



## Sommario

Sviluppo dell'immagine fotografica .....	2
Formazione dell'immagine colorata .....	4
Copulanti.....	5
Reazioni di copulazione .....	7
Copulanti non diffondenti .....	13

## Sviluppo dell'immagine fotografica

Lo sviluppo cromogeno, per le pellicole a colori, ha un'azione iniziale del tutto analoga a quella di un normale bagno bianco e nero.

In un primo tempo, infatti, la sostanza organica riducente sviluppa l'immagine latente che si è formata nei tre strati fotosensibili in conseguenza dell'esposizione, provocando la formazione di tre immagini in bianco e nero: una nel primo strato in corrispondenza delle luci blu dell'originale, una nel secondo in corrispondenza di quelle verdi, una nel terzo in corrispondenza di quelle rosse.

Le leggi che regolano l'azione del riducente non si differenziano da quelle per la fotografia in bianco e nero. Si tratta anche qui di una reazione di ossidoriduzione tra lo sviluppatore, che si ossida cedendo elettroni, e l'Ag<sup>+</sup> dello strato sensibile, che si riduce assorbendo gli elettroni stessi.

Il rivelatore è quindi il riducente, nel senso che riduce l'argento da Ag<sup>+</sup> ad Ag metallico, mentre lo ione Ag<sup>+</sup> è l'ossidante, nel senso che ossida il rivelatore.

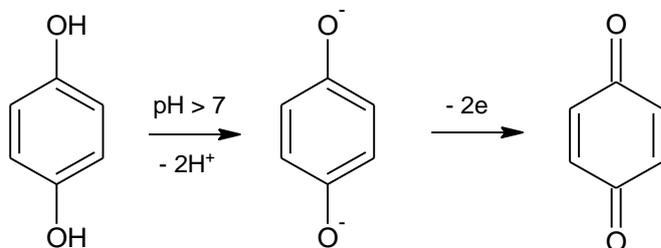
La reazione di sviluppo può essere schematizzata come la somma della semireazione di ossidazione:



e della semireazione di riduzione:



Nel caso classico dell'idrochinone si ha:



L'idrochinone si ossida a chinone cedendo due elettroni a due ioni  $\text{Ag}^+$  che si riducono ad Ag metallico.

Una reazione di ossido riduzione è quindi un passaggio di elettroni dal riducente all'ossidante, paragonabile al flusso elettronico dal polo negativo a quello positivo di un circuito elettrico. Affinché la corrente possa fluire nel circuito, è necessario che la differenza di potenziale tra i due poli sia sufficientemente elevata e che gli elettroni possano vincere le resistenze che incontrano lungo il percorso.

Lo stesso deve valere affinché sia possibile una reazione di ossidoriduzione: la differenza tra il potenziale dell'ossidante e quello del riducente deve essere tale da consentire lo scambio di elettroni tra l'uno e l'altro.

Nel caso della reazione di sviluppo il potenziale dell'ossidante, cioè dell' $\text{Ag}^+$ , non è influenzabile, poiché dipende dalla concentrazione degli ioni  $\text{Ag}^+$  stessi che si trovano nello strato sensibile secondo la seguente relazione:

$$E_{\text{Ag}} = E_{0\text{Ag}} + (RT / nF) \cdot \text{Log} [\text{Ag}^+]$$

dove:  $E_{0\text{Ag}}$  = potenziale standard (costante per una data sostanza),  
R = costante dei gas perfetti,  
n = numero di elettroni scambiati,  
F = Faraday.

