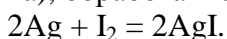


Старая как мир фотография

1. Дагерротип-процесс.

а) Что являлось фотоматериалом в этой технологии (как его изготавливали) и за счет чего происходит формирование изображения? (1 балл)

Фотоматериалом является серебряная пластина (или, скорее, посеребренная медная пластина), обработанная в парах иода при комнатной температуре:



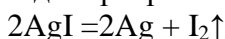
Поскольку иодид серебра чувствителен к синей и УФ-части спектра, в некоторых модификациях дагерротип-процесса (в том числе и в классической ртутной схеме, разработанной Дагерром), применяется дополнительная обработка в парах брома и/или хлора для сдвига максимума чувствительности в среднюю часть спектра (сенсбилизация), при этом образуются соответствующие галогениды серебра.

Таким образом, стадии изготовления включают:

1. Полировку медной пластины
2. Серебрение
3. Иодирование
4. Сенсбилизацию

Утверждается, что размеры кристаллов иодида серебра на дагерротипе, меньше чем в современных серебряных фотоматериалах. Несомненно одно - толщина слоя иодида серебра на дагерротипе может быть действительно меньше, чем эмульсионный слой на современной фотопленке, и это приводит к своеобразной тональности дагерротип-снимков (от слабо желтого через пурпурный к зеленоватому у исходных материалов, до желто-голубоватых у экспонированных и проявленных снимков).

Формирование изображение происходит за счет фотохимического разложения галогенида серебра:



Следует отметить, что эта реакция не протекает до конца. В результате в каждом кристаллике иодида серебра (вернее на его поверхности) присутствует определенное количество атомов серебра. Однако оптические свойства (способность пропускать и рассеивать свет) не слишком отличаются от исходных кристаллов. Естественно, что степень протекания фотохимической реакции зависит от освещенности - в области света и светотени снимка она, естественно, выше, чем в теневых и полутеневых областях; от времени выдержки (в дагерротипии от нескольких минут до получаса). На глаз это различие практически не заметно, поэтому получившееся изображение называют «скрытым» (в реальности, на экспонированных дагерротипах при тщательном осмотре все-таки можно выявить контуры будущего изображения).

б) В чем заключался процесс проявления и фиксации (закрепления) изображения? (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

В любом фотопроцессе, использующем соединения серебра, процесс проявления – это химическая реакция восстановления этого соединения до металлического серебра. Причем скорость этого восстановления больше, если в кристалле серебряной соли (иодида в нашем случае) уже присутствуют атомы (вернее, скопления атомов серебра), выполняющие роль зародышей (центров кристаллизации) металлического серебра. Важно подобрать правильно время проявления и не «перепроявить» снимок, в противном случае

(протекание реакции на 100%) металлическое серебро будет равномерно распределено по площади снимка.

Дагерр использовал обработку снимка в парах ртути (50-60°C) для проявления скрытого изображения. Принято считать, что металлическое серебро скрытого изображения взаимодействует с парами ртути с образованием серебряной амальгамы – сплава ртути и серебра. Тем не менее, вряд ли данное объяснение можно признать удовлетворительным, поскольку малые размеры центров скрытого изображения приведут к таким же размерам частиц серебряной амальгамы; этого явно недостаточно для визуализации скрытого изображения. По-видимому, пары ртути выступают в качестве восстановителя:



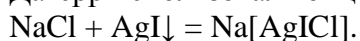
Скорость этой реакции выше в тех участках снимка, где присутствуют центры кристаллизации (скрытое изображение).

Современная дагерротипия использует процесс Беккереля, идея которого состоит в контролируемом увеличении размеров центров скрытого изображения. Для этого используют упомянутую выше реакцию фотохимического разложения иодида серебра в условиях красного освещения (т.е. минимальной фоточувствительности). При этом скорость реакции сильно зависит от наличия или отсутствия центров кристаллизации (скрытого изображения). Практически проявление по Беккерелю выполняют, накрыв экспонированный снимок красным стеклом и оставив его на солнечном свете на длительное время (порядка суток).

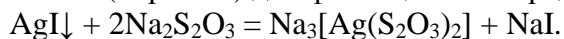
Основной особенностью дагерротипии является то, что в результате проявления получается *позитивное изображение*.

Процесс фиксации (закрепления) заключается в удалении непрореагировавшего иодида серебра с незасвеченных участков снимка. Для этого используются химические реагенты, которые переводят нерастворимый иодид в растворимые комплексные соединения.

