

O MOGUĆNOSTI ZAMJENE HIDROKINONA PIROKATEHOLOM U METOL-HIDROKINONSKIM RAZVIJAČIMA

Maks Plotnikov

Iako pirokatehol ima sličnu kemijsku konstituciju kao hidrokinon, on pokazuje u fotografskim razvijateljima dosta različita svojstva. Ako se kao jedina tvar za razvijanje nalazi u razvijaju pirokatehol, onda on daje s alkalnim karbonatima (potaša) razvijatelj, koji djeluje polagano ali bistro. Dodati se kalijev bromid, usporuje on proces razvijanja i pomoću njega se može udesiti rapiditet razvijatelja. S alkalnim hidroksidima (NaOH) daje pirokatehol rapidni razvijatelj, koji nije tako osjetljiv na kalijev bromid. S malo ili bez natrijeva sulfita daje pirokatehol, uz natrijevu lužinu, t. zv. razvijatelj za izjednačivanje. Kod njega nastaje tokom procesa razvijanja na osvijetljenim mjestima otvrđenje (štavljenje) želatine uslijed stvaranja oksidacionih produkata. Time se sprječava daljnja difuzija razvijatelja u dubinu fotografskog sloja, a time i stvaranje prejake gustoće. Ovo se svojstvo razvijatelja iskorišćuje i za dobivanje želatinskih reljefa, koji se dobiju ispiranjem razvijenog sloja u toploj vodi uslijed nejednake topivosti želatine na neosvijetljenim i osvijetljenim mjestima. Po F. B ü r k i j u i L. J e n n y j u može se pomoću pirokatehola dobiti razvijatelj, koji kod razvijanja klorobromsrebrnih papira daje smeđe tonove. Taj razvijatelj sadrži sodu i razne količine amonijevog sulfata, uslijed kojih nastaju razne nijanse smeđih tonova. Po istim autorima može se pomoću pirokatehola dobiti razvijatelj, koji daje sitnozrne slike. Kao alkalij služi u tom slučaju smjesa di- i trinatrijevog fosfata. J. J. C r a b t r e e i H. D. R u s s e l l daju propis za rapidni razvijatelj, koji sadrži pirokatehol i natrijevu lužinu. S njim se može razvijati i kod povišene temperature (30° C).

Hidrokinon se kao samostalna tvar za razvijanje također upotrebljava s alkalnim karbonatima (potaša). Takav razvijatelj djeluje polagano. S alkalnim hidroksidima daje hidrokinon vrlo rapidni, tvrdi razvijatelj. Kalijev bromid smanjuje rapiditet razvijanja. Hidrokinon-razvijatelj naginju stvaranju mrežice, naročito u prisustvu alkalnih hidroksida; stoga se obično uzimaju veće količine kalijevog bromida.

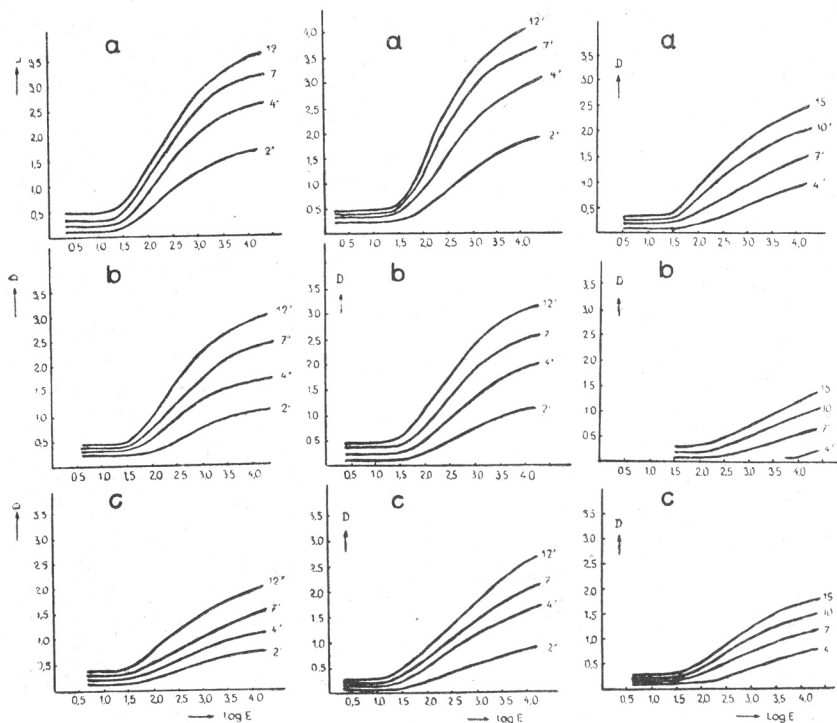
Svojevremeno bio je nabačen problem, da li se u uobičajenim metol-hidrokinon razvijateljima sa alkalnim karbonatima ili boraksom hidrokinon bez daljnje može zamijeniti pirokateholom, a da se kod toga svojstva razvijatelja bitno ne mijenjaju, i da li je