Il potenziale del riducente, cioè  $E_{\text{Rid}}$ , dipende dalla concentrazione del rivelatore e dal pH della soluzione, oltre che dalla concentrazione della forma ossidata del rivelatore stesso, secondo la seguente relazione:

$$E_{\text{rivelatore}} = E_{0\text{rivelatore}} + (RT / nF) \cdot \text{Log}([\text{Ox}]/[\text{Rid}]) + (RT / nF) \cdot \text{Log}[\text{H}^+]$$

Evidentemente la reazione di riduzione dell' $\text{Ag}^+$  avverrà tanto più facilmente quanto più il salto di potenziale tra riducente e ossidante (nell'esempio, tra idrochinone e  $\text{Ag}^+$ ), cioè la differenza:

$$\Delta E = E_{\text{Ag}} - E_{\text{rivelatore}} \geq 0,12 \text{ V}$$

sarà grande, cioè tanto più  $E_{\text{rivelatore}}$  sarà basso.

Per abbassare  $E_{\text{rivelatore}}$ , in base alla relazione prima scritta, bisognerà abbassare la concentrazione della forma ossidata del rivelatore [Ox], abbassare la concentrazione degli ioni idrogeno nel bagno [ $\text{H}^+$ ] ed usare una concentrazione della sostanza riducente [Rid] abbastanza elevata.



La forma ossidata, **chinondimmina (N-etil-N-(4-imminocicloesa-2,5-dien-1-ilidene)etanamminio)**, presenta due strutture in risonanza tra loro: la forma I e la forma II, dove risulta positivo ora l'uno ora l'altro dei due atomi di azoto.

Come risulta dalla reazione, la dietilparafenilendiammina si trasforma nella sua forma ossidata, la chinondimmina, cedendo 2 elettroni a 2 ioni  $\text{Ag}^+$  che si riducono ad argento metallico, dando origine appunto all'immagine in bianco e nero.

Nello stesso punto dove si forma, la **chinondimmina con struttura II** reagisce con particolari sostanze, i **copulanti**, presenti in ognuno dei tre strati sensibili, dando origine a un composto colorato che precipita accanto all'argento dell'immagine in bianco e nero. Nelle pellicole e nelle carte fotografiche a colori, si introduce in ciascuno strato un tipo di copulante in grado di dare un'immagine di colore complementare a quello della sensibilità cromatica dei cristalli di  $\text{AgX}$  presenti.

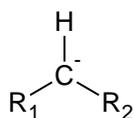
In conseguenza dello sviluppo, si formano così due immagini: l'una colorata e l'altra in bianco e nero.

Successivamente, poiché l'immagine in b/n non è più necessaria ed oscura quella a colori impedendone la visione, si deve eliminare l'argento metallico riossidandolo con un bagno di sbianca e solubilizzandolo, insieme con quello dei cristalli non esposti, in un bagno di fissaggio.

## Copulanti

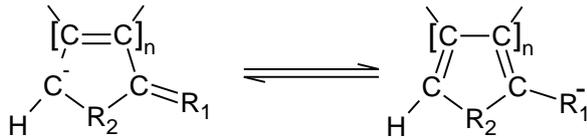
---

I copulanti sono sostanze che possono essere così schematizzate:



dove:  $\text{R}_1$  = atomo o gruppo capace di catturare elettroni (O, N, ecc.),  
 $\text{R}_2$  = gruppo insaturo, eventualmente legato allo stesso C di  $\text{R}_1$ .

Tutti i copulanti usati contengono un sistema in risonanza del tipo seguente:

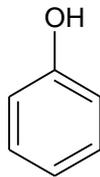


Poiché le caratteristiche del colore dipendono essenzialmente dal tipo di copulante usato, si deve procedere a una scelta molto attenta di quest'ultimo.

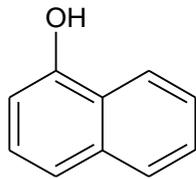
I copulanti sono classificabili in due categorie fondamentali:

### Fenolici

Si utilizzano molecole derivate dal fenolo:



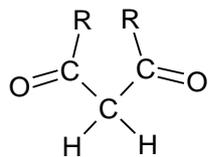
e dall' $\alpha$ -naftolo (naftalen-1-olo):



dove:  $n = 1$   
 $R_1 = \text{O}$   
 $R_2 = -(\text{CH}=\text{CH})-$

### Metilenreattivi

Si utilizzano molecole contenenti un gruppo metilenreattivo ( $>\text{CH}_2$ ):



dove:  $n = 0$   
 $R_1 = \text{O}, \text{N}$   
 $R_2 = -\text{CN}, -\text{COR}, -\text{CONHR}$

