнению с черно-белыми серебряными изображениями.

При цветном проявлении из вводимых в эмульсионные слои недиффундирующих компонент и первичных продуктов окисления проявляющих веществ образуются азометиновые красители, которые не являются достаточно прочными. Они более или менее легко обесцвечиваются в результате химических превращений как от действия света, так и под влиянием других физико-химических факторов. Степень стабильности образующихся красителей и определяет более или менее длительную сохраняемость цветных фотографических изображений.

С целью установления характера изменения цветных изображений в различных условиях и для выяснения факторов, влияющих на этот процесс, велись наблюдения в течение трех лет хранения, при обычной температуре и влажности воздуха, на свету и в темноте, за состоянием желтого, пурпурного и голубого изображений на трехслойной позитивной пленке и на поливах отдельных слоев этой пленки. Результаты измерений плотности красителей приведены на рис. 1 и 2. Плотности измерялись фотоэлектрическим денситометром за тремя зональными светофильтрами, т. е. в синих, зеленых и красных лучах, причем исходная плотность была принята за 100.

Как видно из этих рисунков, обесцвечивание красителей позитивного цветного изображения при действии света и в темноте проходит различно. При хранении на свету желтый и пурпурный красители обесцвечиваются значительно скорее по сравнению с голубым, в результате чего исходное серое изображение приобретает синеватый оттенок. При хранении в темноте в большей степени обесцвечивается голубой краситель, и исходное серое изображение становится красноватым. Одновременно с уменьшением плотности голубого изображения наблюдается увеличение плотности, измеряемой за синим светофильтром, в особенности на участках изображения с малой плотностью и на неэкспонированных местах с плотностью вуали (рис. 3 и 4), что вызвано образованием окрашенных продуктов коричнево-желтого цвета. Путем изучения окраски поперечных

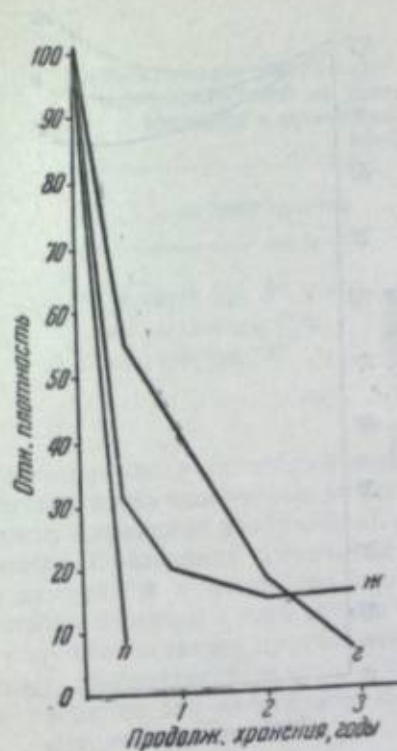


Рис. 1. Изменение плотности красителей однослойных поливов при хранении на свету.

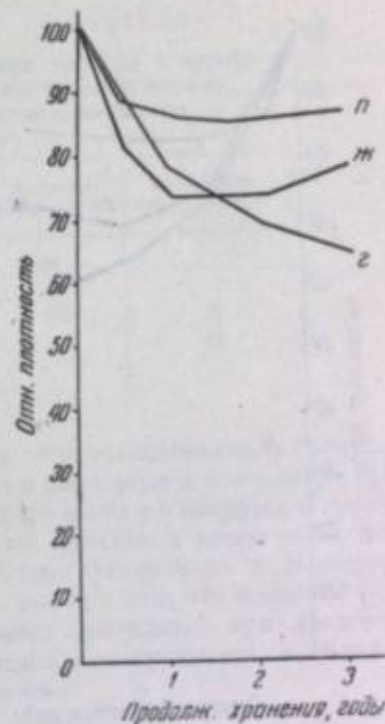


Рис. 2. Изменение плотности красителей однослойных поливов при хранении в темноте.

