

Vyvolávání filmu ve ztížených podmínkách

Georgy Bagdasarov

2015

Tato publikace vznikla na Akademii múzických umění v Praze v rámci projektu "Současný argentinský experimentální film" podpořeného z prostředků Institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace, kterou poskytlo MŠMT v roce 2014.

Copyright ©2015 Georgy Bagdasarov

Creative Common Attribution, CC BY



OBSAH

Manifest vyvolávání

Základy fotochemického procesu vyvolávání

Skladba vývojky

Vyvíjecí látka

Deriváty benzenu

Kendall-Pelzův zákon

Alkálie

Siřičitan sodný

Chemizmus reakce vyvolávání

Příprava vývojky

Rychlost vyvolávání a Superaditivita

Parodinal

Fotografická kuchařka

Použitá a doporučená literatura

Manifest vyvolávání

Současnost se vyznačuje velkou škálou dostupných technik a médií. Bohužel je však tato předpokládaná různorodost nadaná možností vytvářet někdy plodnou nesourodost a/nebo soulad nemůže plně rozvinout. Zatímco jsou určitá média a určité techniky často upřednostňovány – ať už je to z důvodů ekonomických a/nebo tržních nebo z důvodů politických, některá média a některé techniky jsou vytlačovány na samotný okraj jakéhosi obecného zájmu. A co více? Existují i taková média a takové techniky, které jsou dokonce zapírány nebo potlačovány jako zastaralé nebo málo výkonné, aby bylo zajištěno panství těch prvních (v pomyslné vývojové řadě pokroku posledních). Nazývat tento proces monopolizace „pokrokem“ má více společného s ohlupováním než se vznešeným rozvojem zručných lidských bytostí. Jedním z procesů, které se ztrácejí, je právě proces vyvolávání a v důsledku i řemeslo klasické fotografie.

Dnešní paradigma digitálního „tady a teď“ představuje teoretické a technické problémy, které ztěžují a ochuzují práci nejen umělců, jež se zabývají analogovými médii. Mezi závažné problémy můžeme řadit dostupnost nástrojů a chemických produktů, mezi ty ještě závažnější ztrátu vědomostí nasbíraných po léta experimentování. Zřejmě se jedná o desítky (nebo stovky, při optimistickém odhadu) lidí rozptýlených po všech koutech světa, kteří ještě uchovávají pozoruhodné vědění nejen na poli fotochemie. Možná, že právě teď je jedna z posledních příležitostí pro vytržení zkušeností těch, kdož byli otci různých vynálezů, ze zapomnění.

Naším záměrem je zachovat, případně vzkřísit tyto již dříve nabyté poznatky, experimentovat na vlastní pěst a takto dosažené znalosti a zkušenosti sdílet. Nejenom kvůli jisté vyčerpanosti trhu s prostředky klasické fotografie je důležité zachovat si nebo dospět k autonomii své práce. Doba, místo, ale i otevřenost k experimentu jsou jedněmi z faktorů, které mohou takto myšlenou práci ztížit. Někdy se jedná o problémy již jednou

vyřešené, ale zapomenuté, jindy se před nás staví zcela nové obtíže. Dosáhnout nebo uchovat si nejvyšší možnou míru autonomie čelem k řečenému paradigmatu znamená zůstat svobodný ve volbě uměleckého média a v nezávislosti na specializovaných výrobcích nabízených trhem. Snažme se proto naučit se, jak používat a co hledat mezi výrobky denní potřeby. Zároveň se pokusme vkládat důvěru do sebe samých, ať se již jedná o vynalézání nebo dokonce konstrukci vlastních nástrojů a postupů, kterými můžeme dospět k cíli.

Nejprve se budeme věnovat základům fotochemického procesu vyvolávání, abychom se poté mohli zabývat jeho alternativami, pročez máme dvojí motivaci:

1 – současná situace tržní politiky (zprísněné zákony pro nakup chemických látek; opatření v rámci programu boje proti obchodu s narkotiky) a obecná tendence k nahrazování analogových médií digitálními, znesnadňují možnost sehnat určité výrobky.

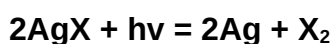
2 – zajímá nás vstoupit do živého procesu, který je zčásti nekontrolovatelný a může být součástí tvůrčího postupu.

Pokusíme se postavit a uskutečnit proces vyvolávání s použitím výrobků jako jsou potraviny, lékárenské a kosmetické prostředky a s nástroji, jež lze zkonstruovat doma opět s dostupnými materiály.

Chtěli bychom proces otevřít každému, kdo chce pracovat svobodně.

Základy fotochemického procesu vyvolávání

Vznik fotografického obrazu na světlocitlivé vrstvě je spjat se Stříbrnými soli halogenvodíkových kyselin (AgBr bromidu stříbrného, AgCl chloridu stříbrného a AgI iodidu stříbrného). V roce 1667 Robert Bayle objevil zčernání chloridu stříbrného. Sice mylně určil, že černání způsobuje vzduch, avšak tento okamžik je velmi důležitý pro dějiny fotografického procesu. Teprve v roce 1727 německý lékař Johann Heinrich Schulze a v roce 1757 italský fyzik Giacommo Battista Becaria určili, že zčernání nezpůsobuje vzduch ale světlo. Schulze objevil celou řadu halogenidů stříbra a jejich světlocitlivost.



Redukování kovového stříbra z halogenidu stříbrného působením světla

(AgX – halogenid stříbrný, hν – foton, Ag – redukované stříbro, X₂ – redukovaný halogenid)

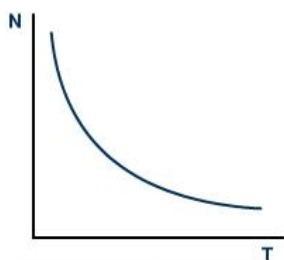
K tomu, aby došlo k dostačujícím viditelnému zčernání světlocitlivé vrstvy, musíme působit velkým množstvím světla na halogenidy stříbrné obsažené ve fotografické emulzi. Velké množství světla získáme buď větší intenzitou světla, nebo delším časem exponování. Tímto způsobem postupoval Jacques Luis Daguerre již od roku 1831 a dodnes se často tento postup používá ve fotografických experimentech, kde časy exponování mohou převyšovat hodinu.

V roce 1840 William Henry Fox Talbot objevil postup, při němž není nutná dlouhá expozice, a výsledný negativ je možně získat vyvoláním latentního obrazu v kyselině gallové. Díky tomuto objevu se podařilo zkrátit dobu osvitů asi tisíckrát a vytěžit větší citlivost fotografického materiálu.

Jestliže film exponujeme množstvím světla definovaným uvedenou citlivostí fotografického materiálu a následně z emulze odstraníme všechny neexponované

halogenidy stříbrné, získáme to, čemu se říká latentní obraz. Takový obraz je latentní v tom smyslu, že je již přítomný ve světlocitlivé vrstvě, avšak zůstává neviditelný. Množství dopadnutého světla je příliš malé a nevede k dostatečnému viditelnému zčernání negativu. Tento obraz bychom marně hledali pod mikroskopem, naráželi bychom pouze na ojedinělé zárodky zčernaných zrn stříbra.

Získat z těchto zárodků plnohodnotný obraz s dostačující hustotou právě umožňuje zpracování ve vývojce. Reakce vyvolávání převádí nebo jinak řečeno redukuje halogenid stříbrný na kovové stříbro. Tato reakce probíhá mnohem rychleji v místech již přítomného stříbra redukovaného světlem. Mechanismus chemických procesů probíhajících během vyvolávání by se dal jednoduše popsat takto: po exponování filmová emulze již obsahuje zárodky obrazu (atomy čistého stříbra), na místech kam dopadlo více světla, je těchto zárodků obrazu nebo atomů stříbra více než na místech, kam dopadlo světla méně. Proto poté, co je film ponořen do vývojky, na místech, kam dopadlo více světla, tj. ve světlých částech obrazu, hned na začátku reakce velmi rychle a ve velkém množství vzniká redukované stříbro. Naopak v místech méně osvětlených, tj. ve stínech, reakce probíhá mnohem pomaleji, což znamená že v těchto místech je třeba více času pro vznik redukovaného stříbra.



Obr. 1

Redukování stříbra v místech většího osvětlení končí dříve než v místech kam dopadlo světla méně. Pro znázornění by se průběh reakce vyvolávání dal popsat pomocí grafu (obr. 1), kde N znamená množství světla dopadnutého na emulzi během expozice a T je čas vyvolávání. Výsledná křivka ukazuje, že kdyby došlo k zastavení vyvolávání

předčasně, tak výsledný obraz už sice bude viditelný, bude mu však scházet kresba ve stínech jako i dostatečná hustota pro kopírování nebo promítání.

Skladba vývojky

Různé postupy zpracování filmu buď pro získání černobílého negativu, inverzního pozitivu, nebo barevného vyvolávání jsou v první fázi vždy založené na vyvolávání latentního obrazu. Proto je v prvním kroku nutné redukováním halogenidů stříbra získat kovové stříbro, které vytváří exponovaný černobílý obraz v negativu. O kvalitu tohoto obrazu se dále opírají další kroky zpracování filmu nezávisle na tom, jestli výsledkem celého fotochemického procesu má být černobílý či barevný negativ¹, černobílá nebo barevná inverze. Pochopení skladby vývojky je tedy zásadním krokem k pochopení celého fotografického procesu.

Vývojka je roztok, jenž může obsahovat velké množství sloučenin, které ovlivňují výslednou podobu obrazu. Kromě základní funkce redukování již exponovaného stříbra může vývojka také plnit různé jiné komplexní funkce, na něž mají vliv přidané přísady jako například snižování závoje, zbavování se sraženin ve vodě, ztvrdování želatiny nebo v případě barvotvorného vyvolávání tvorbu barevného obrazu atd. Proto se zde budeme věnovat pouze základním sloučeninám ve vývojce vedoucím k redukování kovového stříbra tj. k vyvolávání exponovaných obrazů.

Třemi základními složkami vývojky jsou vyvíjecí látka, alkalie neboli zásada a konzervant neboli siřičitan sodný. První dvě složky jsou podmínkou k tomu, aby došlo k redukování kovového stříbra, třetí sloučenina je pomocnou ale v některých případech velice důležitou součástí procesu vyvolávání.

¹ V případě vyvolávání barevného negativu sice barvotvorné vyvolávání probíhá současně s vyvoláváním černobílého obrazu, je však závislé na vyvolávání černobílého negativu. Jinak řečeno je závislé na redukování halogenidu stříbrného na kovové stříbro.

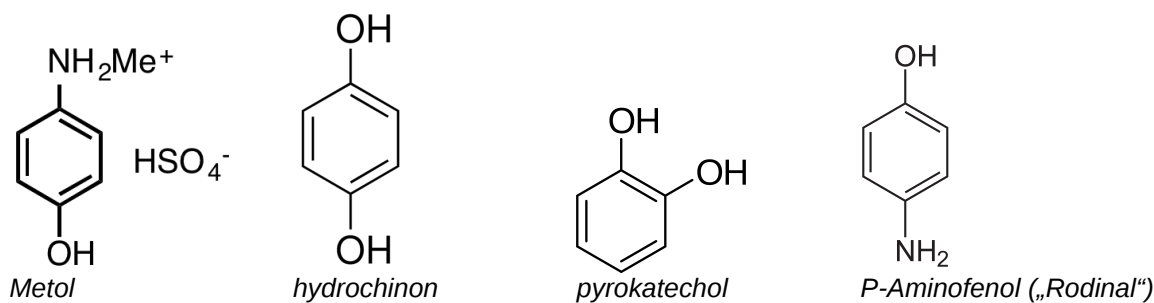
Vyvíjecí látka

Deriváty benzenu

Vyvíjecí látka, jak už je zřejmé z názvu, je základem vývojky. Tato sloučenina je přímo zodpovědná za tvorbu negativu z latentního obrazu. Vyvíjecí látka je druh velice aktivních oxidantů, totiž sloučenin se schopností předat elektrony, které má navíc, halogenidu stříbrnému a tím "extrahovat" z halogenidu kovové stříbro. Proto například když ve vývojce necháme dostatečně dlouho třeba i neexponovaný film, který nemá ani zrnko kovového stříbra, výsledkem bude kompletně zčernaný film. To znamená, že vývojka zredukovala veškeré halogenidy stříbrné na kovové stříbro. Proto je v průběhu vyvolávání důležité zastavit proces v okamžiku, kdy je negativ už použitelný tj. že zčernání v osvětlených oblastech negativu dosáhlo dostačující hustoty avšak v málo osvětlených místech došlo k minimalnímu zčernání a v neosvětlených místech nedošlo ke zčernání vůbec.

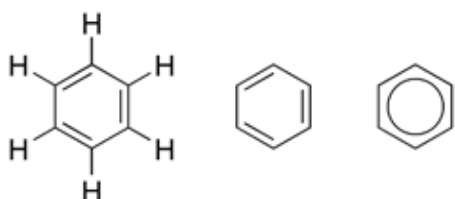
Existují jak neorganické, tak i organické vyvíjecí látky. K neorganickým patří soli vanadia, Dithioničitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), chlorid titanitý (TiCl_3), hydrazin a jeho soli atd. Vzhledem k jejich vysoké toxicitě a také nestabilitě bylo vždy jejich použití omezeno. Rovněž vzhledem k těžké dostupnosti se jimi zde nebudeme zabírat, uvádíme je spíše pro přehled.

Když se podíváme na vzorce nejrozšířenějších vyvíjecích látek používaných ve fotografii jako například metolu, hydrochinonu, P-Aminophenolu (více známého pod názvem „Rodinal“) nebo pyrokatecholu (obr.2) i bez hlubších chemických znalostí zjistíme jednu společnou vlastnost a to společný prstenec, z něhož se jako větvičky „rozrůstají“ radikály.



Obr. 2

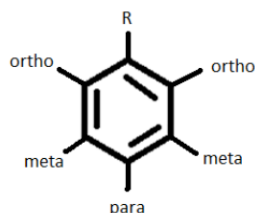
Tento prstenek tvoří tzv. benzenového jádro nebo benzenový prstenek a většina organických vyvíjecích látek jsou různými deriváty benzenu C_6H_6 (obr. 2) .



Struktura benzenu (pro zjednodušení se benzen často zobrazuje jako hexagon)

Obr.3

Umístění radikálu OH nebo NH_2 na různých pozicích benzenového prstence právě definuje schopnost této látky redukovat halogenid stříbra na kovové stříbro. Většina těchto derivátů benzenu má vlastnosti vyvíjecí látky. Výjimku tvoří deriváty, které mají radikály umístěny vůči sobě na meta pozici (obr.4). Ke zjištění, zda sloučenina bude mít vlastnosti vyvíjecí látky, občas postačí zjistit strukturu molekuly.



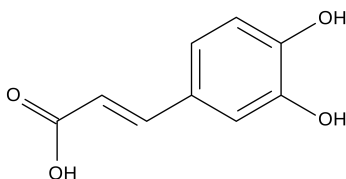
Obr.4

Kromě pozice umístění radikálu má na vyvíjecí vlastnosti vliv také druh radikálu. Aby došlo k redukování halogenidu stříbrného na kovové stříbro, potřebujeme, aby byl radikál

donátorem elektronu² a tyto vlastnosti mají radikály hydroxidní skupiny jako -OH a aminoskupiny -NH₂, -NHR, -NR₁R₂³.

Pro pochopení tohoto principu se stačí podívat třeba na strukturu hydrochinonu (obr.2), který představuje dva -OH radikály na para pozici, což odpovídá pravidlu definujícímu vyvíjecí látku. V případě P-Aminophenol se jedná o -NH₂ a -OH radikály na para pozici, což také odpovídá výše definovanému pravidlu. V případě pyrokatecholu máme dva -OH radikály jako u hydrochinonu, avšak tentokrát jsou umístěny na ortho pozici.

Ted', když známe tato pravidla identifikace vyvíjecí látky, snadno pochopíme, proč má například káva schopnost vyvolat film jako v případě vývojky Caffenol nebo Caffenol-C. Vyvíjecí látkou v kávě není kofein, jak se mylně domnívají nekteří filmoví nadšenci ale kyselina kávová.



Kyselina kávová

Obr.5

Když se podíváme na strukturu molekuly kyseliny kávové (obr.5) tak zjistíme, že obsahuje dlouhou větev radikálů na benzenovém jádru a také dva -OH radikály v ortho pozici, což tvoří dostačující podmínku proto, aby kyselina kávová vyvíjela film. Kyselina kávová je dost účinnou vývojkou a je velice rozšířená. Kromě kávy ji můžeme potkat v pivu a víně, kde vzniká jako jeden z produktů fermentace. Je překvapivé, že ve větší koncentraci se kyselina kávová vyskytuje v listech máty nebo mateřídoušky než v kávě. A naprostým vítězem v soutěži o nejvyšší obsah kyseliny kávové jsou plody aronie.

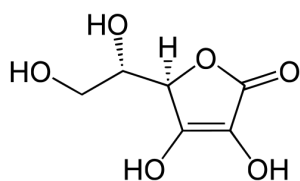
² Vlastnost radikálu darovat elektron je částečně definována jeho pozicí na benzenovém jádru. Pouze radikály donátory elektronu mohou být umístěny na ortho nebo para pozicích benzenového jádra. (obr.4)

³ Bijelkhagen, Hans I. Silver-Halide Recording Materials: for Holography and Their Processing. Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995 s.118

Deriváty benzenu, které mohou mít vlastnosti vyvíjecí látky, tak můžeme potkat v hojném počtu v lese, na zahradě, v kuchyni - v houbách, slupce brambor, pivo atd. Stačí se jen dívat s očima otevřenými primárně k derivátům benzenu s radikály $-OH$, $-NH_2$ ad. v ortho či para pozicích. Pak se může stát, že ve složité pavučině molekulární struktury někdo vykuká právě onen benzenový prstenec s donátory elektronů, aby jednou navždy mohl osvobodit stříbro a vytáhnout tak na světlo fotografický obraz, který do té doby musel být schován ve tmě fotografického přístroje. A tím přispěje k velkému seznamu ještě dosud neobjevených fotografických vývojek.

Kendall-Pelzův zákon

Vedle kávy vývojka Caffenol-C obsahuje také Vitamín C nebo jinak řečeno kyselinu askorbovou, která je rovněž velmi účinnou vývojkou. Vyvíjecí vlastnosti kyseliny askorbové jsou známé již od 60. let XX století. Vlastnost redukování halogenidu stříbrného na kovové stříbro byla objevena ještě dříve. Avšak při pohledu na strukturu molekuly kyseliny askorbové (obr.6) nás může zarazit, to že nevypadá jako benzenový derivát.



Kyselina askorbová

Obr.6

V této souvislosti je nutné uvést další pravidlo, které by definovalo vlastnost chemické sloučeniny mít oxidační schopnost vyvolávat latentní obraz. Toto pravidlo se jmenuje Kendall-Pelzův zákon a vztahuje se na mnohem širší okruh vyvíjecích látek, z

nichž benzenové deriváty představují pouze jednu z možností. Podle Kendall-Pelzova zákona by molekula vyvíjecí látky měla obsahovat strukturu odpovídající tomuto pravidlu:

$$a-(A=C)n-b^4$$

C je atom uhlíku,

a,b jsou radikály OH, -NH₂, -NHR, -NR₁R₂

A může být atomem uhlíku C v případě vyvíjecí látky Kendallova typu

nebo atomem dusíku N v případě vyvíjecí látky Pelzova typu

číslo **n** definuje počet C-C nebo C-N vazeb

Právě v molekule kyseliny askorbové můžeme najít podobnou strukturu

OH-(C=C)-OH, která nám říká, že tato látka je vyvíjecí látkou Kendallova typu s radikály -OH na obou stranách.

Když se z tohoto hlediska zaměříme na známé vyvíjecí látky založené na benzenových derivátech, tak můžeme říct, že se také jedná o vyvíjecí látky Kendallova typu (C=C), kde počtu vazeb odpovídá $n=3$ a kde benzenové jádro by se dalo zapsat jako (HC=CH)₃. Pro lepší pochopení tohoto principu zde uvedeme zápis známých vyvíjecích látek ve tvaru vystihujícím jejich vlastnosti podle Kendall-Pelzova zákona: hydrochinon HO-(C=C)₃-OH, p-aminofenol OH-(C=C)₃-NH₂ (obr.2).

Kendall-Pelzův zákon také splňují tři vyvíjecí látky neorganického původu, pro které platí $n=0$, jako například peroxid vodný (HO-OH), hydroxylamine (HO-NH₂) a hydrazin (NH₂-NH₂). Avšak oxidační schopnosti těchto látek jsou příliš silné, což může vést až k úplnému závojení materiálu. Některé z těchto látek jsou proto vhodné například k „chemickému osvětlení“ nebo k posílení efektu barvotvorného vyvolávání v barevném procesu.

4 Williams, Scot The Chemistry of Developers and the Development Process In The Focal Encyclopedia of Photography 4th edition Taylor&Francis 2007 s.657

Alkálie

Další důležitou součástí vývojky je zásada. Proces vyvolávání probíhá v prostředí, jehož pH je větší než 7 ($\text{pH} > 7$), tedy zásadité neboli alkalické prostředí.⁵ V průběhu vyvolávání dochází k tomu, že halogenidy stříbrné se redukuje vyvíjecí látkou na kovové stříbro a na halogenvodíkovou kyselinu. Vznik této kyseliny v průběhu reakce tak snižuje celkové pH roztoku tj. dělá roztok kyselým, což výrazně zpomaluje celkový průběh reakce obzvláště v místech emulze, kde vyvolávání již probíhá. Kdybychom nechali film vyvolávat pouze ve vyvíjecí látce vedlo by to k tomu, že na místech více osvětlených by docházelo k větší kyselosti prostředí a tak k většímu zpomalení až zastavení reakce než v místech emulze exponovaných méně a po dost dlouhém čase vyvolávání bychom získali nekotrastní negativ s velice chabou kresbou.

Také míra zásaditosti prostředí ovlivňuje rychlost nebo energetičnost probíhané reakce. Vyvolávání v silně alkalickém prostředí vede ke vzniku kontrastnějšího obrazu. Výsledkem vyvolávání ve slabě alkalickém prostředí je **obraz** méně kontrastní nebo jinak řečeno **obraz** s vyrovnanějším poměrem světla a stínu. Další vlastností rychle probíhajícího silně alkalického vyvolávání je vznik větší zrnitosti obrazu.

Takže výběr zásady je vždy definován:

- 1) kyselostí vyvíjecí látky (aby začal probíhat proces vyvolávání musíme se dostat nad hranici $\text{pH} > 7$)
- 2) **požadovanou** gradací výsledného negativu (jestli má výsledek být více nebo méně kontrastní, s větším či menším zrnem)

Podle míry zásaditosti lze alkálie nebo roztrdit do tří skupin: na slabé, střední a silné.

Ke slabým zásadám patří hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 neboli jedlá soda, soda

⁵ Neutralnímu prostředí odpovídá $\text{pH} = 7$ při menším $\text{pH} < 7$ se mluví o kyselém prostředí, při větším $\text{pH} > 7$ o zásaditém.

bicarbona, borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ neboli tetraboritan sodný, siřičitan sodný Na_2SO_3

Střední zásadité látky jsou alkalické uhličitany jako například uhličitan sodný, soda Na_2CO_3 nebo uhličitan draselný neboli potaš K_2CO_3

K silně alkalickým zásadám patří hydroxidy sodný NaOH nebo draselný KOH .

Siřičitan sodný

Jednou z nejdůležitějších látek obsažených ve vývojce je Siřičitan sodný Na_2SO_3 . Vzhledem k tomu, že vyvíjecí látka je silným oxidantem, velmi snadno reaguje s kyslíkem a rozkládá se na sloučeniny neaktivní v reakci vyvolávání. Proto je velmi důležité zabránit oxidaci vyvíjecí látky ještě před tím, než začne probíhat proces vyvolávání. Funkce siřičitanu sodného je tedy chránit vyvíjecí látku před kyslíkem, který je ve velkém množství přítomen ve vodě.⁶ Proto se siřičitanu sodnému často říká "požírač kyslíku". Siřičitan sodný váže kyslík obsažený v roztoku a sám se rozkládá na neaktivní síran sodný. Tuto vlastnost siřičitanu sodného mimo jiné využívá potravinářský průmysl, kde siřičitan sodný slouží jako konzervant.

Druhou důležitou funkcí siřičitanu sodného je reagovat s produkty oxidační reakce vyvíjecí látky a halogenidu stříbrného. V průběhu reakce dochází k tomu, že se vyvíjecí látka po redukování halogenidu stříbrného na kovové stříbro rozkládá na neaktivní sloučeniny, které již nemají vyvolávací schopnosti. Jinak se tomu říká, že vyvolávač se vyčerpává. Siřičitan sodný reaguje právě s těmito neaktivními produkty reakce, což vede ke vzniku vyvíjecí látky, která dál může účinkovat v procesu vyvolávání. Tato vlastnost siřičitanu sodného regenerovat vyvolávací schopnosti vyčerpané vývojky platí ve většině případů vyvíjecích látek Kendallova typu.

Kromě toho siřičitan sodný zčásti rozpouští halogenidy stříbra a funguje jako slabý ustalovač, čímž zabraňuje vzniku velkého zrna. Tato vlastnost výrazně se projevuje při koncentracích siřičitanu sodného vyšších než 5% v celkovém roztoku⁷.

Již dříve zmíněné alkalické vlastnosti siřičitanu sodného souvisí s tím, že některé jemnozrné vývojky s vyrovnávacím efektem používají pouze siřičitan sodný jako slabou zásadu. Z tohoto důvodu některé jemnozrné vývojky obsahují pouze vyvíjecí látku a

⁶ Pro odstranění kyslíku pohlceného ve vodě stačí do litru vody přidat od 0.14 do 0.5 g siřičitanu sodného. Kyslík se spotřebuje při oxidaci siřičitanu.

⁷ Šimek, Jaroslav Fotografie v teorii a praxi, Práce 1970 s. 75

siřičitan sodný. V takových vývojkách siřičitan sodný plní hned několik úkolů: zabraňuje oxidaci vývojky kyslíkem, převádí oxidační produkty reakce na účinnou vyvíjecí látku, jako slabo-alkalická zásada vyrovnává kontrast negativu a jako slabý ustalovač zabraňuje vzniku velkého zrna. Avšak vývojky skládající se ze siřičitanu sodného a vyvíjecí látky budou účinné pouze v případě nekyselé vyvíjecí látky se silným Redoxpotenciálem.

Množství siřičitanu sodného ve vývojce se pohybuje od 3 do 125 gramů na litr roztoku. Toto množství záleží na více faktorech. Větší koncentrace siřičitanu je definována:

vyšší alkalitou roztoku

nižším množstvím vyvíjecí látky

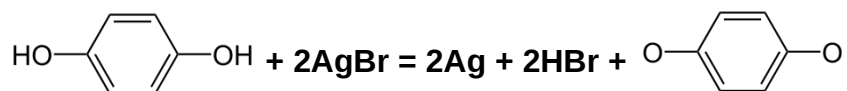
vyšší teplotou vyvolávání

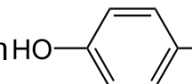
delším uskladněním roztoku,


Při příliš velkém množství siřičitanu sodného může nastat vymývání halogenidu stříbra z emulze, což je způsobené vlastností siřičitanu sodného pracovat jako slabý ustalovač.

Chemizmus reakce vyvolávání

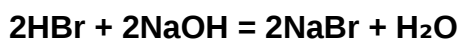
Když už teď známe funkce základních sloučenin tvořících vývojku, můžeme se podívat na chemickou reakci vyvolávání na příkladě vývojky skládající se z vyvíjecí látky rozpuštěné ve vodě – hydrochinonu, hydroxidu sodného – alkálie a siřičitanu sodného.



Na začátku reakce vyvíjecí látka hydrochinon  oxidační reakcí redukuje bromid stříbrný AgBr na kovové stříbro Ag a kyselinu bromovodíkovou Hbr.

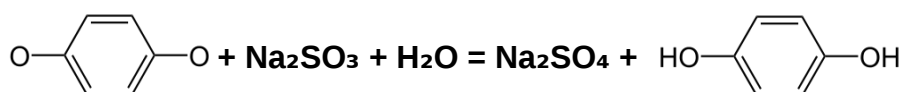
Hydrochinon samotný se redukuje na benzochinon 

Vzniklá kyselina bromovodíková snižuje pH, čímž vytváří kyselé prostředí. Aby kyselé prostředí nezastavilo průběh reakce, musí se vzniklá kyselina neutralizovat.



Hydroxid sodný NaOH jako silná alkálie neutralizuje kyselinu bromovodíkovou Hbr. V tuto chvíli může reakce redukování stříbra ve smyslu první rovnice probíhat dál.

Benzochinon vzniklý během první oxidační reakce má benzenové jádro, avšak nemá vlastnosti vyvíjecí látky. Přítomné radikály -O jsou sice na správných pozicích benzenového jádra, ale podle Kendall-Pelzova zákona se nejedná o ty správné radikály, jako jsou -OH, -NH₂ atd. Benzochinon sice nemá žádný účinek avšak má význam v regeneraci hydrochinonu. Souběžně s neutralizací kyseliny bromovodíkové přítomný siřičitan sodný Na₂SO₃ rozpuštěný ve vodě H₂O regeneruje hydrochinon.



Siřičitan sodný redukuje neúčinný benzochinon zpět na hydrochinon a sám se oxiduje na síran sodný Na₂SO₄. Regenerovaný hydrochinon se vrací zpátky do hry.

Ve skutečnosti během vyvolávání probíhá spousta dalších paralelních reakcí, do nichž vstupují také i vedlejší produkty reakce. Například vzniklý bromid sodný jako halogenid alkalického kovu má vlastnost slabě reagovat s kovovým stříbrem a v menší míře zpomalovat průběh reakce. Nebo při větší alkalitě roztoku se siřičitan sodný vyčerpává tím, že reaguje s benzochinonem, tehdy vznikají jiné pro vyvolávání neaktivní látky. Z toho pak vyplývá nutnost vyšší koncentrace siřičitanu sodného při větší alkalitě vývojky, jak bylo zmíněno výše. Dále například přítomnost dvou silných oxidantů, jimiž jsou vyvíjecí látka a siřičitan sodný v jednom roztoku, vede k tomu, že ten z nich, který má větší oxidační schopnosti, reaguje mnohem intenzivněji s kyslíkem přítomným ve vodě nebo ve vzduchu. Reakce pak probíhá rychleji než v případě jednoho oxidantu.

Ve většině případů silnějším oxidantem zůstává siřičitan sodný, jenž nechává v pozadí vyvíjecí látku, tím že na sebe váže kyslík. Avšak jsou vyvíjecí látky s většími schopnostmi oxidovat kyslíkem než siřičitan sodný a tyto schopnosti se zvyšují v přítomnosti siřičitanu sodného. Výsledkem toho je mnohem silnější vyčerpání vyvíjecí látky⁸ atd.

Všechny tyto poznatky jsou moc důležité pro vyvíjení vlastního fotochemického receptáře a kontrolu různých vlastností vývojky, pro zjednodušené pochopení procesu vyvolávání je zde však nerozebíráme detailněji.

⁸ Například kyselina askorbová je velice účinnou vyvíjecí látkou a také je větším oxidantem než siřičitan sodný. Přítomnost obou v roztoku vede to k tomu, že kyselina askorbová mnohem rychleji oxiduje kyslíkem než bez siřičitanu sodného.

Příprava vývojky

Základem vývojky je ve většině případu voda, která je nejenom základem pro život, ale také základní součástí procesu vyvolávání. Existují i tzv. „suché“ vývojky na bezvodném základu v podobě prášku nebo krému. Pro zkoumání vyvolávacích schopností různých sloučenin je však voda neoptimálnější sloučeninou.

Funkcí vody ve vývojce je hned několik. Za první voda nabobtná želatinu, v níž se nacházejí halogenidy stříbra, čímž želatinu otevírá a umožňuje přístup aktivních látek vývojky k halogenidu. Za druhé je voda optimálním rozpouštědlem látek vývojky a produktů vyvolávání, nerozpouští však redukované stříbro, které po vyvolávání zůstává ve fotografické emulzi. Proto je při hledání vhodné vyvíjecí látky třeba počítat s její schopností rozpouštět se ve vodě. Za třetí voda funguje jako nosič aktivních látek rozpuštěných ve vývojce k molekulám halogenidu stříbrného v nabobtnalé emulzi a odvádí produkty reakce z emulze ven.

Ideálním rozpouštědlem je samozřejmě destilovaná voda, neboť neobsahuje žádné jiné rozpuštěné sloučeniny mající vliv na průběh reakce. Při výzkumu vývojek v laboratořích se používá právě destilovaná voda, pro fotografické účely ale často postačí obyčejná převařená a přefiltrovaná voda z vodovodu.

Postup přípravy vývojky je vždy stejný. Nejdříve se rozpustí vyvíjecí látka ve vodě, ve které může být přítomno malé množství siřičitanu sodného. Jak už bylo zmíněno, stačí množství v rozmezí od 0.14 do 0.5g siřičitanu sodného na litr roztoku, aby siřičitan navázal kyslík přítomný ve vodě. Pak se do vody přidá větší množství siřičitanu sodného, které má chránit vývojku před oxidací vzdušným kyslíkem, následným přidáním zásady se totiž celý připravený roztok stane aktivním oxidantem. Zásada se tedy přidává až poté a tím se získá pH nutné pro účely vývojky

Pro zkoumání schopnosti vyvíjecí látky vyvolávat film - jinak řečeno zkoumání

Redoxpotenciálu vyvíjecí látky - stačí připravit vývojku obsahující pouze vyvíjecí látku a středně alkalickou zásadu. Středně alkalická zásada, která je nejrozšířenější a je běžně dostupná v obchodech je uhličitan sodný.

Uhličitan sodný se vyskytuje například v podobě tzv. prací sody, což jsou krystaly dekahydrátu uhličitanu sodného. V tomto případě musíme počítat s tím, že množství uhličitanu sodného v dekahydrátu sodném, je mnohem menší. Když tedy používáme prací sodu, vždy je třeba přidat 2.7krát více než je uvedené množství uhličitanu sodného podle předpisu.

Druhým zdrojem uhličitanu sodného je jedlá soda neboli soda bicarbona. Zahřátím jedlé sody během 10-15 min proměníme sodu bicarbonu na uhličitan sodný. Tato reakce proměny je velice aktivní, při dosažení teploty, při níž začne probíhat reakce, začnout v prášku jedlé sody vznikat malé gejzíry nebo vulkány. Je proto lepší nechat reakci probíhat pod pokličkou a jen občas kontrolovat, zda se mikroerupce zastavily. To je znakem ukončení reakce a převedení jedlé sody na uhličitan sodný. Během reakce se také redukuje množství látky, je tudíž důležité počítat s tím, že pro získání určitého množství uhličitanu sodného je nutné nechat zreagovat 1.6krát více jedlé sody.

Zdrojem vyvíjecí látky může být příroda, potraviny nebo farmaceutické produkty. Důležitým postupem při hledání vyvíjecí látky v okolí je zjistit chemické složení potraviny, rostliny, léků atd. A během toho zjistit, jestli náhodou obsahuje nějakou sloučeninu, která má vlastnosti vyvíjecí látky (jestli má Redoxpotenciál), což znamená, že odpovídá Kendall-Pelzovu zákonu. Občas se stačí podívat na strukturu molekuly v encyklopedii. Druhý krok spočívá ve zjištění, jaké množství této sloučeniny obsahuje zkoumaný produkt. Důležité je, aby případná koncentrace vyvíjecí látky ve zkoumaném produktu byla dost velká. Třetím zásadním krokem je zjistit v popisu rozpustnost zkoumané látky ve vodě, případně v lihu a také zda se zkoumaná látka rozkládá při bodu varu vody.

Vzhledem k tomu, že některé sloučeniny rostlinného původu se často opakují u

různých druhů, je při nalezení účinné látky v rostlině velmi důležité prozkoumat, zda náhodou jiný druh neobsahuje větší množství účinné sloučeniny. Například kyselina kávová se objevuje v mnohem větší koncentraci v mátě, mateřídoušce nebo tymiánu než v kávě samotné.

Při extrahování vyvíjecí látky postupujeme následujícím způsobem: v případě, že je sloučenina rozpustná ve vodě a odolná tepelnému zpracování do 103°C získáme z ní roztok horkým výluhem nebo několikaminutovým převařením. Je-li zkoumaná sloučenina ve vodě rozpustná ale náchylná na degradaci teplotou, extrahujeme ji z rostliny studeným výluhem. Studený výluh občas může trvat od 20 hodin do týdne, záleží na rozpustnosti sloučeniny ve vodě.

V případě, že je zkoumaná látka málo rozpustná ve vodě, jako rozpouštědlo použijeme líh. Vzhledem k hořlavosti lihu louhování také probíhá studeným způsobem. Lze také oba postupy kombinovat a to provádět studený výluh ve směsi lihu a vody. Pro lihové extrahování je možné používat levný alkohol, je však důležité dbát na to, aby nebyl ochucený ani neobsahoval barviva a aroma.

V případě získané sloučeniny lihovou extrakcí je nutné zředit získaný extrakt vodou pro následující přípravu vývojky. Proces vyvolávání nemůže probíhat v čistě lihovém roztoku, neboť většina zásad se špatně rozpoští v lihu a ten navíc nemá schopnost nabobtnat želatinovou vrstvou.

Jak už víme, aby roztok vyvíjecí látky začal vyvolávat, je nutné, aby vývojka byla zásaditá. V případě vyvíjecích látek s malým redoxpotenciálem je důležité pomocí střední alkalické zásady získat pH roztoku kolem 9-10. Pro účely zkoumání vyvíjecích látek se může hodit obyčejný bazénový pH metr, který je cenově dostupný a zároveň má dostatečnou rozlišení škály. Když není možnost změřit pH roztoku, většinou postačí 40-70g⁹ uhličitanu sodného případně 100-200g prací sody (dekahydrátu uhličitanu sodného) na litr roztoku vývojky, aby začala probíhat reakce vyvolávání.

9 Barchet, Hans-Martin Chemie photographischer Prozesse, Akademie-Verlag, Berlin, 1965 s.120

Rychlost vyvolávání a Superaditivita

Na rychlost vyvolávacího procesu vedle samotného složení vývojky má vliv více faktorů jako například citlivost filmu a typ filmové emulze, teplota vyvolávání, rychlost pohybu vývojky atd. Proto se doba vyvolávání v případě proměny jednoho z faktorů může lišit.

Pro zjištění doby vyvolávání u namíchané vývojky postupujeme následujícím způsobem. Veškeré počáteční pokusy provádíme při teplotě 20°C za stejnoměrného pohybu filmu. Nejdříve musíme zjistit aktivitu vývojky a jestli je teoretický předpoklad o vyvíjecí látce správný. Proto do malého množství připraveného roztoku vývojky ponoříme osvětlený proužek filmu a počítáme čas, během něhož dojde k viditelnému zčernání filmu, které svědčí o účinnosti připraveného roztoku. Tuto operaci můžeme provádět za slabého osvětlení, abychom mohli dobře kontrolovat výsledek.

Změřený výsledný čas, po němž film zčerná, znásobíme 7 a tak získáme orientační dobu vyvolávání t_n . Pro upřesnění výsledku uděláme další zkoušku vyvolávání, kdy vyvoláme již správně naexponovaný film při různých časech. Naexponujeme film v kameře podle uvedené citlivosti tak, aby obsahoval celý rozsah jasů a stínu. Vyfotíme nebo natočíme šedou testovací tabulku nebo přímo vyfotíme obraz. Nejlépe uděláme více snímků, aby celková délka filmového pásu tvořila kolem 15cm. Proužek filmu před vyvoláním nastříhneme ve tmě na tři díly tak, aby se od sebe jednotlivé kousky zcela neoddělily. Pak vyvoláme ve tmě.

Po čase, který odpovídá 60% orientační doby vyvolávání, oddělíme první dílek filmu, po čase rovném orientační době vyvolávání druhý a po 150% orientační doby vyvolávání třetí. Všechny části se okamžitě, jak byly vyňaty z vývojky, vloží do ustalovače a po ustálení se porovnájí, zda jsou dobře provolané a zároveň jestli nejsou moc zčernané tmavé části obrazu. Nejlepší vyvolávací dobu je pak třeba interpolovat na základě

zkušebních dob.

$$t_1 = 0.6 \cdot t_n$$

$$t_2 = t_n$$

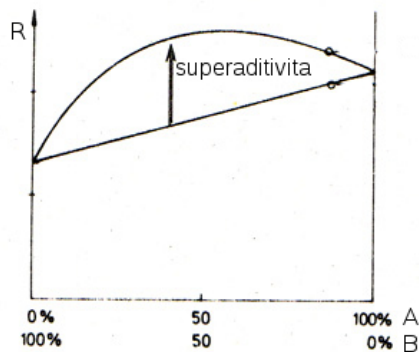
$$t_3 = 1.5 \cdot t_n$$

t₁, t₂, t₃ jsou pokusné doby vyvolávání, tj. sedminásobek doby prvního zčernání filmu

Při zkoumání vyvíjecích látek může dojít k tomu, že reakce vyvolávání probíhá moc pomalu a celkový čas vyvolávání občas přesahuje 30 min. To souvisí s málo aktivní vyvíjecí látkou se slabým Redoxpotenciálem. Přidáním další vyvíjecí látky k vývojce je možné dosáhnout zkrácení doby vyvolávání a zvětšení efektivity vývojky. V případě vývojky bez konzervantů může u dlouhých časů volání (i více než 30-40 min) dojít k degradaci vývojky. Často dochází k degradaci samotné vyvíjecí látky, po níž je vývojka již výrazně méně účinná nebo neúčinkuje vůbec.

Nejrozšířenější látkou, která se přidává do vývojek rostlinného původu, je kyselina askorbová neboli Vitamín C, která v množství 6 až 15 g na litr vývojky může dost výrazně zkrátit celkovou dobu vyvolávání. V některých případech je možné přidáním kyseliny askorbové dosáhnout méně než poloviční doby vyvolávání než s jednou vyvíjecí látkou.

Vývojky na bázi dvou vyvíjecích látek jsou také běžné mezi komerčními výrobky (například celá řada metol-hydrochinonových nebo fenidon-hydrochinonových vývojek). Zvýšení efektivity u takových vývojek souvisí s jevem superaditivity, kdy má každá ze dvou vyvíjecích látek zvlášť určitou omezenou efektivitu a jsou schopné vyvolat film za určitý čas definovaný Redoxpotenciálem vyvíjecí látky. Když však jsou dvě takové látky spolu, jejich aktivita převyšuje vlastní samostatné Redoxpotenciály (obr.7).



Superaditivita. R - rychlost reakce, A - množství první vyvíjecí látky, B - množství druhé vyvíjecí látky

Obr.7

Jev superaditivity souvisí s tím, jakým způsobem je vyvíjecí látka definovaná podle Kendall-Pelzova zákonu. K tomuto jevu dochází v případě, že je jedna sloučenina vyvíjecí látkou Kendallova typu obsahující pouze radikály $-OH$, druhá sloučenina může být vyvíjecí látkou Kendallova i Pelzova typu. Musí však obsahovat jak radikál $-OH$, tak ostatní radikály $-NH_2$, $-NHR$ nebo $-NR_1R_2$. Nikdy nesmí dojít k absenci radikálu $-OH$ ¹⁰.

Během vyvolávání dochází k tomu, že primárně do reakce vstupuje vyvíjecí látka obsahující aminoskupinu, když přítomná vyvíjecí látka Kendallova typu obsahující pouze radikály hydroxidní skupiny regeneruje zoxidovanou primární vyvíjecí látku.

Právě vzájemná regenerace vyvíjecích látek vede k tomu, že superaditivitou se získává nejenom rychlost vyvolávání ale také zamezení rychlého vyčerpání vývojky.

Parodinal

Vedle zkoumání vyvíjecích látek rostlinného původu nebo látek obsažených v potravinářských produktech existuje ještě možnost vyvíjecí látku získat syntézou. Bádání tímto směrem předpokládá velmi detailní analýzu zkoumané látky a hluboké znalosti chemie. Proto zde jako příklad takové syntézy uvedeme přípravu vývojky typu Rodinal v domácích podmínkách syntézou paracetamolu. Vyvíjecí látkou v Rodinalu, jak již bylo zmíněno, je paminofenol, který je možné syntetizovat z acetaminofenu, účinné látky analgetik, jakou jsou například paracetamol, paralen atd.



Porovnání struktury molekul p-aminofenolu (vlevo) a acetaminofenu (vpravo)

Obr.8

Je známo, že p-aminofenol (základ Rodinalu) se běžně používá ve farmaceutickém průmyslu právě pro výrobu acetaminofenu, účinné látky paracetamolu¹¹. Je však možná i opačná reakce, redukovat acetamid zpátky na p-aminofenol v silně alkalickém prostředí. Proto je pro syntézu p-aminofenolu nutné použít silnou alkálii jako například hydroxid sodný.

Krystaly hydroxidu sodného se běžně používají pro čištění ucpané kanalizace, takže je tato látka běžně k sehnání v drogerii. Hydroxid sodný je silnou alkálií, při styku s pokožkou může způsobit spáleninu. Proto je při manipulaci s ním nutné dbát bezpečnosti a používat gumové rukavice. Dalším důvodem používání rukavic je, že ve velkém množství je paracetamol velmi toxický a může způsobit poruchu funkce jater. Více

¹¹ Viz Ellis, Frank Paracetamol: a curriculum resource. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2002 ISBN 0-85404-375-6. s.12

informací o toxicitě paracetamolu je možné získat v příbalovém letáku od léku.

Pro přípravu vývojky budeme potřebovat:

15g acetaminofenu (30 tablet paracetamolu, Panadolu nebo Paralenu 500)

250 ml vody

50g siřičitanu sodného

20g hydroxidu sodného

Nejrozšířenějším zdrojem acetaminofenu je paracetamol v kapslích. V tomto případě opatrně otevřeme kapsli a vysypeme obsažený prášek do horké vody. Acetaminofen je málo rozpustný ve vodě, proto potřebujeme vodu zahřát. Rozpustíme veškerý prášek a necháme vodu vychladnout na pokojovou teplotu. Pak do přidáme roztoku siřičitan sodný, čímž zabraníme oxidaci p-aminofenolu vznikajícího v následujícím kroku. Pomalu přidáváme k roztoku hydroxid sodný a za míchání rozpouštíme. Reakce rozpouštění hydroxidu sodného ve vodě je velmi aktivní a probíhá za vyloučení velkého množství tepla. Když je roztok připravený, přelijeme obsah do tmavé láhve, těsně uzavřeme a necháme ve tmě 3 až 7 dnů. Důležité je, aby v lahvi nezůstal vzduch, který by mohl zoxidovat p-aminofenol a vývojku znehodnotit.

Syntéza p-aminofenolu z paracetamolu probíhá velmi pomalu. Během proměny bude roztok měnit barvu od žluté až po hnědou a narůžovělou. Méně než za týden bude připravená vývojka odpovídat Rodinalu.

V případě, že není možné sehnat paracetamol v kapslích, je nutné tablety paracetamolu nebo paralenu rozdrtit na prášek a pak rozpustit v horké vodě. Následně profiltrujeme přes několik vrstev gázy nebo obvazu, aby se vývojka zbavila kalných sraženin, kterými jsou většinou pojící látky tablet (škrob atd). Pak postupujeme stejně jako u syntézy paminofenolu.

Jiným způsobem, jak lze extrahovat acetaminofen z tablet, je rozpustit rozdrčené tablety v malém množství lihu, vzniklý roztok filtrací očistit od pojících látek a nechat roztok

ve sklenici venku na sluníčku odpařit. V žádném případě neodpařovat na ohni, líh je hořlavý a tak může shořet i acetaminofen. Po odpaření ve sklenici zůstanou narůžovělé krystaly čistého acetaminofenu, s nimiž můžeme postupovat dále jako v původním návodu na přípravu vývojky z kapslí.

Takovým způsobem získaná vývojka má trvanlivost až 3 měsíce, proto je možné určitou zásobu vývojky připravovat dopředu. Ředění a doby vyvolávání odpovídají komerčnímu Rodinalu, lze se tedy řídit návodem na Rodinal. A z tohoto důvodu se této vývojce říká Parodinal.

Fotografická kuchařka

Zde uvádíme příklady přípravy vývojek rostlinného původu. Poměry sloučenin jsou uvedené přibližně v množství dostačujícím pro vyvolání filmu při teplotě 20°C. Každý pak má možnost upravit recepturu pro své vlastní účely. Jako jednotku měření používáme lechce vrchovatou lžičku.

Vývojka z kávy

V uvedeném pořadí přidat do 1 litru vody:

Instantní kávu 7-12 lžiček

Uhličitan sodný 5-2,5 lžiček (v případě prací sody 13-7 lžiček)

Vitamin C 1-3 lžičky

doba vyvolávání 15 min při teplotě 20°C

Bramborová vývojka

Uvařit 6-7 středních brambor v 1 litru neslané vody. Brambory požit na přípravu večere. Vodu nechat vychladnout následovně přidat 7 lžiček prací sody. Doba vyvolávání 30 min při teplotě 20°C. Pro urychlení procesu je možné přidat 2 lžičky Vitaminu C výsledná doba vyvolávání 10-12 min při teplotě 20°C.

Vývojka ze škumy ojetné

Během noci vylouhovat 200-300 g škumy ojetné ve 250 ml vodno-lihového roztoku (poměr lihu k vodě 1:5). Zvlášt' ve 250ml vody rozpoustit 6-7 lžiček prací sody. Když je vylůh připravený přefiltrovat ho přes kávový filtr a smíchat oba roztoky. Doba vyvolávání 12-15 min při teplotě 20°C.

Vyvojka z kůry jehličnatého stromu.

Rozdrtit kuru od jehličnatého stromu a smíchat s vodou v poměru 1:2 a uvařit. Studený vylůh přefiltrovat přes kavový filtr a přidat 11 lžiček prací sody, 1 lžičku Vitaminu C na 1 litr vyluhu. Doba vyvolávání 8-11 min při teplotě 20°C.

Použitá a doporučená literatura

Adams, Ansel The Negative, Little, Brown and Co. 2002

Bijelkhagen, Hans I. Silver-Halide Recording Materials: for Holography and Their Processing. Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995

Ellis, Frank Paracetamol: a curriculum resource. Cambridge: Royal Society of Chemistry 2002 ISBN 0-85404-375-6.

Haist, Grant Modern Photographic Processing, John Wiley & Sons Inc 1979

Mason, L.F.A. Photographic Processing Chemistry, Focal Press, London 1975

Schlemmer, Jan, Technologie fotografie, Statní pedagogické nakladatelství 1972

Šimek, Jaroslav Fotografie v teorii a praxi, Práce 1970

Williams, Scot The Chemistry of Developers and the Development Process In The Focal Encyclopedia of Photography 4th edition, Taylor&Francis 2007