## Reazioni di copulazione

---

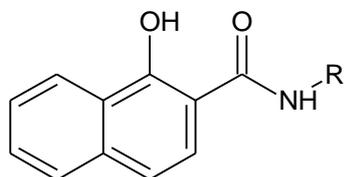
Come si può facilmente dedurre dai successivi schemi, le tre reazioni di copulazione portano alla riduzione di 2  $\text{Ag}^+$  per ogni molecola di chinondimmina. La reazione di sviluppo cromogeno dell'immagine latente risulta così più efficiente di quella per il bianco e nero, poiché si ha la **riduzione totale di 4  $\text{Ag}^+$  per ogni molecola di dietil-p-fenilendiammina** iniziale.

È bene sottolineare che il solfito di sodio è comunque presente nel bagno di sviluppo cromogeno. Infatti, anche se non deve più agire da inattivatore del rivelatore ossidato, le sue funzioni di antiossidante, stabilizzante e solvente sono ancora necessarie.

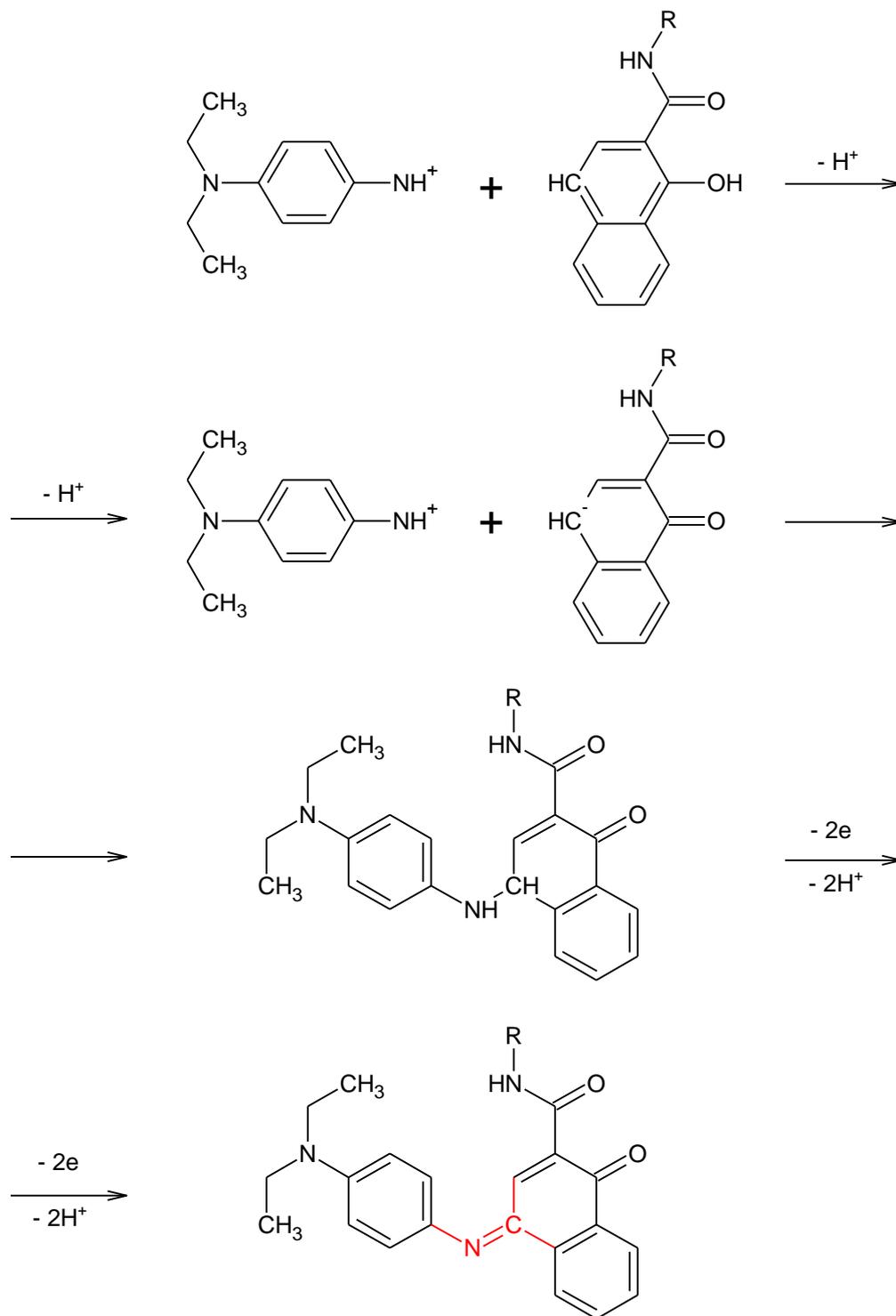
### Formazione del ciano

I copulanti utilizzati sono di tipo fenolico. L' $\alpha$ -naftolo è il principale esponente e costituisce la molecola di partenza per la preparazione delle diverse molecole della famiglia.

Tra i derivati dell' $\alpha$ -naftolo vi è l'amminide dell'acido idrossinaftolo:

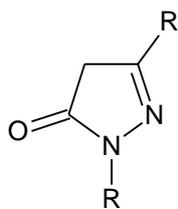


La posizione reattiva di questo tipo di copulanti è la "para" rispetto al gruppo  $-\text{OH}$ , come evidenziato dalla reazione seguente per la formazione dell'immagine colorata in ciano (in rosso è evidenziato il gruppo cromoforo azometino, che si forma in tutte e tre le reazioni di copulazione):



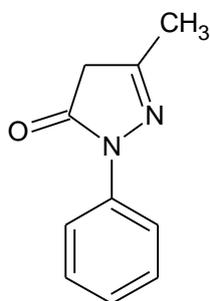
### Formazione del magenta

I copulanti utilizzati sono di tipo metilenreattivo. I composti più importanti sono quelli appartenenti al gruppo dei pirazoloni:

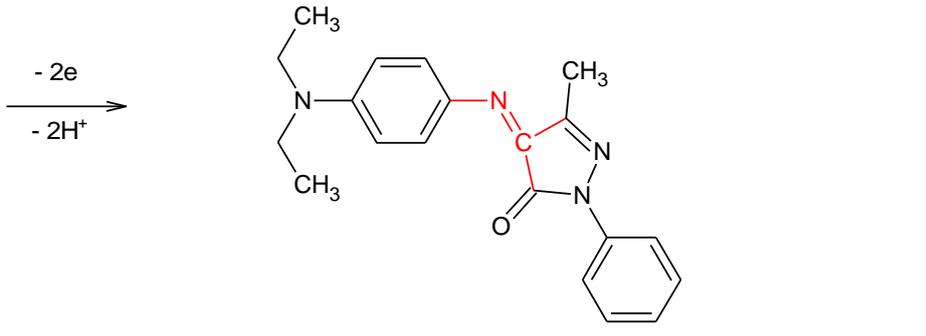
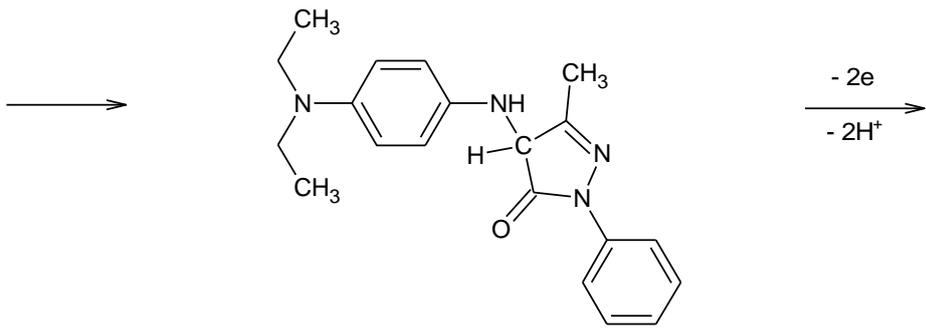
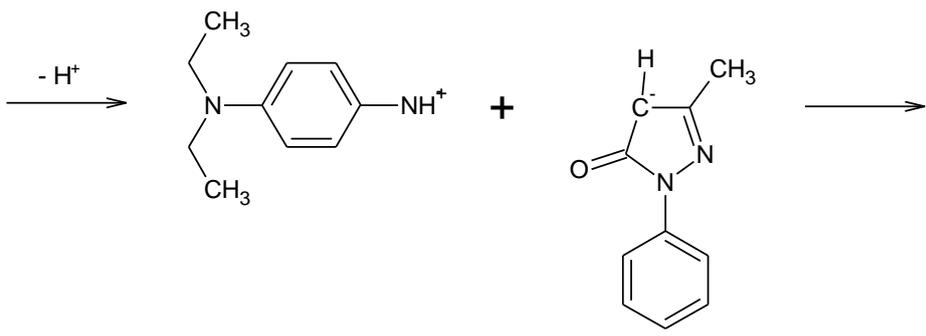
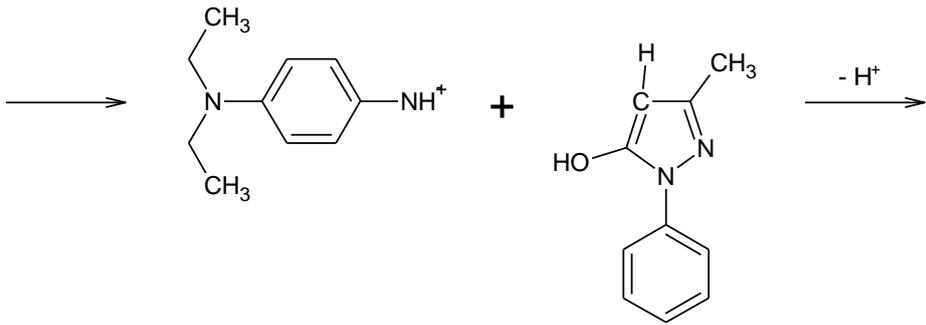
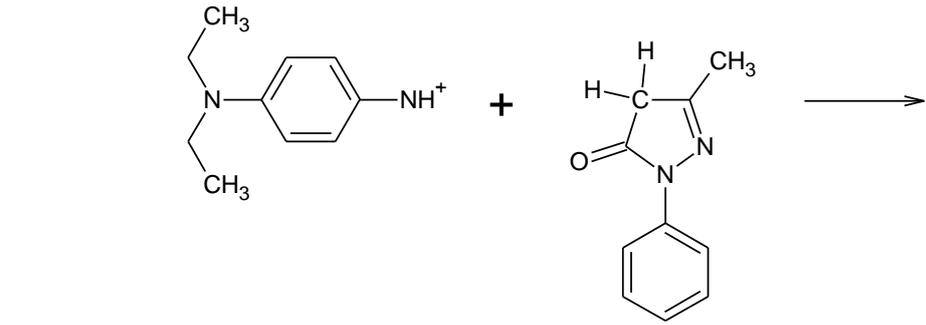


Questi hanno un assorbimento nel verde, tra 530 e 550 nm, dovuto alla negatività dell'azoto ed un assorbimento nella regione dello spettro tra 440 e 450 nm, dovuto alla negatività dell'ossigeno del gruppo  $>C=O$ .