moćuće promjenom recepture dobiti željena svojstva. J. D. Wratten i G. J. P. Levenson zamijenili su hidrokinon s pirokateholom u jednom razvijaju, gdje je kao alkalij bila natrijeva lužina, a osim toga je razvijaj sahržavao i metol.

Ekspierimentalnim putem trebalo je najprije ustanoviti promjenu svojstava razvijaja, ako se hidrokinon zamjenjuje s istom količinom pirokatehola, a da pri tom ostale sastojine ostaju nepromijenjene. Metodika ispitivanja je slijedeća: Od pojedinih se vrsta fotomaterijala (ploče, film) izrađuju kopije kontinuiranog sivog klina ($k = 0,5$). Za svaku vrstu razvijaja treba izraditi 4 kopije s potpuno jednakim osvjetljenjem. Osvjetljene se kopije stavljaju u isto vrijeme u razvijaj. Nakon određenog se vremena pojedine kopije vade iz razvijaja i stavljaju — pošto se dobro isplahn timer vodom — u fiksirnu kupku. Temperatura razvijaja kao i vrijeme osvjetljenja uvijek su konstantni za jednu te istu vrstu fotomaterijala. Oprane i osušene se kopije fotometriiraju u Goldbergovom denzografu, i rišu krivulje zacrnenja (grafički prikaz promjene zacrnenja s osvjetljenjem). Na osnovu oblika i nagiba dobivenih krivulja možemo pratiti svojstva pojedinog razvijaja. Osim toga možemo ustanoviti mreću i eventualni gubitak osjetljivosti. Papiri se, na kojima se ispituju svojstva razvijaja, kopiraju ispod stepenastog sivog klina, a gotove kopije fotometriiraju se u Bollmanovom denzitometru. Mnogi su recepti ispitani i na praktičnim primjerima.

Razvijaji, kod kojih se provela zamjena hidrokinona pirokateholom su slijedeći: 1) metol-hidrokinon-potaša razvijaj (1000 ccm vode, 6 g metola, 8 g hidrokinona, 60 g Na_2SO_3 sicc., 80 g K_2CO_3 , 3 g KBr). 2) metol-hidrokinon-soda razvijaj (1000 ccm vode, 7 g metola, 7 g hidrokinona, 75 g Na_2SO_3 sicc., 55 g Na_2CO_3 sicc., 1g KBr); 3) Metol-hidrokinon-boraks razvijaj — Kodak D 76 — (1000 ccm vode, 2 g metola, 5 g hidrokinona, 100 g Na_2SO_3 sicc., 2 g boraksa). Razvijaj 1) se upotrebljava u razrjeđenju 1 : 3 s vodom, razvijaj 2) u razrjeđenju 1 : 2, a razvijaj 3) nerazrijeđen. Ovi su razvijaji ispitani na Agfa Isochrom ploči. Ispitan je najprije originalni razvijaj, zatim se hidrokinon zamjenio pirokateholom a na koncu je razvijaj sahržavao samo metol bez pirokatehola, da bi se njegovo djelovanje u zajednici sa metolom bolje vidjelo. Rezultati prikazani su na slikama 1, 2 i 3. Iz tih se slika razabire, da se svojstva razvijaja mijenjaju ako hidrokinon zamijenimo s pirokateholom. Metol-pirokatehol razvijaji djeluju općenito mekše (manji gama), nego odgovarajući metol-hidrokinon razvijaji, naročito kod razvijaja s boraksom.

Da bi se postigla svojstva slična metol-hidrokinon razvijajima, treba u razvijaju količine pojedinih komponenata izmijeniti. U tu su svrhu ispitane slijedeće kombinacije: a) Utjecaj ko-

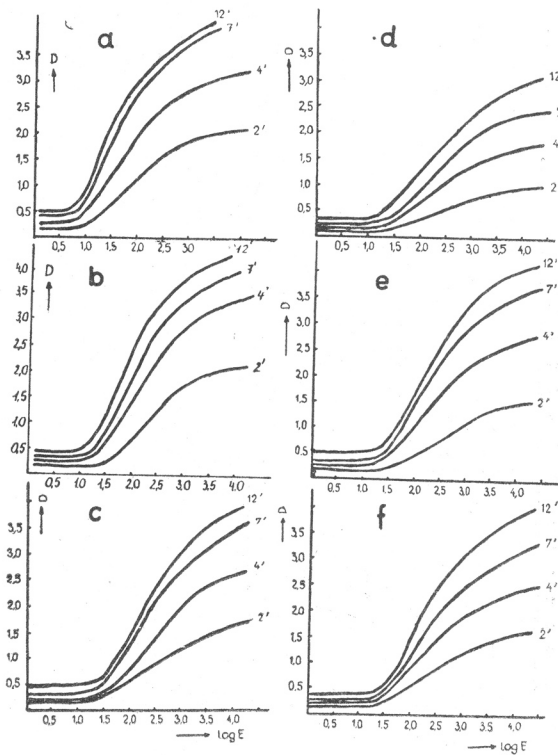


Sl. 1, 2, 3. Utjecaj zamjene hidrokinona s pirokateholom u metol-hidrokinon razvijaičima. Fotomaterijal: »Agfa« Isochrom ploča. Razvijaiči: 1a metol-hidrokinon-potaša, 1b metol-pirokatehol-potaša, 1c metol-potaša, 2a metol-hidrokinon-soda, 2b metol-pirokatehol-soda, 2c metol-soda, 3a metol-hidrokinon-boraks, 3b metol-pirokatehol-boraks, 3c metol-boraks.

Fig. 1, 2, 3. Einfluss des Ersatzes von Hydrochinon durch Brenzkatechin in Metol-Hydrochinon Entwicklern. Photomaterial: »Agfa« Isochrom-Platte, Entwickler: 1a Metol-Hydrochinon-Pottasche, 1b Metol-Brenzkatechin-Pottasche, 1c Metol-Pottasche, 2a Metol-Hydrochinon-Soda, 2b Metol-Brenzkatechin-Soda, 2c Metol-Soda, 3a Metol-Hydrochinon-Borax, 3b Metol-Brenzkatechin-Borax, 3c Metol-Borax.

ličine pirokatehola. Kao alkalij služi potaša (60 g/l); količina natrijevog sulfita iznašala je 5 g na 1 g tvari za razvijanje. Načinjene su slijedeće varijante: 3 g metola i 3 g pirokatehola (1 : 1), 3 g metola, i 9 g pirokatehola (1 : 3), 3 g metola i 15 g pirokatehola (1 : 5); sve računato na 1 litru razvijaiča; b) Utjecaj količine alkalija. Uzete su varijante sa 30, 60 i 120 g potaše na 1 litru razvijaiča. Količina tvari za razvijanje bila je 3 g metola i 9 g pirokatehola; c) Utjecaj kalijeveg bromida; dosadašnje recepture ne sadržavaju kalijeveg bromida. Ispitivanja su izvršena sa

2 g/l KBr. Iz dobivenih krivulja zacrtnjenja može se zaključiti sljedeće: Povoljno je, ako je količina pirokatehola veća od metola; odnos 1 : 3 čini se najpovoljniji. Količina pirokatehola je relativno velika u poredbi sa uobičajenim količinama hidrokinaona. Količina alkalija je također relativno velika; može se upotrijebiti potaša i soda (boraks ne dolazi u obzir). Ako se metol-pirokatehol razvijatelj razrijedi vodom, onda on djeluje mnogo blaže (mekše), i to u jačoj mjeri nego li razrijeđeni metol-hidrokinon razvijatelj. Kalijev bromid ima vrlo usporujuće djelovanje. Pokušalo se količinu metola još smanjiti, i to na 1 g/l prema 9 g pirokatehola. Ova je kombinacija dala također povoljne rezultate.

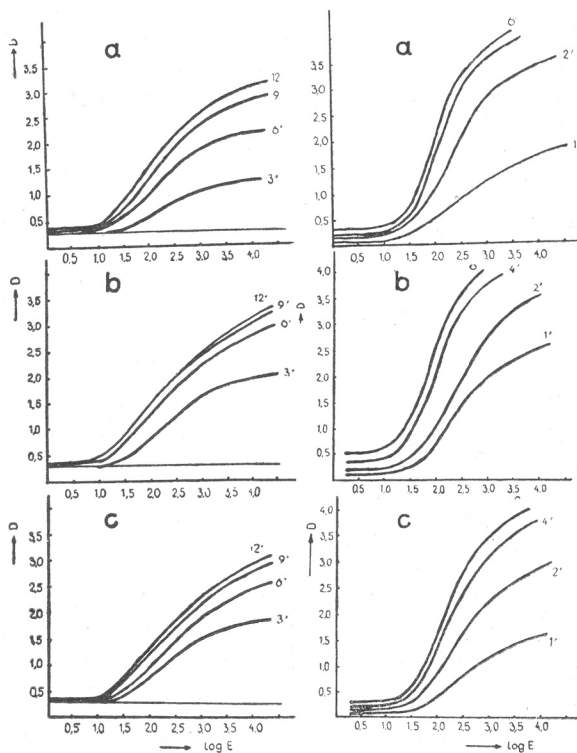


Sl. 4. Svojstva metol-pirokatehol razvijaja A i B u usporedbi s metol-hidrokinon razvijajima. Fotomaterijal: »Agfa« Isochrom ploča (druga serija). Razvijaji: a metol-hidrokinon-potaša, b A, c A 1:1, d A 1:3, e B, f B 1:1.

Fig. 4. Die Eigenschaften der Metol-Brenzkatechin-Entwickler A und B im Vergleich mit Metol-Hydrochinon Entwicklern. Photomaterial: »Agfa« Isochrom-Platte (andere Serie). Entwickler: a Metol-Hydrochinon-Pottasche, b A, c A 1:1, d A 1:3, e B, f B 1:1.

tate. Količina alkalija mora u tom slučaju biti znatna, da bi se postigao dovoljni rapiditet razvijanja.

Prema ovim nalazima izrađena su dva recepta za metol-pirokatehol razvijanje. Razvijatelj A: 1000 ccm vode, 3 g metola, 9 g pirokatehola, 50 g natrijevog sulfita sicc, 120 g potaše, 0,5 g kalijevog bromida. Razvijatelj B: 1000 ccm vode, 1 g metola, 9 g pirokatehola, 40 g natrijevog sulfita sicc, 120 g potaše, 0,5 g kalijevog bromida. Upotrebljivost ovih razvijanja ispitana je senzimetrijski i praktički na raznom fotomaterijalu: pločama, filmovima i papiru (ploče: Agfa Isochrom, Agfa fototehnička A, Agfa Isopan portret, Agfa diapozitiv; filmovi malog formata:



Sl. 5. Kao kod sl. 4. Fotomaterijal: »Agfa« Isopan F film. Razvijajući: a Kodak D 76, b A 1:3, c B 1:3.

Fig 5. Wie bei Fig. 4, Fotomaterijal: »Agfa«-Isopan F-Film. Entwickler: a »Kodak« D 76, b A 1:3, c B 1:3.

Sl. 6. Kao kod sl. 4. Fotomaterijal: »Voigtländer« pozitiv film. Razvijajući: a metol-hidrokinon-potaša, b A, c A 1:2.

Fig. 6. Wie bei Fig. 4. Photomaterijal: »Voigtländer« Positiv-film. Entwickler: a Metol-Hydrochinon-Pottasche, b A, c A 1:2.

Agfa Isopan F, Voigtländer pozitiv; papiri Agfa Brovira, Mimosa Luxus Bromosa (bromosrebrni), Agfa Lupex, Mimosa Sunotyp (kontaktni)). Kao razvijajući za uspoređivanje služili su za ploče i pozitiv film metol-hidrokinon-potaša-razvijatelj (1000 ccm vode, 6 g metola, 8 g hidrokinona, 60 g natrijevog sulfita sicc., 80 g potaše, 3 g kalijeveg bromida, u razrjeđenju 1 : 3; za negativ-film služio je kao kontrolni razvijatelj Kodak D 76; za papire Agfa br. 100 razvijatelj (1 g metola, 3 g hidrokinona, 13 g natrijevog sulfita sicc., 26 g sode sicc., 1 g KBr, 1000 ccm vode. Metol-pirokatehol razvijajući A i B mogu se kod ploča i filmova upotrijebiti i bez dodatka KBr. U koliko pojedini materijal ne naginje već sam po sebi stvaranju mreže, to dodatak KBr može dovesti jedino do gubitka osjetljivosti. Za papir je prisutnost KBr neophodno potrebna. Kod ploča i pozitiv-emulzija upotrebljavaju se razvijajući A i B nerazrijeđeni ili u razrjeđenju 1 : 1 — 1 : 2, a za negativ filmove malog formata u razrjeđenju 1 : 3. Navedeni razvijajući A i B pokazali su se povoljnima za razvijanje negativ materijala a i za pozitiv film i diapozitiv ploče. Za razvijanje papira ti su razvijajući manje prikladni, mora se raditi oprezno, jer nekoji papiri u tim razvijateljima naginju stvaranju mreže. To se može spriječiti dodavanjem veće količine KBr (uz gubitak osjetljivosti). Ton slike je crno smeđi, a ako se doda razvijaju mala količina nitrobenzimidazola, dobiju se potpuno crni ili modrocrni tonovi. Nekoji primjeri navedeni su u slikama 4, 5 i 6. Metol-pirokatehol razvijajući djeluju općenito nešto mekše od metol-hidrokinon razvijajača, naročito ako su pripravljeni sa ekvivalentnom količinom sode.

Općenito se može reći, da se svojstva razvijajača A i B vrlo približuju svojstvima metol-hidrokinon razvijajača s alkalij-skim karbonatima, a razlike u gami dadu se izjednačiti duljim vremenom razvijanja i manjim razrjeđenjem.

Primljeno 16. studenog 1949.

LITERATURA

- J. M. Eder, *Rezepte und Tabellen*, Halle/S 1942.
H. Windisch, *Die neue Photoschule*, Harzburg 1937.
F. Schmidt, *Kompodium der praktischen Photographie*, Leipzig 1934.
J. M. Eder u. Lüppo-Cramer, *Die Verarbeitung der photographischen Platten, Filme und Papiere*, Eder's Handbuch der Photographie, III/2, 1930.
W. Meidinger, *Die theoretischen Grundlagen der photographischen Prozesse*, A. Hay — Handbuch d. Wissensch. u. angewandten Photographie, BdV, 1932.
E. Stenger u. H. Staudé, *Fortschritte der Photographie* Bd. V, 1938.

F. Bürki L. Jenny, Camera (Luzern), 22, 3, 1944; ref: Sci. ind. phot., 16, 220, 1945.

F. Bürki L. Jenny, Camera (Luzern), 22, 55, 1943; ref: Sci. ind. phot., 17, 22, 1946.

I. D. Wratten G. I. P. Levenson, Brit. Kine Soc., 6, 33, 1943; ref: Sci. ind. phot., 17, 23, 1946.

J. I. Crabtree H. D. Russell, J. phot. soc. Amer., 10, 541, 1944; ref: Sci. ind. phot., 17, 90, 1946.

H. Cuisinier, Rev. franc. Phot., 14, 11.25, 36, 74, 1939; ref: Chem. Zentr., 1933, I, 2591 i 3400.

T. H. James, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1217, 1947; ref: Sci. ind. phot., 18, 263, 1947.

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber die Möglichkeit der Ersetzung des Hydrochinons durch Brenzcatechin in Metol-Hydrochinon Entwicklern

Maks Plotnikov

Es wurden systematische Versuche durchgeführt, das Hydrochinon in Metol-Hydrochinon Entwicklern durch Brenzcatechin zu ersetzen, um dabei den Metol-Hydrochinon Entwicklern ähnliche Eigenschaften zu bekommen. Es zeigte sich, dass ein einfaches Ersetzen des Hydrochinons durch Brenzcatechin zu ganz anderen Eigenschaften des Entwicklers führt, was besonders in der Verflachung der Gradation zum Ausdruck kommt. Bei richtiger Zusammensetzung der Bestandteilmengen kann man zu Metol-Brenzcatechin-Alkalikarbonat Entwicklern kommen, die den üblichen Entwicklern ähnliche Eigenschaften besitzen. Die Brenzcatechin- und Alkalimenge muss relativ gross sein. Kaliumbromid wird nur in geringen Mengen zur Klarhaltung dem Entwickler zugefügt. Die Entwickler können zur Entwicklung von Platten, Filmen und Papieren Verwendung finden.

Eingegangen am 16. November 1949.