Таблица 1

Относительные оптические плотности голубого красителя изображения в процентах от исходной плотности изображения

Условия и сроки хранения	Участки изображения	
	большой плотности	малой плотности
В обычных атмосферных условиях, после 4-месячного хранения . . . . .	95	94
В сухом кислороде под давлением 20 атм, после 4-месячного хранения . . . . .	89	87
В вакууме при 30°, после 12-месячного хранения . . . . .	41	50
В обычных условиях при 30°, после 12-месячного хранения . . . . .	39	50
В обычных условиях на воздухе, после 12-месячного хранения . . . . .	87	—
В атмосфере азота, после 12-месячного хранения . . . . .	65	—



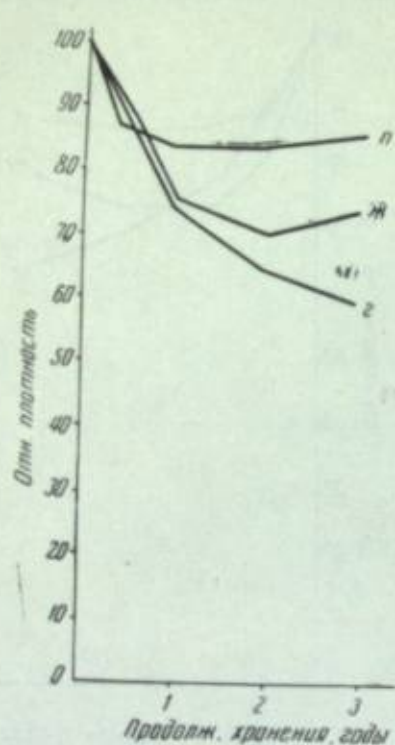


Рис. 3. Изменение плотности изображения на трехслойной пленке при хранении в темноте.

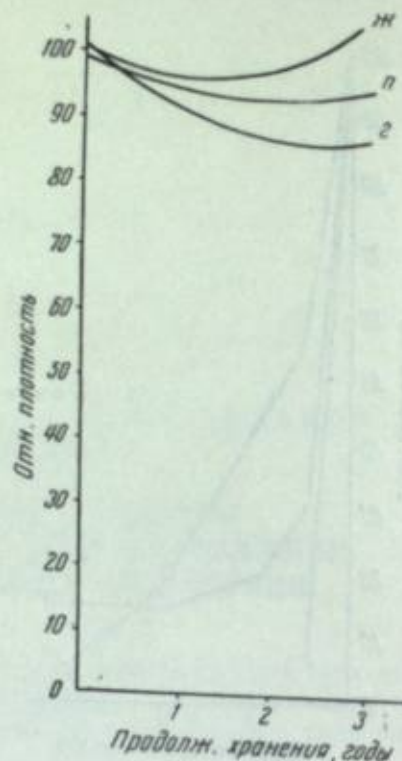


Рис. 4. Изменение плотности вуали на трехслойной пленке при хранении в темноте.

микросрезов трехслойной пленки с красителями изображения было показано, что окрашенные продукты образуются, в основном, в среднем слое.

Таким образом, при темновом обесцвечивании цветного изображения в процессе хранения протекают, по меньшей мере, два различных процесса. Первый процесс заключается в распаде голубого красителя и вызывает покраснение изображения, не распространяющееся на прозрачные места пленки. Второй процесс состоит в образовании окрашенных веществ коричнево-желтого цвета главным образом в местах малой оптической плотности изображения и участках вуали.

С целью выяснения химической сущности обоих этих процессов были проведены исследования сохраняемости цветных изображений в кислороде под давлением 20 атм, в вакууме и в атмосфере азота. Результаты этих опытов приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 2

Относительные оптические плотности желтого и пурпурного красителей на участках вуали через 4 месяца хранения в процентах от исходной плотности изображения

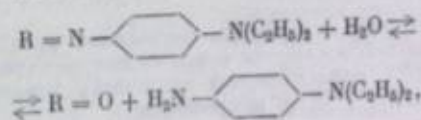
Условия хранения	За синим светофильтром	За зеленым светофильтром
В обычных атмосферных условиях . . . . .	93	90
В сухом кислороде под давлением 20 атм. . . . .	114	112

Таблица 3

Относительные оптические плотности желтого и пурпурного красителей на участках вуали через 12 месяцев хранения в процентах от исходной плотности изображения

Условия хранения	За синим светофильтром	За зеленым светофильтром
На воздухе при 30° и относительной влажности 65% . . . . .	167	91
В вакууме при 30° . . . . .	* 84	86

Рассмотрение этих таблиц показывает, что обесцвечивание голубого красителя лишь незначительно ускоряется в кислороде и интенсивно протекает при хранении изображений в атмосфере азота и в вакууме. С другой стороны, образование коричнево-желтых продуктов резко замедляется в вакууме и в атмосфере азота и сильно ускоряется в атмосфере кислорода. В связи с этим можно сделать вывод о том, что темновой распад голубых, а также других азометиновых красителей при хранении цветных изображений связан с гидролитическим процессом, протекающим, очевидно, по следующей общей схеме:



где R — остаток компонента цветного проявления.