I pirazoloni si ottengono dalla condensazione di una fenilidrazina con un derivato chetonico in soluzione acquosa. Il pirazolone più semplice è il 5-metil-2-fenil-2,4-diidro-3H-pirazol-3-one:



La posizione reattiva è la  $>CH_2$ , tra  $>C=O$  e  $\equiv C-CH_3$ , come evidenziato dalla reazione di copulazione seguente per la formazione dell'immagine colorata in magenta:

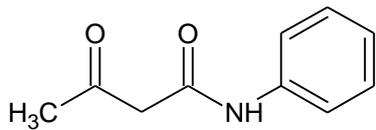




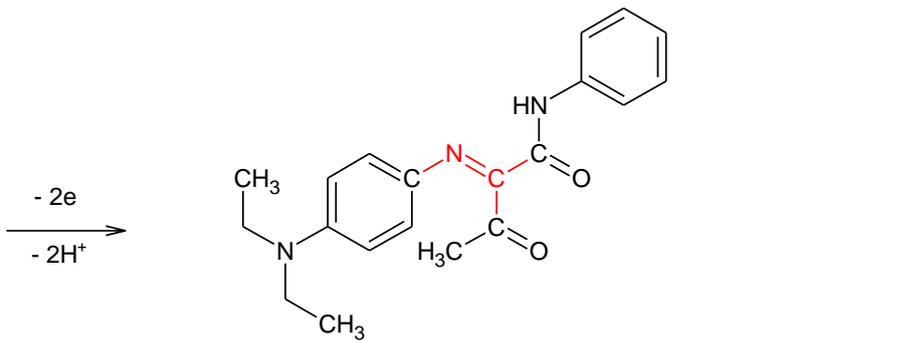
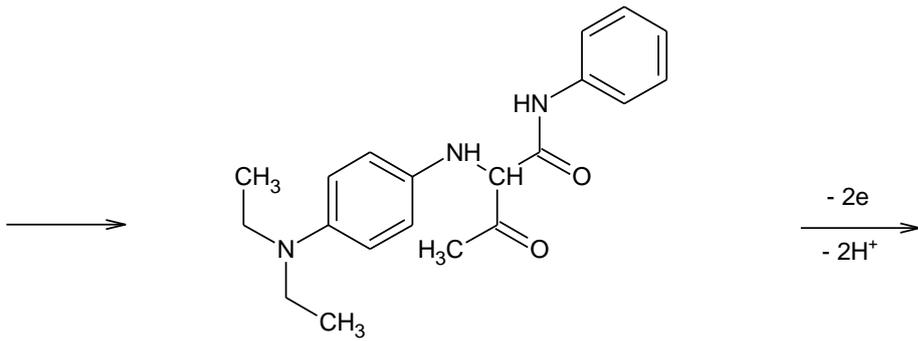
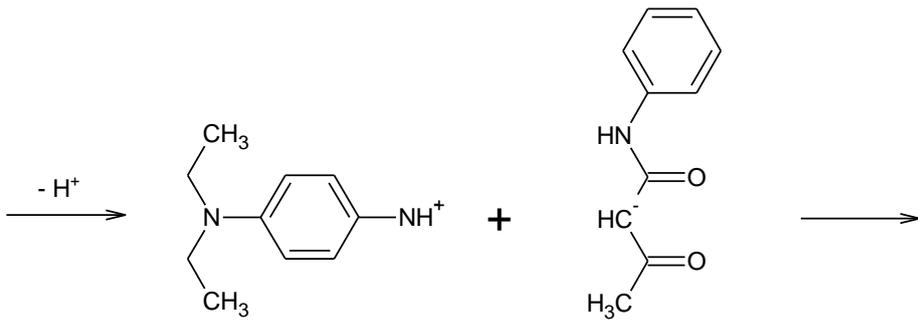
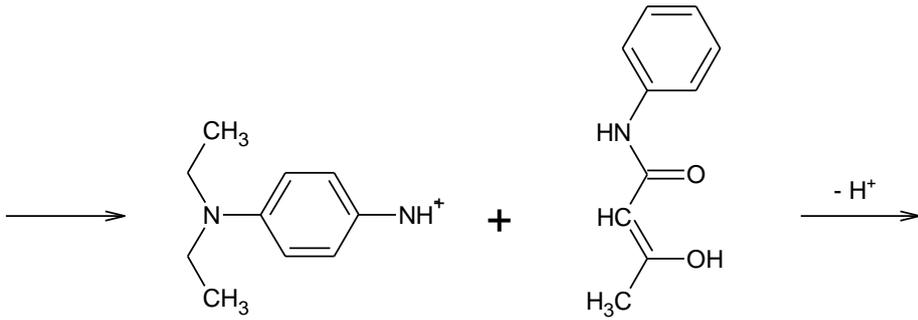
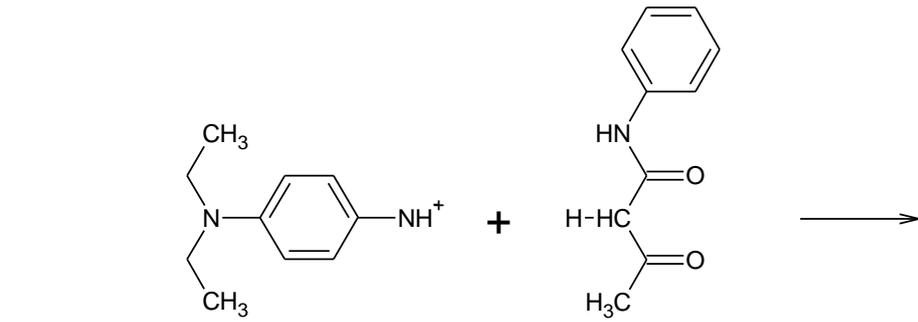
### **Formazione del giallo**