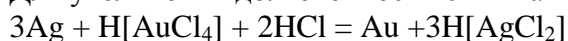
Дагерр использовал концентрированный раствор хлорида натрия:



Позже (Гершель) для фиксации был предложен тиосульфат натрия:



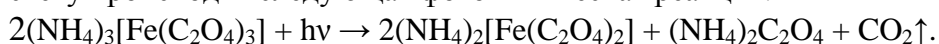
Для увеличения долговечности снимка иногда применяют золочение:



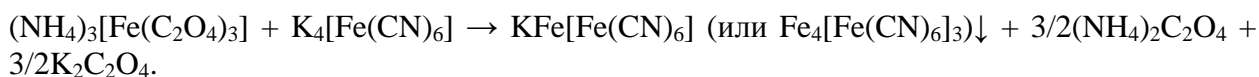
2) *Цианотип-процесс – один из наиболее применяемых сегодня фотографических процессов (позволяет проводить фотопечать практически на любой поверхности: камне, металле, стекле), хотя история его столь же почтенна, как и в случае даггерротипа. Разработано несколько модификаций этой технологии.*

а) *Как происходит формирование изображения в современном варианте цианотип-процесса? (1балл) В чем заключается процесс проявления и фиксации? (2 балла).*

В современном цианотипе используют комплексную соль трехвалентного железа с оксалат-ионом в качестве лиганда, $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ - триоксалатоферрат(III) аммония. На свету происходит следующая фотохимическая реакция:



Для проявления используют цветную качественную реакцию на трехвалентное железо (для позитивного изображения) или на двухвалентное (для негатива). В случае позитивной печати:

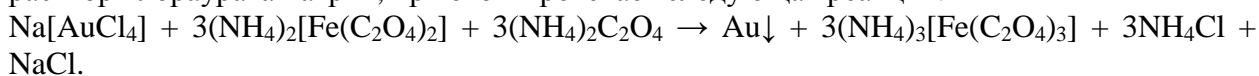


Образующийся осадок ферроцианида железа-калия окрашен в синий цвет.

Фиксации, как таковой, не нужно, т.к. оксидоферраты уходят в раствор при проявлении.

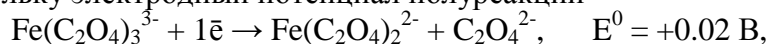
б) Один из вариантов цианотипа называют хризотип-процессом. В чем заключается его разница по сравнению обычным цианотипом? (1 балл).

В хризотипе изображение образовано наночастицами золота, которые в большинстве случаев придают изображению характерный пурпурный оттенок (так же, как и в случаях коллоидных растворов золота, или окрашенных мелкодисперсным золотом стеклом; в основе этого лежит поглощение наночастицами золота света в зеленой части спектра вследствие так называемого плазмонного резонанса). Для проявления используют раствор хлораурата натрия, при этом протекает следующая реакция:



в) Предложите свои модификации (если это возможно) цианотипа, где изображения составлены наночастицами Cr, Cu или Pt. Обоснуйте свои решения. (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

Поскольку электродный потенциал полуреакции



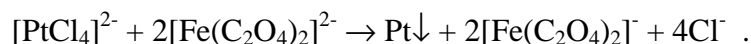
то возможность соответствующей модификации цианотипа связана с тем, что потенциал второй полуреакции:



должен превышать 0.02 В. Это возможно для платины и меди, но невозможно для хрома (достаточно активный металл). При практической реализации процессов следует учесть возможные конкурирующие реакции и, прежде всего, реакции обмена проявителя с оксалатом аммония, который образуется при фотохимическом разложении триоксалоферрата (III) аммония. Большинство оксалатов переходных металлов плохо растворимы, поэтому во избежание осаждения оксалата необходимо будет использовать в качестве проявителя комплексные соли меди или платины. Однако, в случае меди, использование комплексных соединений сразу уводит потенциал ниже 0 В, например:

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$, $E^0 = -0.07 \text{ В}$, менее стойкие комплексы будут разрушаться с осаждением оксалата меди.

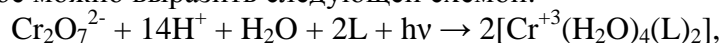
Таким образом, практически реализуем только платинотип-процесс ($E^0([\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}, 4\text{Cl}^-) = +0.73 \text{ В}$):



3) Не секрет, что отнюдь не все фотопроцессы используют соли серебра. Одна из таких групп фототехнологий основана на применении бихромата калия или аммония.

а) Рассмотрим два конкретных примера: гумм-бихроматный и карботип процессы. Как происходит формирование изображения, в чем заключаются проявление и закрепление? (2 балла) Возможно ли на основе этих процессов реализовать технологию цветной фотографии? (1 балл) Дайте обоснованный ответ.

В обоих процессах используется фотохимическое восстановление бихромата, которое можно выразить следующей схемой:



где L - это донорная группа (лиганд) различных полимеров. В качестве таких групп выступают, например, гидроксильные и карбоксильные группы в природных полисахаридах и полипептидах. Важно отметить, что образующийся при восстановлении трехвалентный хром связывает боковые функциональные группы соседних полимерных молекул, фактически «сшивая» их. Это приводит к значительному ухудшению растворимости полимера. Иногда такой процесс называют дублением, имея в виду, что помимо ухудшения растворимости, полимер становится тверже.

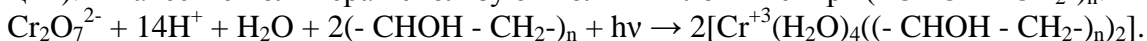
Проявление сводится к растворению полимера в теплой воде. В засвеченных местах, где произошло дубление полимера за счет фотохимического восстановления бихромата, растворения не происходит. Визуализация изображения достигается предварительным добавлением краски к полимеру, в незасвеченных местах краска вымывается вместе с полимером, в засвеченных местах она остается. Помимо окраски изображение обладает также слабым рельефом. Фиксации в данной технике не требуется.

В гумм-бихроматном процессе в качестве полимера используется гуммиарабик – камедь (смола) акации, основным компонентом которой является хорошо растворимый полисахарид поли-D-галактоза, связанная через гликозидную связь с другими сахарами (молекулярная масса полимера до 460000). Для окрашивания полимера используют пигменты различных цветов. В карботип-процессе (другое название – угольная печать), в качестве полимера используют желатин, продукт частичной денатурации животного белка коллагена. В качестве пигмента традиционно используют черные вещества (сажа, тушь и т.д.), но, в принципе, цвет пигмента может быть любым. Карботип-процесс знаменит тем, что плотность изображения (насыщенность окраски) прямо пропорциональна освещенности, т.е. карботип правильно передает контраст изображаемого на снимке объекта.

В реальности эти процессы используют не для фотографирования, а скорее для фоторепродуцирования уже готовых изображений. Если изображение цветное, то используя различные издательские программы (например, известный Adobe Photoshop), можно разложить изображение на 3 цвета (3 отдельных канала в указанной программе), изготовить 3 соответствующих изображения. Эти изображения можно последовательно отпечатать в трех последовательно наносимых слоях с пигментами соответствующих цветов, используя гумм-бихроматную или карботипную технику печати. Наложение 3 цветных слоев даст цветную фотографию.

б) В чем состоит современное техническое применение фотопроцессов, использующих бихроматы? (2 балла). Запишите, где это возможно, соответствующие уравнения химических реакций.

Применение бихроматных процессов в технике использует, главным образом, рельеф, возникающий после проявления. Этот рельеф в сочетании с последующей гальванопластикой может быть использован для офсетной печати, литографии. Весьма характерное применение – шелкография, создание форм для цветной печати полиграфической продукции с умеренным разрешением (наклеек, этикеток, оберток продукции). В качестве полимера используют поливиниловый спирт (- СНОН - СН₂-)_n.



4) И, наконец, когда мы с вами уже «подкованы» в химии фотопроцессов, нам предстоит идентифицировать работы современных фотомастеров, т.е. указать, в какой из техник (дагерротипа, цианотипа, хризотипа, карботипа или гумм-бихроматной) выполнен каждый из представленных ниже снимков. Ответ должен быть, разумеется, обоснованным.

Обратимся к цветовой палитре снимков. Синий цвет снимка д) может относиться к цианотипу, а пурпурный б) - к хризотипу. Осязаемо-фактурная передача контраста на снимке а) в сочетании с характерной угольной гаммой снимка заставляет предположить, что это карботип. Тогда цветной снимок г) относится к гумм-бихроматной технике. Методом исключения получаем, что в) - это дагерротип. Неужели снимок в) дагерротип? Ведь он кажется цветным! Увеличьте в несколько раз снимок, и убедитесь, что его цветность – это иллюзия. Кроме того, обратите внимание на необычную окантовку снимка со срезанными уголками и фасками. Такое впечатление, что он сделан не на бумаге, а на массивной пластине. Да, это как раз и есть посеребренная медная основа дагерротипа. Обратите еще раз внимание на воздушную легкость снимка в сочетании с очень тонкой проработкой деталей и характерный желтовато-голубой оттенок - так выглядит современный дагерротип (проявленный по Беккерелю).