Несколько более быстрое обесцвечивание голубого красителя в кислороде под давлением, возможно, объясняется ускорением окисления образующегося диамина, в результате чего равновесие смещается вправо. Образование же окрашенных продуктов в местах изображения малой плотности и вуали связано с наличием окислителя. Эти окрашенные вещества, очевидно, образуются в результате окисления остаточных компонентов, которые относительно легко могут окисляться как кислородом воздуха, так и другими окислителями, например, железосинеродистым калием. Необходимо отметить, что «пурпурные» компоненты пирозолонового ряда особенно склонны к образованию продуктов окисления, обладающих красновато-желтой окраской.

Таким образом, можно считать, что при темновом изменении изображения в трехслойной пленке или фотобумаге идут два различных процесса — гидролитическое обесцвечивание красителей, в особенности голубого, и образование в слоях пленки новых окрашенных веществ при окислении остаточных компонент, а также, возможно, из остаточного проявляющего вещества и продуктов гидролиза красителей.

Исследования сохраняемости цветных изображений при повышенных температурах (до 70—75°) и повышенной влажности воздуха показали, что такие условия хранения ведут к резкому ускорению распада красителей и окислительного процесса образования окрашенных веществ из содержащихся в слоях пленки компонент, в особенности на участках малой плотности изображения.



Из химических факторов, которые могут ускорить обесцвечивание красителей при хранении цветных изображений, следует учитывать влияющие вещества, выделяющиеся из основы пленки или бумаги, находящиеся в эмульсионном слое (восстанавливающие вещества желатины, различные примеси в сырье для изготовления пленки) и входящих в состав растворов для обработки цветных пленок и промывной воды.

С целью выяснения влияния нитроцеллюлозной основы на сохранение цветного изображения по сравнению с ацетатной основой были изготовлены позитивные трехслойные пленки на ацетилцеллюлозной и нитроцеллюлозной основе с одинаковым подслоем. Экспонирование и обработка изображений (сенситограмм) были проведены в строго одинаковых условиях. При длительном хранении как при комнатной температуре, так и при выдерживании в термостате при 50° не было обнаружено заметных различий в стабильности изображений на обоих видах основы. В другом, проведенном с той же целью опыте сенситограммы на позитивной цветной пленке, изготовленной также на ацетатной и нитрооснове с одинаковым подслоем, хранились, при контакте желатинового слоя с ацетатной основой и нитроосновой (без подслоя) в туго сматанных роликах. При измерении плотности почернений сенситограмм оказалось, что различие в сохраняемости цветных изображений на ацетатной основе и нитрооснове очень незначительно и находится в пределах обычных отклонений результатов опытов (табл. 4). Опыты хранения сенситограмм с го-

Таблица 4

Относительные величины остаточных оптических плотностей изображений в процентах от начальной плотности через 12 месяцев хранения при комнатной температуре и 80% относительной влажности воздуха на ацетатной и нитрооснове

Тип испытуемой основы в ролике	Тип контактирующей основы	Краситель		
		голубой	пурпурный	желтый
I опыт. Исходные плотности от 1 до 1,5. Хранение в ролике				
Нитрооснова	Ацетатная основа . . . . .	43	88	92
	Нитрооснова . . . . .	43	80	100
Ацетатная основа	Ацетатная основа . . . . .	41	78	99
	Нитрооснова . . . . .	44	80	97
II. опыт. Исходные плотности около 2,0. Хранение в ролике				
Нитрооснова	Ацетатная основа . . . . .	44	84	94
	Нитрооснова . . . . .	45	83	94
Ацетатная основа	Ацетатная основа . . . . .	44	80	94
	Нитрооснова . . . . .	47	80	94

лубым изображением, полученных на позитивной эмульсии, на стекле и нитрооснове с одинаковым подслоем, показали, что они обесцвечиваются с одинаковой скоростью. Таким образом, на основании полученных

результатов можно сделать вывод, что применение нитроосновы для трехслойных цветных пленок не может служить причиной быстрого обесцвечивания красителей изображения, так как стабильность красителей в слоях на нитро- или ацетатной основе и на стекле практически одинакова.

В сырьевых материалах, потребляемых в производстве цветных пленок, могут содержаться примеси, оказывающие резко отрицательное влияние на степень стабильности красителей. Так, имеются наблюдения, что некоторые альдегиды при наличии их в метаноле и эфире, применяемых при изготовлении основы и подслоя, вызывают быстрое обесцвечивание голубого красителя в нижнем слое цветной позитивной пленки.

Для того, чтобы выяснить влияние на стабильность получаемых изображений веществ, входящих в состав растворов для обработки трехслойных пленок, следовало установить, какие из этих веществ остаются в желатиновом слое после обычного процесса обработки. Оказалось, что в слоях пленок, прошедших обработку, практически не содержится железосинеродистого калия, но в большинстве случаев обнаруживается тиосульфат натрия и проявляющее вещество (диэтил-п-фенилендиамин). Как показали сравнительные исследования сохраняемости цветных изображений, небольшие количества остаточного тиосульфата в слоях пленки (возможно, продуктов распада тиосульфата или серебриотисульфатных комплексов) значительно ускоряют обесцвечивание красителей и образование окрашенных продуктов окисления компонент. (рис. 5). Такое влияние окрашенных продуктов окисления тиосульфата является, по-видимому, каталитическим. Небольшое каталитическое влияние на процесс обесцвечивания красителей оказывает также металлическое серебро изображения, если оно присутствует в обработанной трехслойной позитивной пленке.

Действие указанных веществ обычно усиливается при увеличении содержания влаги в слое и при повышении температуры.

Степень устойчивости красителей, образующих цветное фотографическое изображение, в значительной степени связана с их строением. Большой интерес представляют результаты экспериментального исследования зависимости стабильности красителей цветного проявления, в первую очередь голубых красителей, от их строения и, следовательно, от химической природы компонент и проявляющих веществ, входящих в состав молекулы красителей.

В качестве примера недиффундирующих компонент производных 1-окси-2-нафтойной кислоты, образующих при цветном проявлении диэтил-п-фенилендиаминном красители строения (A) различной степени стабильности, можно привести соединения: октадециламид 1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты (I), октадецил-3,5-дикарбоксибензиламид 1-окси-2-нафтойной кислоты (II), октадецил-N-нафтиламид

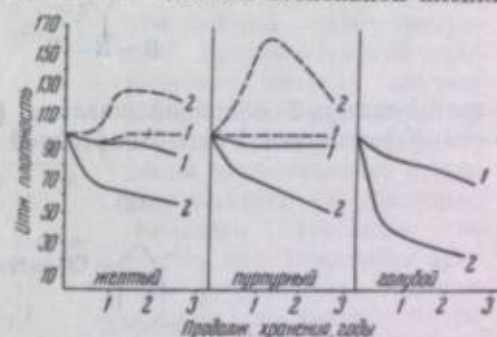
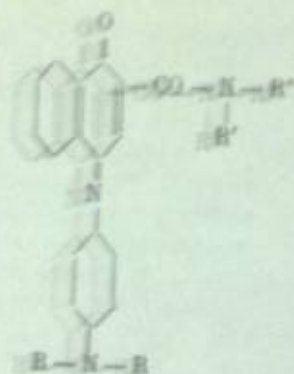


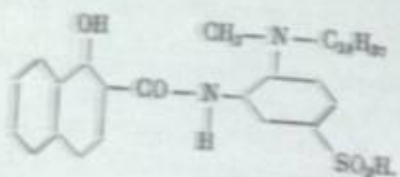
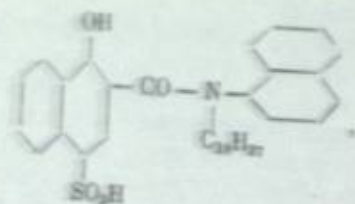
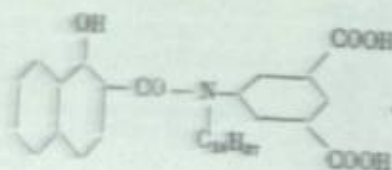
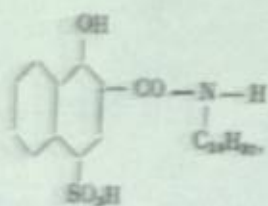
Рис. 5. Влияние тиосульфата натрия на обесцвечивание красителей и образование окрашенных продуктов на участках вуали при хранении пленки в условиях повышенной влажности:

1 — без тиосульфата; 2 — 0,05 г тиосульфата на 1 м. л. киноплемки; — — — изображения; — — — вуаль.





1-окси-4-сульфо-2-нафтойной кислоты (III) и 2-метилоктадециламино-5-сульфофениламид 1-окси-2-нафтойной кислоты (IV)



Относительная стабильность голубых красителей из этих компонент, образующихся в условиях цветного проявления, определялась путем измерения оптической плотности получаемых сенситограмм при их выдерживании в термостате при 70° при повышенной влажности слоя (относительная влажность воздуха 75%). Полученные при этом кривые изменения относительной оптической плотности голубых красителей приведены на рис. 6. Наибольшей устойчивостью отличается голубой краситель из компонента (III) и (IV), и очень мало стабилен краситель из компонента (I). Степень стабильности красителей, по-видимому, связана с характером распределения электронной плотности в молекуле, и

зависимость устойчивости красителей от их строения является очень сложной и мало исследованной. Поэтому представляет несомненный интерес накопление результатов экспериментального исследования в этой области.

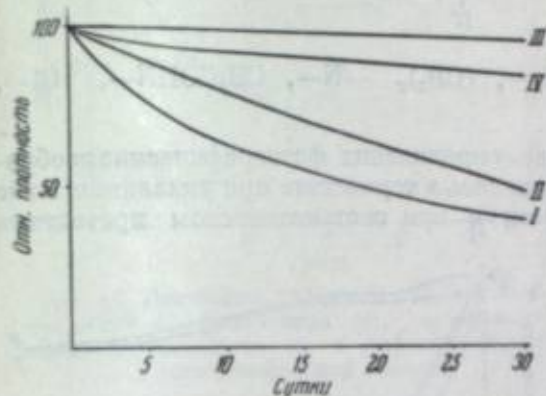


Рис. 6. Изменение плотности голубых изображений из недиффундирующих компонент I, II, III и IV.

голубые красители из этиламида и октадециламида 1,2-оксинафтойной кислоты (т. е. из диффундирующей и недиффундирующей компонент) при повышенной температуре и влажности обеспечиваются с одинаковой скоростью (рис. 7). Это дает основание считать, что голубой нерастворимый краситель из диффундирующей компоненты этиламида 1,2-оксинафтойной кислоты обеспечивается в результате распада, как и недиффундирующий краситель из октадециламида 1,2-оксинафтойной кислоты, а не вследствие агрегации молекул красителя в относительно крупные частицы. На этом основании исследования зависимости стабильности голубых красителей от их строения велись на ряде красителей из диффундирующих компонент. Для систематического исследования указанной зависимости была исследована сравнительная степень стабильности голубых красителей из диффундирующих компонент различных замещенных 1,2-оксинафтойной кислоты общей формулы

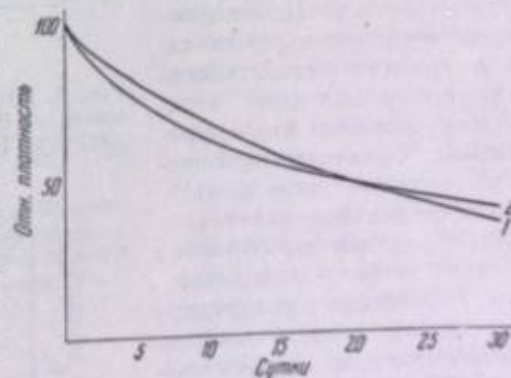
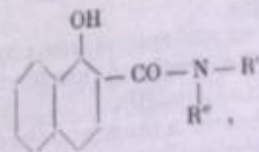
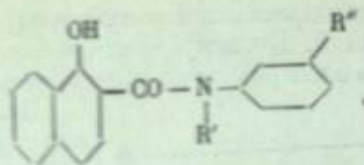


Рис. 7. Изменение плотности голубых изображений из этиламида (1) и октадециламида; 1-окси-2-нафтойной кислоты (2).



где R' и R": H-, CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-





где  $R' : H-, R'' : CH_3-, NH_2-, (CH_3)_2-N-, CH_3COHN-, Cl-, NO_2-$ .

Для всех исследуемых компонент проявления фотографические изображения (сенситограммы) выдерживались в термостате при указанном выше режиме температуры и влажности и при систематическом проведении контрольных спектрофотометрических измерений оптической плотности изображений; по полученным результатам измерения строились графики изменения оптической плотности.

Однозамещенный фенильным остатком амид 1-окси-2-нафтойной кислоты образует при цветном проявлении малоустойчивый голубой краситель. Не исключена возможность, что такая низкая стабильность связана с явлением агрегации частичек этого красителя. Различные замещенные в орто-, мета- и пара-положениях фенильного остатка фениламида образуют более стабильные красители. Особенно устойчивые красители дают м- и п-аминофениламида 1-окси-2-нафтойной кислоты (рис. 8—9).

Исследовался вопрос о влиянии замещения второго водородного атома амидной группы. Установлено, что наиболее стабильные голубые красители образуют те компоненты производные 1-окси-2-нафтойной кислоты, у которых оба водорода амидной группы замещены на определенные группы. Из однозамещенных производных 1-окси-2-нафтойной кислоты устойчивые красители образуют  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтиламида (рис. 10).

Таким образом, усложнение анилидной части молекулы компоненты в общем ведет к увеличению стойкости красителя, но для этого не обязательно должны быть заменены оба водородные атома амидной группы.

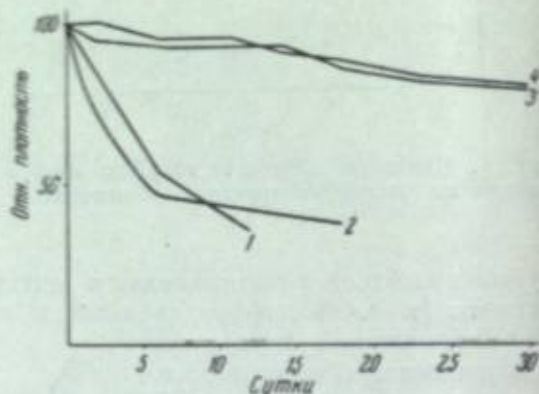


Рис. 8. Изменение плотности голубых изображений из фениламида (1), о-, м- и п-аминофениламида 1-окси-2-нафтойной кислоты (2, 3, 4).

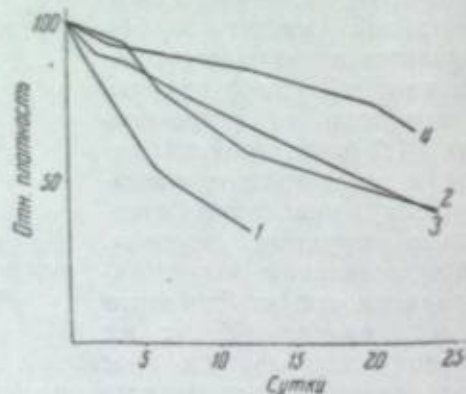


Рис. 9. Изменение плотности голубых изображений из фениламида (1), о-, м-, п-ацетаминфениламида (2, 3, 4) 1-окси-2-нафтойной кислоты.

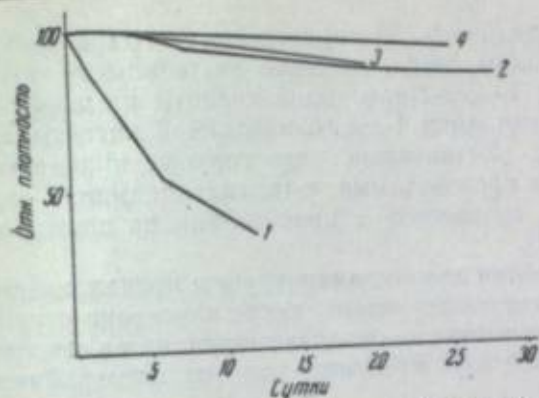


Рис. 10. Изменение плотности голубых изображений из фениламида (1),  $\alpha$ -нафтил-(2) и  $\beta$ -нафтиламидов (3) и дифениламида (4) 1-окси-2-нафтойной кислоты.

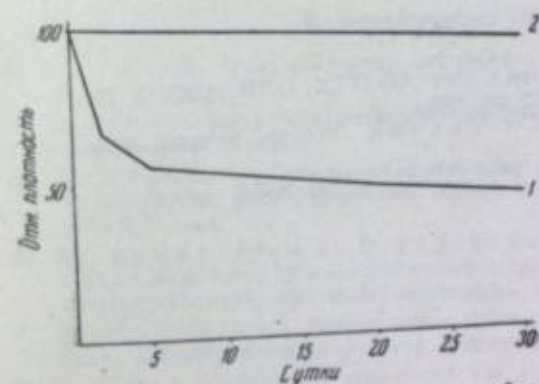


Рис. 11. Изменение плотности голубых изображений из фениламида 1-окси-2-нафтойной кислоты и проявляющих веществ: диэтил-п-фенилендиамин (1) и диэтил-п-толуиллендиамин (2).

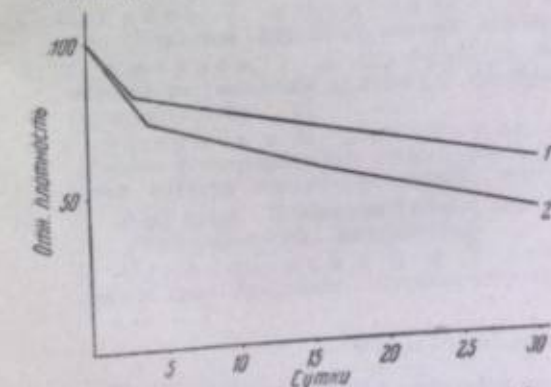


Рис. 12. Изменение плотности голубых изображений из октадециламида 1,2-окси-нафтойной кислоты и проявляющих веществ: диэтил-п-фенилендиамин (1) и диэтил-п-толуиллендиамин (2).

Может быть замещен один водородный атом, но в качестве замещающей группы должен быть фенильный остаток, усложненный, например, замещенной амино-группой и другими заместителями.

Полученные результаты позволяют объяснить относительную степень стабильности различных голубых красителей из вышеуказанных недиффундирующих компонент (I)–(IV). Компонента (I) дает малопрочный краситель, так как в его молекуле замещен только один атом водорода, причем замещающей группой служит октадецильный остаток. Компоненты (II) и (III) образуют стабильные красители, так как эти компоненты являются дизамещенными амидами. Компонента (IV) дает очень стойкий краситель, хотя и является однозамещенным амидом 1-окси-2-нафтойной кислоты. Стабильность красителя из этой компоненты, повидимому, может быть объяснена тем, что водородный атом амидной группы замещен на фенильный остаток, усложненный амино-группой и сульфо-группой.

Так как молекула красителя при цветном проявлении образуется из компоненты и первичного продукта окисления проявляющего вещества, то наряду с изменением строения молекулы красителя вследствие изменения строения компоненты структура молекулы красителя и его свойства могут изменяться под влиянием различной химической природы применяемого проявляющего вещества. Были проведены опыты определения сравнительной стабильности голубых красителей, образующихся из различных проявляющих веществ — диалкил-п-фенилен-



диаминов и диэтил-п-толуилендиаминов. Для проведения этого сравнения были, естественно, выбраны компоненты, дающие нестабильные красители, а именно, фениламид 1-окси-2-нафтойной кислоты из диффундирующих компонент и октадециламид 1-окси-2-нафтойной кислоты из недиффундирующих компонент. Установлено, что голубые красители, образующиеся при проявлении производными п-толуилендиамина, являются более стабильными по сравнению с красителями из диэтил-п-фенилендиамина (рис. 11 и 12).

Что касается характера строения диалкиламиногруппы проявляющего вещества, то, как показали проведенные опыты, такое изменение структуры молекулы проявляющего вещества не оказывает влияния на степень устойчивости голубых красителей при хранении цветных фотографических изображений.

В настоящей работе, помимо авторов статьи, принимали также участие: З. К. Авербух, К. Ф. Еременко, М. В. Крашенинникова, Б. С. Портная, И. А. Соловьева, Т. Г. Ткаченко и Н. Ф. Турицина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Порай-Кошиц (с соотр.), Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 3, 261.
2. Г. И. Арбузов, ЖПХ, 1950, 23, 886.
3. Г. И. Арбузов и И. А. Соловьева, Успехи научной фотографии, т. II, 1954, стр. 28.
4. К. М. Hornsby, Brit. Journ. Phot. 1953, № 4855, 288.

#### СОДЕРЖАНИЕ

От редакции . . . . .	3
-----------------------	---

#### Часть первая

##### Фотографическая сенситометрия

С. С. Гилев. Опыт внедрения сенситометрической системы ГОСТ 2817-50 и ее особенности . . . . .	7
Г. А. Истомин. Воспроизведение мелких и крупных деталей светочувствительными слоями . . . . .	17
Г. А. Истомин. Сравнительная оценка различных критериев светочувствительности фотографических материалов при решении экспониметрической задачи . . . . .	23
В. М. Бахвалов и Ю. Н. Гороховский. Исследования по сенситометрии многослойных цветофотографических материалов. V. Критерий светочувствительности цветофотографических материалов . . . . .	29
В. И. Шеберстов. Исследование отношений между величинами светочувствительности и контрастности фотографических слоев . . . . .	44
В. Г. Пелль. Контроль освещения при киносъемке . . . . .	54
В. Я. Михайлов. Сенситометрический контроль фотографических изображений в полевых условиях . . . . .	61
В. А. Коридорф. Об измерении оптических плотностей и рассеянии света фотографическими почернениями . . . . .	67
С. С. Гилев, З. А. Скворцова, В. А. Сленова и Л. Н. Юлиана. Клиновой фотоэлектрический денситометр . . . . .	82
А. Т. Ащеулов, Т. А. Павличук и М. Д. Хухрина. О зависимости разрешающей способности фотографических материалов от апертуры объектива . . . . .	88
А. Т. Ащеулов и М. Д. Хухрина. Исследование разрешающей способности фотографических материалов в видимой и ультрафиолетовой области спектра интерференционным методом . . . . .	106
И. И. Брейдо. Контактный способ определения разрешающей способности фотографических материалов . . . . .	111
Ю. Н. Гороховский и Б. М. Левин. Проекционный гранулометр—прибор для измерения макрозернистости фотографических почернений . . . . .	117

#### Часть вторая

##### Химико-фотографическая обработка светочувствительных материалов

Г. П. Фаерман. Современное состояние теории проявления . . . . .	127
А. А. Михайлова и К. В. Чибисов. О различных видах десенсибилизации . . . . .	144
Г. П. Фаерман и Е. Д. Воейкова. Исследование каталитического действия золы на реакцию восстановления ионов серебра проявляющими веществами . . . . .	150



Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина. Исследование скорости реакции восстановления ионов серебра проявляющими веществами . . . . .	164
С. Г. Богданов и П. И. Левина. О зависимости скорости проявления от концентрации проявляющих веществ в проявителях . . . . .	177
И. Б. Блюмберг, Т. А. Новацкая и Н. А. Обольянинова. О роли диффузии при химико-фотографической обработке пленки . . . . .	190
С. Г. Богданов и Н. В. Полякова. Значение буферной емкости проявляющего раствора для процесса проявления. II. Факторы, определяющие выравнивающее действие фотографических проявителей . . . . .	202
В. И. Шеберстов. Исследование зависимости светочувствительности от некоторых условий фотографического проявления . . . . .	210
В. Я. Михайлов. Некоторые особенности обработки черно-белых аэрофильмов. . . . .	232
Г. Г. Багаева, Ю. Н. Гороховский и Т. М. Левенберг. Исследование зернистой структуры проявленных фотографических слоев. III. Влияние состава проявителя и сенситометрических норм проявления на зернистость фотографических позернений . . . . .	241
И. Б. Блюмберг и Т. А. Новацкая. Некоторые расчеты процессов химико-фотографической обработки киноплёнки . . . . .	263
Н. И. Кириллов, С. М. Антонов, Г. С. Повх и Н. Е. Кириллова. Ускоренные процессы НИКФИ для обработки цветных многослойных светочувствительных кинофотоматериалов . . . . .	269
Н. И. Кириллов. Процессы раздельной обработки цветной многослойной киноплёнки в проявочных машинах . . . . .	281
Ю. Н. Гороховский. О сенситометрическом контроле процесса химико-фотографической обработки многослойных цветных пленок . . . . .	295
Л. Я. Крауш и О. Ц. Антонова. Фотометрический контроль производства цветных фильмокопий . . . . .	307
И. И. Левкоев, И. М. Фридман, В. С. Чельцов и В. И. Шеберстов. Исследование сохранности цветных фотографических изображений из красителей цветного проявления . . . . .	316

## ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
101	7 стр.	0,1,0	0,10
187	Подпись к рис. 11. 4 стр. сл.	$D = 1,0;$	$D = 0,5$
211	18 стр.	$F_{\Delta z}$	$E_{\Delta z}$
238	Подпись к рис. 12	$\gamma$	$D_0$

Успехи научной фотографии, том IV

Утверждено к печати Комиссией по научной фотографии и кинематографии при Отделении химических наук Академии наук СССР.

Редактор издательства К. И. Мархлевич. Технический редактор Г. А. Астафьева

РИСО № 6-21В. Сдано в набор 1/VI 1964 г. Подписано к печати 21/IX 1965 г. Формат бум. 70x108<sup>1/8</sup>. Печ. л. 20,5 — 28,08 + 2 вкл. Уч.-изд. лист. 25,3. Тираж 2500. Т-08202. Изд. № 996  
Тип. зан. 1901 Цена 17р. 90 к.

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-64, Полосовский пер., д. 21  
2-я типография Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10



Цена 17 р. 90 к.