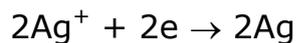
I copulanti utilizzati sono di tipo metilenreattivo. L'acetilacetone, il benzoacetone e l'acetilacetato di etile sono alcuni dei principali composti di questo gruppo.

Uno dei copulanti più utilizzati è l'acetilacetalide, ottenuta per condensazione dell'estere acetilacetico con anilina a 190 °C:



La posizione reattiva è la  $>\text{CH}_2$ , tra  $>\text{C}=\text{O}$  e  $>\text{C}=\text{O}$ , come evidenziato dalla reazione di copulazione seguente per la formazione dell'immagine colorata in giallo:





## Copulanti non diffondenti

---

I copulanti visti in precedenza non possono essere introdotti tal quali nella gelatina, poiché diffonderebbero facilmente attraverso i tre strati della pellicola a colori, trattandosi di molecole piccole e semplici.

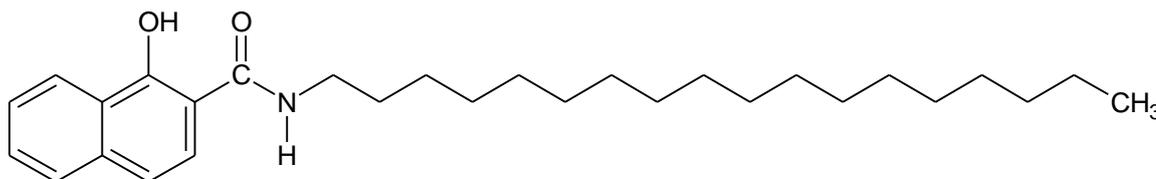
Per ovviare a questo inconveniente, si devono rendere non diffondenti i copulanti prima di introdurli nell'emulsione sensibile, in modo che formino un'immagine stabile nel loro strato di competenza.

Le vie più seguite, tra quelle messe a punto, sono le seguenti:

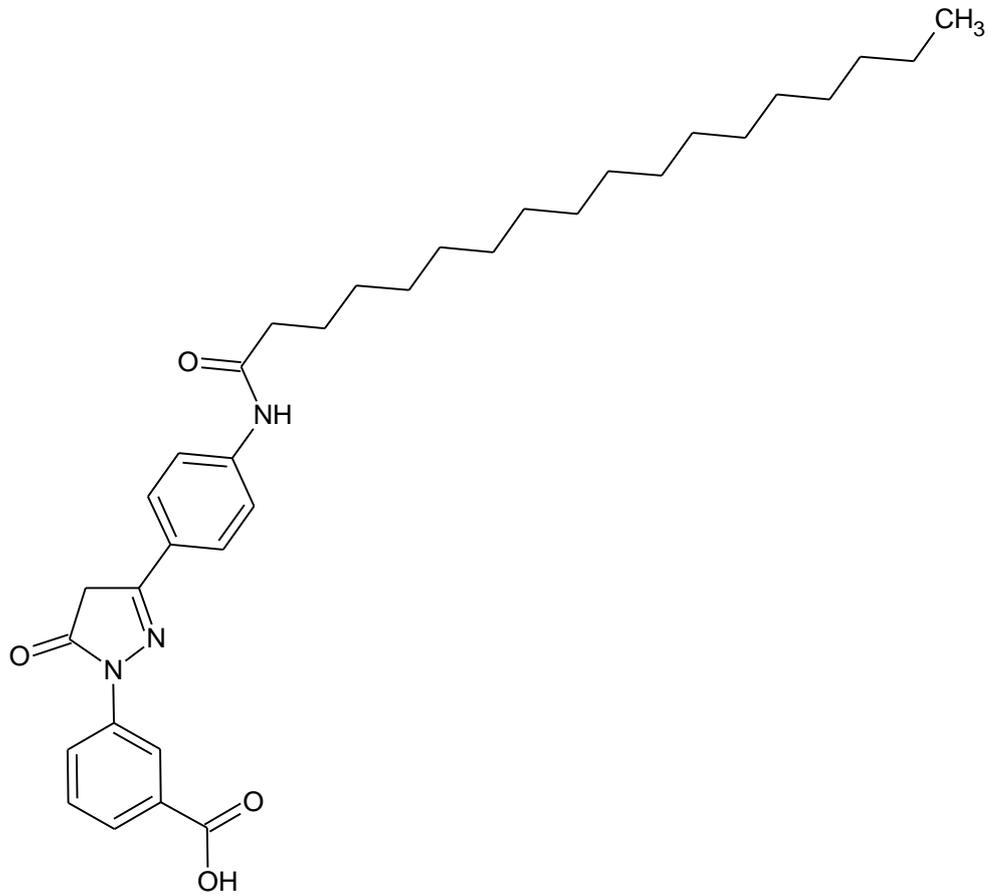
- Appesantire la molecola del copulante mediante inserimento di catene grasse (cioè formate da lunghe successioni di atomi di carbonio), in modo da ancorarla alla gelatina. Le catene grasse sono del tipo laurilico  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$  o stearico  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$  e si fissano alla molecola del copulante per mezzo di gruppi  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . Poiché questi gruppi sono spesso insolubili, occorre solubilizzarli solfonandoli (con gruppi  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) o acidificandoli (con gruppi  $-\text{COOH}$ ).
- Introdurre, nella molecola del copulante, gruppi capaci di reagire con la gelatina fissandosi ad essa. Il legame chimico che si stabilisce tra la gelatina e il copulante impedisce la diffusione di quest'ultimo.
- Provocare un insaccamento, tramite centrifugazione, delle molecole del copulante che in tal modo perdono la possibilità di diffondere. Questo è il metodo studiato e utilizzato da Kodak.

A titolo di esempio, si riportano qui di seguito le formule di tre copulanti non diffondenti.

- Copulante per il ciano,  $\alpha$ -idrossil- $\beta$ -naftolotodecilaammina:



- Copulante per il magenta, 1,3'-carbossilfenil-3-stearoilanilide-5-pirazolone:



- Copulante per il giallo, *o*-metilottodecilamino-*p*-carbossilanilide dell'acido *p*-anisilbenzoilacetico:

