

Kilka słów o czarno-białych negatywach fotograficznych i możliwościach ich identyfikacji

Informacje o autorze*: dr hab., prof. ASP w Krakowie, konserwator dzieł sztuki, kierownik Katedry Technologii i Techniki Dzieł Sztuki na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie, <http://orcid.org/0000-0003-2958-0048>

Informacje o autorze:** dr, konserwator dzieł sztuki, twórca i kierownik (2006–2019) Pracowni Konserwacji Archiwalnych Materiałów Fotograficznych na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie

Informacje o autorze*:** dr, konserwator dzieł sztuki, pracownik Pracowni Konserwacji Archiwalnych Materiałów Fotograficznych na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie, <http://orcid.org/0000-0002-4319-6061>

Information about the author*: PhD, Associate Professor at the Academy of Fine Arts in Kraków, conservator of art, Head of the Department of Technology and Techniques of Works of Art, Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art, Academy of Fine Arts in Kraków, <http://orcid.org/0000-0003-2958-0048>

Information about the author:** PhD, conservator of art, Founder and Director (2006–2019) of the Conservation of Archival Photographic Materials Studio, Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art, Academy of Fine Arts in Kraków

Information about the author*:** PhD, conservator of art, Assistant Professor at the Conservation of Archival Photographic Materials Studio, Faculty of Conservation and Restoration of Works of Art, Academy of Fine Arts in Kraków, <http://orcid.org/0000-0002-4319-6061>

Abstrakt: Przedmiotem rozważań są czarno-białe negatywy fotograficzne, których świat przechodzi obecnie do historii ze względu na zanikanie tradycyjnej fotografii halogenosrebrowej. Negatywy nie są obrazami, które odpowiadałyby odwiecznemu pragnieniu człowieka uchwycenia wizerunku takiego świata, jaki jawi się ludzkiemu oku, dlatego zazwyczaj cieszy-

ły się mniejszym zainteresowaniem u odbiorców niż obrazy pozytywowe. Proces wynalezienia fotografii byłby być może krótszy, gdyby nie ta przemożna chęć bezpośredniego wytworzenia obrazu pozytywowego. To dopiero William Henri Fox Talbot w 1841 roku zaakceptował drogę pośrednią i opatentował system uzyskiwania obrazu pozytywowego przez kopiowanie obrazu negatywowego.

A przecież to negatyw jest pierwotnym, historycznym i autentycznym zapisem rzeczywistości. Ma większą rozdzielczość i pojemność tonalną niż odbitka pozytykowa, tym samym zawiera o wiele więcej informacji. Jest nie tylko źródłem wiedzy o minionym czasie w kontekście tego, co przedstawia, ale również, w jaki sposób i za pomocą jakich metod został zarejestrowany i ucyfrowany na nim obraz, czyli stanowi autentyczne świadectwo technologii i techniki fotograficznej danej epoki.

Negatywy zazwyczaj pozostawały u osoby fotografującej, tworząc z czasem spójny zbiór, który dzisiaj lepiej niż pojedyncze odbitki odsłania warsztat i osobowość autora. Zachęcamy zatem do tego, by pochylić się nad zbiorami negatywów zachowanymi jeszcze w archiwach rodzinnych bądź archiwach zakładów fotograficznych i zapewnić im przetrwanie. Podstawowym krokiem na tej drodze jest uświadomienie sobie, że negatywy to przede wszystkim obiekty materialne o określonej budowie, którą należy rozpoznać w celu ustalenia optymalnych warunków przechowywania i dobrania właściwych metod konserwacji.

W trzech rozdziałach artykułu przypomniano historię czarno-białych negatywów na różnych podłożach: papierowym, szklanym oraz z tworzyw sztucznych, i przy dwóch ostatnich grupach podano podstawowe informacje na temat popularnych, prostych sposobów ich identyfikacji. Rozdział czwarty to głos w dyskusji o tym, jak być może w dzisiejszych czasach w muzeach powinno przebiegać identyfikowanie techniki tych najbardziej powszechnych negatywów, tj. na podłożu sztywnym – szklanym, oraz rodzaju tworzywa w przypadku negatywów na podłożach giętkich. Uważamy, że skoro nastąpił tak duży skok technologiczny w dziedzinie fotografii, to taki postęp również powinien zaistnieć przy identyfikowaniu negatywów. Zachęcamy do sięgnięcia po nowoczesne narzędzia chemii analitycznej w celu weryfikowania ocen, które dotąd opieraliśmy zazwyczaj na intuicyjnych przesłankach.

A Few Words on Black-and-White Photographic Negatives and the Possibilities of Their Identification

Abstract: The subject of the present deliberations are black-and-white photographic negatives – a world that is currently becoming a thing of the past due to the vanishing of traditional silver halide photography. Negatives are not the kind of pictures that would satisfy man's immemorial yearning for capturing the image of the world as it is perceived by the human eye, which explains why they were usually less popular with the audience than the positive images. Perhaps the process of inventing photography could have been shorter, had it not been for that irresistible desire to directly create a positive image. It was not until William Henry Fox Talbot who, in 1841, accepted the indirect path and took out a patent on the system of obtaining a positive image through the copying of the negative image.

But it is, in fact, the negative that constitutes the primary, historic and authentic record of reality. It has higher resolution and tonal capacity than the positive print, therefore, it contains a lot more information. It is not only a source of knowledge about bygone times in the context of what it represents, but also tells us how, and through the use of what methods the given image was registered and made legible, i.e. it bears an authentic testimony to the technology and photographic technique of a given era.

Negatives usually remained in the possession of the photographer, and over time they would make coherent collections which today reveal the technique and personality of the author better than single prints would. Therefore, we encourage anyone to take care of the collections of negatives that may still be preserved in family libraries or the archives of photographic studios and help them survive. The fundamental step on this path is to realize that negatives are, first and foremost, material objects of specific structure that needs to be identified in order to determine the optimal conditions of storage and select the appropriate conservation methods.

Three chapters of the present paper outline the history of black-and-white negatives formed on various materials: paper, glass, and plastic, and for the latter two groups basic information on the popular, simple methods of identification thereof have been provided. Chapter four presents the author's contribution to the discussion on how museums nowadays should possibly identify the techniques of the most popular negatives, i.e. those formed on solid (glass) supports, and in the case of negatives formed on oppty supports – how the identification of the kind of plastic used in them should be carried out. We believe that rapid technological progress in the field of photography ought to be reflected in the technological advancement of the identification of negatives. We encourage the use of state-of-the-art tools of analytical chemistry in order to verify the evaluations which hitherto have mostly been based on intuitive premises.

Słowa kluczowe: czarno-białe negatywy fotograficzne, historia negatywów fotograficznych, technologia negatywów

fotograficznych, identyfikacja techniki i materiałów, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, ATR-FTIR

Keywords: black-and-white photographic negatives, history of photographic negatives, technology of photographic negatives, identification of techniques and materials, infrared absorption spectroscopy, ATR-FTIR

Wprowadzenie

Przedmiotem rozważań niniejszego artykułu są czarno-białe negatywy fotograficzne, postrzeganie których, jak byśmy sobie tego życzyli, powinno zmienić się znacząco ze względu na zanikanie tradycyjnej fotografii halogenosrebrowej. Mikołaj Iliński i Ryszard Kreyser, wielce zasłużeni dla rozwoju przemysłu fotochemicznego i fotografii w Polsce, tak zdefiniowali zjawisko: „Negatyw fotograficzny to obraz, na którym wzrostowi luminancji oryginału odpowiada zwiększanie się gęstości optycznej, czyli zmniejszanie się transmisji lub (na podłożu nieprzezroczystym) zmniejszanie się współczynnika odbicia światła”¹. Nie jest to zatem obraz, który odpowiadałby odwiecznemu pragnieniu człowieka uchwycenia wizerunku świata takiego, jaki jawi się ludzkiemu oku. Negatywy fotograficzne zazwyczaj cieszyły się mniejszym zainteresowaniem u odbiorców niż obrazy pozytywowe. Proces wynalezienia fotografii byłby być może krótszy, gdyby nie ta przemożna chęć bezpośredniego wytworzenia obrazu pozytywowego. To dopiero William Henry Fox Talbot (1800–1877) w 1841 roku zaakceptował drogę pośrednią i opatentował system uzyskiwania obrazu pozytywowego przez kopiowanie obrazu negatywowego. My – beneficjanci fotografii – również byliśmy i jesteśmy zainteresowani przede wszystkim obrazami pozytywowymi, nie gromadzimy w naszych rodzinnych albumach, jeśli takowe jeszcze tworzymy, negatywów.

A przecież to negatyw jest pierwotnym, historycznym i autentycznym zapisem rzeczywistości. Ponadto ma większą rozdzielczość i pojemność tonalną niż odbitka pozytywowa, tym samym zawiera o wiele więcej informacji. Jest nie tylko źródłem wiedzy o minionym czasie w kontekście tego, co przedstawia, ale również, w jaki sposób i za pomocą jakich metod został zarejestrowany i ucytloniony na nim obraz, czyli stanowi autentyczne świadectwo technologii i techniki fotograficznej danej epoki. Warto zwrócić uwagę, że negatywy zazwyczaj pozostawały u osoby fotografującej, tworząc z czasem spójny zbiór, który dzisiaj lepiej niż pojedyncze odbitki odsłania warsztat oraz osobowość autora, jak również zmiany w postrzeganiu przez niego świata. Należy zatem pochylić się nad zbiorami negatywów zachowanymi jeszcze w archiwach rodzinnych bądź archiwach zakładów fotograficznych i zapewnić im przetrwanie. Podstawowym krokiem na tej drodze jest uświadomienie sobie, że negatywy to przede wszystkim obiekty materialne o określonej budowie, którą

¹ Iliński Mikołaj, Kreyser Ryszard: *Podstawy fotografii*. Warszawa 1981, s. 108.

należy rozpoznać w celu ustalenia optymalnych warunków przechowywania i dobrania właściwych metod konserwacji. Najważniejszą wciąż kwestią pozostaje wydzielenie z kolekcji obiektów zawierających nitrocelulozę.

W trzech rozdziałach artykułu przypominamy historię czarno-białych negatywów na różnych podłożach: papierowym, szklanym oraz z tworzyw sztucznych, i przy dwóch ostatnich grupach podajemy podstawowe informacje na temat popularnych, prostych sposobów ich identyfikacji. Rozdział czwarty to nasz głos w dyskusji o tym, jak być może w dzisiejszych czasach w muzeach powinno przebiegać identyfikowanie techniki tych najbardziej powszechnych negatywów, tj. na podłożu sztywnym – szklanym, oraz rodzaju tworzywa w przypadku negatywów na podłożach giętkich. Uważamy, że skoro nastąpił tak duży skok technologiczny w samej dziedzinie fotografii, to taki postęp również powinien zaistnieć przy identyfikacji negatywów. Dlaczego nie mielibyśmy sięgać po nowoczesne narzędzia chemii analitycznej w celu weryfikowania ocen, które dotąd opieramy zazwyczaj na intuicyjnych przesłankach?

Negatywy na podłożu papierowym

To Williamowi Henriemu Foxowi Talbotowi zawdzięczamy pierwszy użyteczny system negatywowo-pozytywowy i wykorzystanie papieru jako podłoża obrazu fotograficznego. Najstarszy zachowany negatyw na podłożu papierowym pochodzi prawdopodobnie z 1835 roku i ukazuje okno w wykuszu mieszkania Talbota zlokalizowanego w galerii południowej opactwa Lacock².

System opatentowany w 1841 roku i nazwany przez Talbota kalotypią³ był tańszy i mniej czasochłonny od dagerotypii, otwierał możliwość powielania licznych odbitek z jednego negatywu. Przechowywanie i transport negatywów nie były kłopotliwe ze względu na lekkość negatywów, możliwość rolowania i odporność na zarysowanie. Wadą procesu była niska zdolność rozdzielcza i słaba ostrość negatywów, co później przekładało się na wygląd odbitek. Charakteryzowało je specyficzne rozmycie, wynikające z włóknistej i niejednorodnej struktury papieru.

Przygotowanie papieru przez Talbota obejmowało jodowanie i uczulanie. Światłoczuły jodek srebra był wytrącany na papierze przez powleczenie roztworem azotanu srebra, a w na-

stępnym kroku zanurzenie papieru w roztworze jodku potasu. Przed ekspozycją papier należało sposobem pędzlowania pokryć roztworem azotanu srebra z dodatkiem kwasu octowego i galusowego. Do przekształcenia obrazu utajonego w widoczny wykorzystywał Talbot roztwór z tych samych składników, jak przy uczulaniu, korygując według potrzeb ich proporcje. Utrwalanie zakładało użycie roztworu tiosiarczanu sodu, a po nim następowało gruntowne płukanie⁴. Wyszuszony negatyw można było zawoskować, często stosowano miejscowe woskowanie, korygując w ten sposób kontrast na odbitkach⁵.

Przez lata wypracowano kilka wariantów przygotowywania negatywu na papierze⁶. Lee Ann Daffner wyodrębniła trzy podstawowe: 1) kalotypię i proces na zwykłym papierze, 2) proces na mokrym papierze zaproponowany przez Louisa Blanquarta-Evrarda, 3) proces na woskowanym papierze według Gustave'a Le Graya⁷. Ten ostatni woskował papiery jeszcze przed sensybilizacją i do roztworów uczulających wprowadzał spoiwa typu klej rybi czy kłajster ryżowy⁸.

Pełnia popularności negatywów na podłożu papierowym zaszła się z momentem wprowadzenia negatywowych materiałów kolodionowych na podłożu szklanym. Te drugie dawały zazwyczaj nieporównanie bardziej ostre odbitki, chociaż zdarzają się i takie przykłady, dla których odróżnienie odbitek sporządzonych z dobrej jakości woskowanych negatywów od odbitek sporządzonych z negatywu na podłożu szklanym jest niemożliwe.

Papier jako podłoże materiału negatywowego pojawił się ponownie, ale już w latach osiemdziesiątych XIX wieku, za sprawą firmy The Eastman Dry Plate and Film Company, która wykorzystwała go do produkcji pierwszych eksperymentalnych błon zwojowych.

Tylko nieliczne instytucje mogą pochwalić się posiadaniem w swoich zbiorach negatywów na podłożu papierowym, dlatego wspominamy ich historię, jednak sprawę identyfikacji materiałów polecamy rozważać we współpracy z przedstawicielami nauk ścisłych.

Negatywy na podłożu szklanym

Jeśli archiwista lub muzealnik bądź konserwator spotyka się w swojej pracy zawodowej z negatywami fotograficznymi na podłożu szklanym, to podstawową kwestią do rozstrzygnięcia pozostaje identyfikacja techniki wykonania

² Negatyw znajduje się w Metropolitan Museum of Art w Nowym Jorku. Zob. Talbot William Henry Fox: *The Oriel Window, South Gallery, Lacock Abbey* [fotografia] [online]. The Met [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/282004>.

³ Talbot William Henry Fox: *The Process of Talbotype (formerly called Calotype) Photogenic Drawing*, 1841.

⁴ To jeden z kilku wariantów procesu uzyskiwania negatywu na papierze zaproponowanych przez Talbota. Zob. inne: Valverde María Fernanda: *Photographic Negatives. Nature and Evaluation of Process*. Rochester 2005, pp. 5–8; Baier Wolfgang: *Quellendarstellungen zur Geschichte der Fotografie*. Halle 1964,

S. 82–92.

⁵ Daffner Lee Ann: *Examination and Investigation of 19th Century Paper Negatives: A Study of the Process, Materials, and Deterioration Characteristics*. „Topics in Photographic Preservation” 1995, Vol. 6, pp. 1–10.

⁶ Np. Sutton Thomas: *The calotype process. A hand book to photography on paper*. London 1855; Taylor Roger, Ware Mike: *Pilgrims of the Sun. The chemical evolution of the calotype 1840–1852*. „History of Photography” 2003, Vol. 27, No. 4, pp. 308–319.

⁷ Daffner Lee Ann: *Examination...*, pp. 1–10.

⁸ Le Gray Gustave: *Photographic Manipulation: The Waxed Paper Process*. London 1855.

negatywu, przy czym do wyboru pozostają najczęściej dwie: srebrowo-żelatynowa i srebrowo-kołodionowa, chociaż historia fotografii w tym zakresie jest znacznie bogatsza.

Rzadko wspomina się w literaturze o tym, że jedne z najstarszych negatywów na podłożu szklanym sporządził około 1822 roku Joseph Nicéphore Niépce (1765–1833), wykorzystując autorską technikę heliografii⁹. Nie były to jednak rejestracje rzeczywistych obrazów uzyskane za pomocą aparatu fotograficznego, jak sławny *Widok z okna w Le Gras*¹⁰, a kopie stykowe ze sztychów mających stosunkowo transparentne podłoża papierowe. Niépce nie był usatysfakcjonowany takim wynalazkiem, gdyż poszukiwał technologii, która pozwoliłaby mu na bezpośrednie uzyskiwanie obrazu pozytywowego dającego się kopiować przy wykorzystaniu technik graficznych.

Najstarszy zachowany negatyw fotograficzny na szkle pochodzi z 1839 roku, a jego autorem jest John Frederick William Herschel (1792–1871)¹¹. Okrągły negatyw prezentuje teleskop z Slough zbudowany przez ojca Johna, Williama Herschela (1738–1822), sławnego astronoma i konstruktora teleskopów¹². Budulcem obrazu jest srebro, nie wiemy jednak, jaka substancja była nośnikiem halogenków srebra.

W 1848 roku siostrzeniec Niépce'a, Claude Félix Abel Niépce de Saint Victor (1805–1870), jako nośnika substancji światłoczułej użył albuminy z białek jaj kurzych. Ze względu na słabą adhezję albuminy do podłoża szklanego tego typu negatywy nie przetrwały próby czasu i należą do rzadkości¹³.

Abel Niépce równolegle prowadził próby wykorzystania innego nośnika substancji światłoczułych – żelatyny. Obraz powstały na negatywach był wyraźny, jednak warstwa łatwo rozpuszczała się podczas obróbki chemicznej¹⁴. Minęło przeszło 20 lat do czasu, kiedy niedogodności te zostały wyeliminowane, i Richard Leach Maddox (1816–1902) ogłosił w czasopiśmie „The British Journal of Photography” wynalazek w pełni użytecznej płyty srebrowo-żelatynowej¹⁵. Jednak zanim to nastąpiło, Frederick Scott Archer (1813–1857) zainicjował w 1851 roku okres tzw. mokrego kolodionu.

W procesie mokrego kolodionu jodowany eterowo-alkoholowy roztwór nitrocelulozy wylewano na szklaną płytę,

a następnie, po częściowym wysuszeniu przez odparowanie lotnego eteru i alkoholu, płytę uczulano w roztworze azotanu srebra. W tym procesie płyta stawała się wrażliwa na światło przez wytworzenie w warstwie kolodionu kryształków halogenków srebra. Wilgotną od roztworu uczulacza płytę naświetlano w aparacie i w stanie wciąż mokrym poddawano wywoływaniu w kwaśnym roztworze kwasu pirogalusowego (pirogalol) lub siarczanu żelaza (II) (siarczan żelazawy). Następnie utrwalano ją w roztworze jednego z dwóch utrwalaczy: bardzo szybko działającego, lecz niezwykle trującego cyjanku potasu bądź tiosiarczanu sodu. Proces przygotowania płyty, a więc jej obłewu jodowanym kolodionem, uczulenia, ekspozycji i bezzwłocznej obróbki chemicznej, dawał bardzo ładne, ostro zarysowane i bogate w szczegóły obrazy, jednak konieczność przeprowadzania całego procesu w bardzo krótkim czasie była jego podstawowym ograniczeniem. Rzadko który fotograf decydował się na zdjęcia w plenerze, gdyż wiązało się to z koniecznością zabierania ze sobą całej ciemni fotograficznej. Podejmowano eksperymenty z wytwarzaniem klisz ze światłoczułą warstwą suchego kolodionu¹⁶, jednak ich czułość znacząco spadała, czyniąc je praktycznie nieużytecznymi przy fotografowaniu osób we wnętrzach.

Dopiero wynalazek płyty halogenosrebrowo-żelatynowej i rozpoczęcie przemysłowej produkcji przyczyniły się do upowszechnienia fotografii na świecie. W roku 1879 produkowały ją cztery angielskie firmy: Wratten & Wainwright, Samuel Fry, Liverpool Dry Plate Co. (Kennett plates) oraz Mawson & Swan¹⁷.

Dobrej jakości płyty szklane oblewano pozbawioną rozpuszczalnych soli i poddaną procesowi „dojrzewania” (sensybilizacji)¹⁸ emulsją fotograficzną, będącą wodno-żelatynową zawiesiną światłoczułych halogenków srebra. Z czasem podjęto również uczulanie optyczne emulsji, pojawiły się płyty ortochromatyczne – czułe na światło niebieskie i zielone, oraz ortopanchromatyczne – czułe na wszystkie barwy. Ponadto na rewersie podłoża szklanego zastosowano dodatkową barwną warstwę (zieloną dla płyt „orto” i czerwoną dla płyt „pan”), która skutecznie zapobiegała odbłaskowi refleksyjnemu na powierzchni szkła, co

⁹ Baier Wolfgang: *Quellendarstellungen...*, S. 47–48.

¹⁰ Najstarszy na świecie zachowany obraz fotograficzny. Niépce zarejestrował go na przełomie lat 1826 i 1827 na płycie cynkowej z warstwą asfaltu syryjskiego.

¹¹ Peres Michael R.: *The Focal Encyclopedia of Photography*. Oxford 2007, p. 95.

¹² Obraz dostępny online, zob. *First glass negative by John Herschel, 1839* [online]. Science & Society. Picture Library Prints [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <http://www.sspilprints.com/image/129660/herschel-john-f-w-john-frederick-william-sir-first-glass-negative-by-john-herschel-1839>.

¹³ Obraz dostępny online, zob. *Albumen Glass Negative* [online]. Preservation Self-Assessment Program (PSAP) [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://psap.library.illinois.edu/collection-id-guide/negative#glassalbumen>.

¹⁴ Baier Wolfgang: *Quellendarstellungen...*, S. 261.

¹⁵ W artykule *An Experiment with Gelatino-Bromide*, opublikowanym 8 września 1871 r.

¹⁶ Zob. *Dry Collodion Plates* [online]. Early Photography [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <http://www.earlyphotography.co.uk/site/gloss7.html>.

¹⁷ *Gelatine Dry Plate* [online]. Early Photography [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <http://www.earlyphotography.co.uk/site/gloss13.html>.

¹⁸ Sensybilizacja jest procesem podnoszenia czułości naświetleniowej emulsji fotograficznej, żargonowo nazywanym dojrzewaniem emulsji. Wyróżnia się trzy rodzaje sensybilizacji: fizyczną – polegającą na wzroście wielkości kryształów halogenków srebra, chemiczną – polegającą na chemicznym oddziaływaniu mikroskładników żelatyny (lub innych dodatków) na kryształy halogenków srebra, spektralną – poszerzającą barwoczułość emulsji fotograficznych.

znacznie podnosiło jakość reprodukcji obrazu negatywowego. Ze względu na istotnie wyższą czułość naświetleniową płyt halogenosrebrowo-żelatynowych w przeciwieństwie do kolodionowych nie wymagały długich czasów naświetlania i natychmiastowej obróbki. Jednak szklane podłoże sprawiało, że płyty fotograficzne były ciężkie i podatne na rozbicie. Przemysł fotograficzny zatem nadal poszukiwał innego podłoża.

Negatywy srebrówko-kolodionowe przygotowane w standardowy sposób różnią się diametralnie od negatywów srebrówko-żelatynowych poddanych tradycyjnej obróbce. W sprzyjającej sytuacji możliwa jest zatem trafna identyfikacja techniki wykonania negatywu na podstawie wnikliwej obserwacji warstwy obrazowej.

W negatywach kolodionowych w świetle odbitym warstwa ta zazwyczaj jest jasna – przyjęliśmy jej barwę określać jako szarobieżową. W świetle przechodzącym postrzeganie obrazu będzie zależało od barwy zastosowanego podkładu. Przy ciemnym podkładzie obraz będzie jawił się jako pozytywow, natomiast jeśli dobierzemy podkład biały, to dostrzeżemy obraz negatywow. W technice żelatynowej w świetle przechodzącym przy białym podkładzie również będzie widoczny obraz negatywow, ale ciemny podkład unieczyłni obraz, a warstwa, podobnie jak w świetle odbitym, będzie ciemna. Wyjątek stanowią słabo naświetlone negatywy, które na ciemnym podkładzie mogą mieć wygląd pozytywów.

Identyfikacji techniki nie możemy jednak opierać jedynie na ocenie barwy warstwy obrazowej¹⁹, gdyż ta mogła zostać zmieniona przez zastosowanie uzupełniającej obróbki chemicznej, obejmującej np. wzmacnianie, osłabianie bądź tonowanie. Nie jest niczym niezwykłym potwierdzenie w kolekcji obecności negatywów kolodionowych o czarnej barwie warstwy obrazowej. Ponadto wśród negatywów srebrówko-żelatynowych o podłożu nitrocelulozowym można spotkać takie, których warstwa obrazowa, w odczuciu obserwatora, ma zabarwienie od cytrynowożółtego do czerwono-brunatnego. W przypadku negatywów srebrówko-kolodionowych taka barwa obrazu spowodowania jest znacznie bardziej subtelna strukturą ziaren srebra tworzących obraz w warstwie kolodionowej, niż ma to miejsce w warstwie srebrówko-żelatynowej. W efekcie takiej budowy negatywów srebrówko-kolodionowych wizualnie obserwuje się wrażenie barwy spowodowane nie tylko zjawiskiem absorpcji i odbicia światła, ale głównie zjawiskiem spektroselektywnego rozproszenia światła zachodzącego na ziarenkach srebra. Zjawisko to dodatkowo cha-

rakteryzuje się zmianą odcienia subiektywnie odczuwanej barwy w zależności od warunków obserwacji (np. rodzaju oświetlenia, kąta padania, obserwacji itp.).

Kolejną ważną wskazówką odnośnie do techniki wykonania negatywu jest wygląd warstwy obrazowej przy krawędziach i w narożnikach. Ponieważ płyty kolodionowe przygotowywano ręcznie – wylewano kolodium na środek podłoża i przez poruszanie podłożem rozprowadzano go kolejno do każdej krawędzi, zlewając nadmiar z jednego narożnika – linia brzegowa warstwy obrazowej nie jest prosta i regularna. Ponadto warstwa obrazowa nie pokrywa podłoża w narożnikach lub występują tam różnego typu nierówności, widnieją na niej także odciski palców, przynajmniej jeden, w narożniku, za który trzymano płytę podczas oblewu. W tym miejscu obraz często również nie jest klarowny, lecz mleczny, ma barwę żółtobieżową, gdyż podtrzymywanie płyty podczas obróbki chemicznej utrudniało wymycie nienaświetlonego jodku srebra.

Inaczej wyglądają krawędzie warstwy obrazowej na negatywach srebrówko-żelatynowych, są równe i sięgają krawędzi podłoża. Suche płyty produkowano bowiem fabrycznie, wykorzystując do oblewu maszyny. Jeśli występują drobne nierówności i wystrzępienia, to powstały one zapewne podczas obróbki chemicznej lub wynikają z późniejszego przycinania płyt od strony z żelatyną. Ponadto obraz srebrówkowy bywa na brzegach takich negatywów równomiernie zadmiony bez względu na kształt występującego tam obrazu.

Pomocna w identyfikacji może być także obserwacja lustra srebrowego (ang. *silver mirroring*), które na negatywach kolodionowych występuje rzadziej i jest mniej intensywne niż na negatywach srebrówko-żelatynowych. Na tych drugich zazwyczaj przybiera całe spektrum barw i rozprzestrzenia się od krawędzi do środka obrazu, podczas gdy na negatywach kolodionowych pojawia się zazwyczaj w miejscach niepokrytych werniksem i są to najczęściej brzegi, gdyż werniks wylewano niedokładnie.

Warstwa kolodionowa sama w sobie jest niezwykle cienka (2–4 mikrony)²⁰ i podatna na zarysowania, dlatego negatywy kolodionowe musiały być i były werniksowane (lakierowane). Wynikają stąd pewne nieporozumienia przy określaniu grubości i topografii warstwy kolodionowej. Często to warstwa werniksu, a nie kolodionu, jak przyjęło się myśleć, ma znaczną i zróżnicowaną grubość. Mimo że warstwa żelatynowa jest znacznie grubsza (15–20 mikronów)²¹ i twardsza od kolodionowej, negatywy żelatynowe także bywały werniksowane i retuszowane, dlatego obecność warstwy werniksu nie może być czynnikiem decydującym przy identyfikacji. Różnica jest taka, że istnieje możliwość zmycia werniksu z warstwy żelatynowej, natomiast w przypadku negatywów kolodionowych wszelkie takie próby prowadzą do zniszczenia warstwy obrazowej.

Czynnikiem decydującym nie może być także grubość płyty szklanej zastosowanej jako podłoże, a mniemanie, że podłoża w negatywach kolodionowych są grubsze, może skutkować błędną identyfikacją²².

Nie polecamy w celu identyfikacji żadnych prób kropłowych z udziałem rozpuszczalników, gdyż ich wynik może być nierozstrzygający lub mylny ze względu na obecność

¹⁹ McCabe Constance: *Preservation of 19th-century Negatives in the National Archives*. „Journal of American Institute for Conservation” 1991, Vol. 30, No. 1, pp. 41–73.

²⁰ McCormick-Goodhart Mark: *Research on Collodion Glass Plate Negatives: Coating Thickness and FTIR Identification of Varnishes*. „Topics in Photographic Preservation” 1989, Vol. 3, pp. 135–150.

²¹ Iliński Mikołaj: *Technologia przemysłu fotochemicznego*. Warszawa 1955.

²² Aczkolwiek często występują na grubszych szklach, a krawędzie szkła dość często są przycięte nierówno.

werniksu. Dopuszczamy natomiast możliwość wycięcia przez konserwatora mikropłótki do zaawansowanych badań instrumentalnych po nacięciu warstwy obrazowej przy krawędzi negatywu.

Negatywy na podłożach giętkich z tworzyw sztucznych

W archiwach i muzeach na pewno największą grupą archiwalnych negatywów są negatywy na podłożach giętkich z tworzyw sztucznych. To ich identyfikacja i segregacja przysparza zazwyczaj największych trudności, chociaż reprezentują jedynie trzy zasadnicze grupy, różniące się rodzajem zastosowanego na podłoże materiału polimerowego²³.

Era nowych negatywów rozpoczęła się w 1889 roku, kiedy to firma The Eastman Dry Plate and Film Company wprowadziła na rynek negatywowe błony zwojowe na podłożu z nitrocelulozy, urzeczywistniając w jednym produkcie dwa pragnienia: 1. wyeliminowanie ciężkich i tłukących się podłoży szklanych oraz 2. zaoferowanie możliwości szybkiego wykonywania dużej liczby zdjęć. Zaproponowano błony w trzech formatach²⁴, nawinięte na drewniane szpule i dopasowane do uchwytów typu Eastman-Walker, które firma produkowała od 1885 roku wraz z negatywowymi materiałami fotograficznymi w formie zwojowej o nazwie Eastman's American Films²⁵. Równocześnie, w roku 1888, pojawił się w handlu aparat fotograficzny Kodak nr 1 na materiały zwojowe, tani i prosty w obsłudze, przeznaczony dla amatorów²⁶, i to on najbardziej przyczynił się do upowszechnienia foto-

grafii oraz wzrostu produkcji błony nitrocelulozowej. Nowy materiał miał również swój udział w rozwoju kinematografii, stając się z czasem jej synonimem.

George Eastman (1854–1932) nie osiągnąłby tak spektakularnego sukcesu, gdyby nie eksperymenty poprzedników próbujących ulepszyć bądź dopasować dla zastosowań fotograficznych tworzywo zaprezentowane po raz pierwszy w 1862 roku na Wystawie Przemysłowej w Londynie przez Aleksandra Parkesa (1813–1890). Nie sposób nie wspomnieć Hannibala Willistona Goodwina (1822–1900), który w 1887 roku przedstawił do opatentowania „[nitrocelulozową] błonę fotograficzną i proces jej produkcji”²⁷, czy Johna Carbutta (1832–1905), założyciela Keyston Dry Plate Works, który w 1888 roku podjął się produkcji pierwszych płyt fotograficznych na podłożu z nitrocelulozy, traktując ją jako zamiennik szkła²⁸.

W 1912 roku Eastman Kodak Company zainicjowała sprzedaż błon płaskich, nadając im takie same formaty, jakie nosiły płyty szklane produkowane w tamtym czasie²⁹, ponadto zaproponowano tzw. błony pakietowe³⁰.

Podłoża z nitrocelulozy były lekkie, płaskie i stabilne wymiarowo, jednak poważną ich wadą była łatwopalność – zbiory błon nitrowych bywały zarzewiem wielu tragicznych w skutkach pożarów, by przypomnieć ten najstraszniejszy, spowodowany zapłonem błon rentgenowskich, który wybuchł 15 maja 1929 roku w szpitalu Cleveland w stanie Ohio i pochłonął 123 ofiary. Ostatnie nitrowe błony rentgenowskie firma Kodak wypuściła na rynek w 1933 roku, jednak materiały zwojowe produkowała aż do roku 1950, a filmy kinematograficzne nawet rok dłużej³¹.

²³ W artykule zastosowano skrótową terminologię nazewnictwa trzech głównych grup materiałów polimerowych, które znalazły zastosowanie przemysłowe w produkcji materiałów fotograficznych. Grupę polimerów opartych na nitrocelulozie nazwano nitrowymi, grupę polimerów opartych na octanie celulozy nazwano octanowymi i obszerną grupę polimerów będącą różnymi estrami nazwano poliestrową.

²⁴ 3¼ × 4¼", 9 × 12 cm i 4 × 5". Za: Valverde María Fernanda: *Photographic Negatives...*, p. 20.

²⁵ Materiały fotograficzne miały budowę warstwową. Gruba warstwa światłoczułej emulsji była przyczepiona do tymczasowego papierowego podłoża za pomocą rozpuszczalnej w wodzie warstwy żelatynowej. Zob. *Eastman's American Films* [online]. Eastman Museum [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://collections.eastman.org/objects/46803/eastmans-american-films?ctx=a0582641-d718-4f81-bd8b-3d6f8d388045&idx=0>.

²⁶ Można było dzięki niemu uzyskać 100 okrągłych zdjęć o średnicy 2,5" (6,35 cm). Zob. *George Eastman Museum Buys Rare Kodak Film* [online]. Digital Imaging Reporter, 11 lipca 2016 [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.direporter.com/industry-news/eastman-museum-rare-kodak-film>.

²⁷ Patent nr US 610861A. Goodwin uzyskał go dopiero 3 września 1898 r. Zob. *Patent nr US 610861A* [online]. Google Patents [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://patents.google.com/patent/US610861>.

²⁸ Nie były to jednak *flexible negative films*, chociaż Carbutt tak je reklamował, lecz sztywne płyty, nienadające się do produkcji długich pasków przeznaczonych do uchwytów na rolki. Zob. Harding Colin: *C is for... Celluloid: The Goodwin vs. Kodak Patent Battle over Flexible Film* [online]. Science + Media Museum [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://blog.scienceandmediamuseum.org.uk/a-z-photography-collection-c-is-for-celluloid/>; i dem: *Celluloid and Photography, Part 1: Celluloid as a Substitute for Glass* [online]. Science + Media Museum [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://blog.scienceandmediamuseum.org.uk/celluloid-and-photography-part-1-celluloid-as-a-substitute-for-glass/>; *A Brief History of Photography: Part 6 – KODAK & The Birth of Film* [online]. Not Quite in Focus [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://notquiteinfocus.com/2014/04/23/a-brief-history-of-photography-part-6-kodak-the-birth-of-film/>.

²⁹ Valverde María Fernanda: *Photographic Negatives...*, p. 20.

³⁰ Były to blaszane pakiety zawierające 12 błon płaskich o cienkich podłożach, przeznaczone do specjalnych kaset z możliwością ładowania przy świetle białym.

³¹ Reilly James M.: *IPI Storage Guide for Acetate Film*. Rochester 1993; Walsh Betty: *Preservation of Negatives at the British Columbia Archives*. „Topics in Photographic Preservation” 2005, Vol. 11, pp. 97–103.

Zamiennikiem łatwopalnej nitrocelulozy został inny ester celulozy – dwuocetan. Pierwsze bezpieczne podłoża znalazły zastosowanie do produkcji filmów kina domowego w latach 1912–1913 przez takich producentów, jak Pathé Frères, Thomas A. Edison, Pathescope³². Na stronie internetowej firmy Kodak widnieje informacja, że to fabryka tej firmy zlokalizowana w Australii podjęła się po raz pierwszy produkcji filmów na bazie octanu celulozy w 1908 roku³³. Również firmie Kodak przypisuje się zapoczątkowanie produkcji fotograficznych błon płaskich na nowym podłożu, a miało się to dokonać w 1925 roku³⁴.

Lata 1925–1950 były w Ameryce okresem poszukiwań takiej postaci octanu celulozy, by podłoża z niego wytworzone miały właściwości mechaniczne i odporność na wodę podobną jak podłoża z azotanu celulozy, które starano się zastąpić³⁵. Ponadto poszukiwano taniego rozpuszczalnika dla trudno rozpuszczalnego trójocetanu. W 1927 roku wyprodukowano pierwszy mieszany ester – octanopropionian celulozy, kolejnym był octanomaślan celulozy, wprowadzony w 1936 roku. Od roku mniej więcej 1940 Kodak zaprzestał wytwarzania materiałów na podłożu z dwuocetanu na rzecz podłoży z mieszanych estrów celulozy. Octanopropionian celulozy znalazł zastosowanie przede wszystkim do wyrobu amatorskich błon zwojowych, octanomaślan celulozy w profesjonalnych i rentgenowskich błonach płaskich. Ponadto kontynuowano produkcję błon na bazie nitrocelulozy, która zapewniała znaczną twardość i stabilność wymiarów profesjonalnym, 35-milimetrowym taśmom filmowym.

Inne firmy, jak Agfa, Defender, Dupont Defender czy Hammer, wprowadziły podłoża w postaci dwuocetanu celulozy do swoich materiałów fotograficznych w połowie lat trzydziestych. Zarówno Agfa/Ansco, jak i Defender używały go niezmiennie do roku 1955, kiedy to zaproponowano nowe, poliestrowe podłoża, trwałe, dość sztywne, zachowujące równą powierzchnię i wykazujące niewielkie zmiany metryczne. Była to folia z politereftalanu etylenu o nazwie Cronar, a wprowadziła ją na rynek firma Dupont. Natomiast firma Kodak kilka lat później przedstawiła folię o nazwie Estar. Agfa/Ansco w 1957 roku zaproponowała inny rodzaj poliestru, tj. poliwęglan bisfenol-A, który jednak nie uległ upowszechnieniu.

Można wspomnieć o epizodycznym wykorzystaniu jeszcze innych rodzajów tworzyw sztucznych: polichlorku winylu (1945–1955) oraz polistyrenu.

Identyfikacja tworzywa użytego jako podłoże może opierać się na wnikliwej obserwacji negatywu, jednak takie postępowanie nie zawsze przynosi jednoznaczne rozstrzygnięcia, chociażby w sytuacji, gdy stan zachowania negatywów jest zły.

Materiały na podłożu z azotanu celulozy są dosyć cienkie, sztywne i płaskie, przy tym łamliwe. Warstwę obrazową często pokrywa na całej powierzchni gęste wysrebrzenie w kolorze niebieskim, którego jednak nie można traktować jako wskaźnika rodzaju podłoża, gdyż takie zjawisko może występować na wszystkich negatywach, w których nośnikiem obrazu jest żelatyna. Negatywy nitrowe zwykle nie posiadają warstwy przeciwskręcającej, natomiast obecna była warstwa przeciwodblaskowa.

Materiały na podłożu z octanu celulozy są zazwyczaj grubsze, bo mają grubszą warstwę nośnika, a żelatyna występuje z obu stron podłoża. Warstwa żelatynowa na odwrocie bywa barwiona i przyjmuje funkcję warstwy przeciwskręcającej. Negatywy raczej nie są płaskie, ich krawędzie unoszą się nieco i zawijają ku stronie obrazowej, nadając podłożu kształt kolebki.

Materiały poliestrowe, podobnie jak nitrowe, są niezwykle cienkie i płaskie, jednak różni je stopień przezroczystości. Pierwsze z wymienionych są w pełni przezroczyste, natomiast drugie mniej klarowne, o delikatnych odcieniach: żółtozarogowym, słomkowym, słomkowoszarym.

Zły stan zachowania negatywów może stanowić poważną przeszkodę w intuicyjnym procesie identyfikacji tworzywa za pomocą wzroku. W tej sytuacji pomocną wskazówką stanowi zapach materiału, szczególnie intensywny przy otwieraniu opakowań. Zapach octu, który rozpoznajemy bez problemu, ukierunkowuje nas na octany. Azotan celulozy także ma swój zapach – jest to zapach tlenków azotu uwalnianych z rozkładającej się nitrocelulozy.

Podobnie ma się rzecz z napisami naświetlonymi na obrzeżach błon, występującymi przede wszystkim na błonach zwojowych i filmach małoobrazkowych, rzadziej na błonach płaskich. One mogą, ale nie muszą być przydatne podczas identyfikacji. Tylko oznaczenia typu *nitrate*, *nitrate film* wnoszą jednoznaczne informacje dotyczące rodzaju podłoża. Oznaczenia typu *safety*, *safety film*, *dé sécurité*, *sicherheits* zazwyczaj kojarzymy z filmami octanowymi. Nie należy zapominać jednak, że mogą one występować również na filmach poliestrowych.

Próby identyfikacji podłoża na podstawie nazwy materiału światłoczułego mogą być zawodne nawet wtedy, gdy posiadamy obszerny rejestr obiektów, w których zidentyfikowano już rodzaj podłoża i skorelowano go z nazwą materiału światłoczułego. Przykładem mogą być filmy firmy Agfa, małoobrazkowe typu Isopan F, Isopan FF, Isopan ISS. Dla każdego z wymienionych typów filmów, w obrębie jednej prywatnej kolekcji negatywów powstałych w Polsce tuż po zakończeniu II wojny światowej, zidentyfikowaliśmy dwa rodzaje podłoża. Nazwy odnoszą się bowiem do rodzaju emulsji, a ta, jeśli cieszyła się powodzeniem, mogła nie być modyfikowana przez lata, nawet jeśli zmianie ulegał typ podłoża.

³² Matthers Glenn E., Tarkington Raife G.: Early History of Amateur Motion of Picture Film. In: *A Technological History of Motion Pictures and Television*. Ed. Raymond Fielding. London 1983, pp. 129–140.

³³ *Milestons* [online]. [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.kodak.com/US/en/corp/aboutus/heritage/milestones/default.htm>.

³⁴ Horvath David: *The acetate negative survey: Final report. A project funded by the University of Louisville and the National Museum Act* [online]. Louisville 1987, p. 6. Gawain weaver art conservation [dostęp 22 czerwca 2020]. Dostępny w internecie: https://gawainweaver.com/images/uploads/Horvath_AcetateNegativeSurvey.pdf.

³⁵ Poniższy akapit dotyczący rozwoju różnych form octanów został opracowany na podstawie: *ibidem*, pp. 6–8.

Wiele nieporozumień narosło także na temat możliwości identyfikacji podłoża błon płaskich według tzw. *notch code*. Nie należy zapominać, że tylko niektórzy wytwórcy, np. firma Kodak, przez lata wykształcili jednorodne systemy znaków graficznych w formie nacięć zawierających wskazanie dla fotografa pracującego w ciemni, jaki to typ materiału fotograficznego i która ze stron podłoża pokryta została emulsją. Wielu producentów nie tworzyło żadnych karbowanych kodów, a jedynie oznaczało stronę z warstwą światłoczułą na wszystkich swoich błonach płaskich za pomocą nacięcia o takim samym kształcie bez względu na typ zastosowanej emulsji. Identyfikacja typu podłoża na podstawie kształtu pierwszego nacięcia w kodzie jest możliwa tylko wtedy, gdy potrafimy określić czas powstania negatywu na okres pomiędzy a 1921 a 1940 rokiem i mamy pewność, że producentem błony była firma Kodak. W takiej sytuacji, jeśli pierwsze nacięcie ma kształt litery v, to mamy błonę nitrocelulozową, jeśli natomiast ma kształt litery u, jest to błona octanowa³⁶. Wiele tekstów zamieszczonych w internecie zachęca do tego, by podejmować identyfikację podłoża jedynie na podstawie oszacowania kształtu pierwszego nacięcia w kodzie³⁷. Określenie kształtu pierwszego nacięcia nie wystarcza jednak do prawidłowej identyfikacji podłoża. Nie wolno w sposób mechaniczny przenosić amerykańskich doświadczeń na grunt polski. W polskich realiach kształt wycięcia na krawędzi błony płaskiej nie może stanowić podstawy do jakiegokolwiek identyfikacji rodzaju podłoża, ponieważ fotografujący zazwyczaj pozyskiwali materiały fotograficzne z bardzo różnych źródeł. Często były to wytwórnie, które nie miały własnych, specyficznych, karbowanych kodów. Problem możemy zilustrować następującym przykładem. W archiwum fotograficznym z zakresu fotografii specjalistycznej na potrzeby konserwacji znajdującym się na Wydziale Konserwacji i Restauracji Dział Sztuki Akademii Sztuk Pięknych im. Jana Matejki w Krakowie dominują trzy rodzaje błon płaskich: 1) bez jakiegokolwiek nacięcia, mające tendencję do zwijania, nieposiadające żelatyny na rewersie, 2) z jednym półkolistym nacięciem i dziurką, zupełnie płaskie, z matową warstwą żelatyny na rewersie, 3) z jednym trójkątnym nacięciem. Wszystkie te błony mają podłoża octanowe, co potwierdzono badaniem spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (ATR-FTIR³⁸). Przypuszczamy, że błony z pierwszej grupy pochodziły ze Związku Radzieckiego, z drugiej reprezentują polską firmę

Foton, a trzecia grupa to NRD-owskie błony firmy ORWO, która swoją markę zyskała dopiero w 1964 roku, a jednak posługiwała się trójkątnym nacięciem.

Przeglądając publikacje i strony internetowe niektórych archiwów oraz instytucji gromadzących zbiory materiałów fotograficznych i filmowych, możemy również spotkać wzmianki o możliwości identyfikacji próbek materiału za pomocą trzech rodzajów prostych badań zwanych niszczącymi³⁹. Pierwsze zakłada użyciu silnie toksycznej difenylaminy, pod wpływem której próbka materiału nitrowego powinna wykazać intensywnie niebieskie zabarwienie⁴⁰. Drugie to badanie przez spalanie. Próbkę nitrocelulozy spala się bardzo szybko, a płomień ma charakterystyczne żółte zabarwienie. Trzecie badanie polega na ocenie dryfowania próbki w trichloroetylenie, kolejnej silnie toksycznej substancji. Ze względu na różną gęstość każde z trzech tworzyw będzie zachowywało się inaczej: azotan celulozy będzie miał tendencję do zatonięcia, poliestr utrzyma się w środku, a octany pozostaną przy powierzchni.

Nie polecamy tych metod. W przypadku próbek zdegradowanych wyniki mogą być niejednoznaczne. Skoro zakładamy konieczność pobrania próbek, to być może lepszym rozwiązaniem jest przeznaczenie ich do innych badań za pomocą znacznie czulszych, bardziej zaawansowanych, instrumentalnych metod, np. metody ATR-FTIR.

Jest jeszcze jedna prosta metoda, przywoływana w wielu źródłach⁴¹, dedykowana materiałom poliestrowym, i ta nie wzbudza naszych zastrzeżeń. Polega ona na obserwacji negatywu pomiędzy dwoma arkuszami liniowych filtrów polaryzacyjnych w postaci folii. Przy skrzyżowanych filtrach materiał estrowy ujawni barwy interferencyjne wynikające z dwój-
łomności, materiały nitrowe i octanowe pozostaną ciemne.

Identyfikacja materiałów negatywowych za pomocą metody spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (ATR-FTIR)

Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni to jedna z najważniejszych i najpopularniejszych metod instrumentalnych chemii analitycznej wykorzystywanych do analizy związków organicznych. Już od lat pięćdziesiątych XX wie-

³⁶ *Film Base Identification – Decision Tree for Sheet Film* [online]. National Park Service U.S. Department of the Interior [dostęp 18 listopada 2018]. Dostępny w internecie: <https://www.nps.gov/museum/coldstorage/pdf/2.3.1c2.pdf>.

³⁷ *Cellulose Nitrate Negatives* [online]. Archivesalberta [dostęp 18 listopada 2018]. Dostępny w internecie: <https://archivesalberta.wordpress.com/tag/notch-codes/>.

³⁸ Z ang. *attenuated total reflectance – Fourier transform infrared*, co oznacza fourierowską spektroskopię [absorpcyjną] w podczerwieni z techniką osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia.

³⁹ Fischer Monique: *A Short Guide to Film Base Photographic Materials: Identification, Care, and Duplication* [online]. Northeast Document Conservation Center Leaflet 5.1, 2007 [dostęp

25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/5.-photographs/5.1-a-short-guide-to-film-base-photographic-materials-identification,-care,-and-duplication>; Bennett Karen L., Johnson Jessica S.: *Identification of Film-Base Photographic Materials*. „National Park Service: Conserve O Gram” 1999, No. 14/9, pp. 1–4; Fischer Monique C., Robb Andrew: *Guidelines for Care & Identification of Film-Base Photographic Materials*. „Topics in Photographic Preservation” 1993, Vol. 5, pp. 117–122.

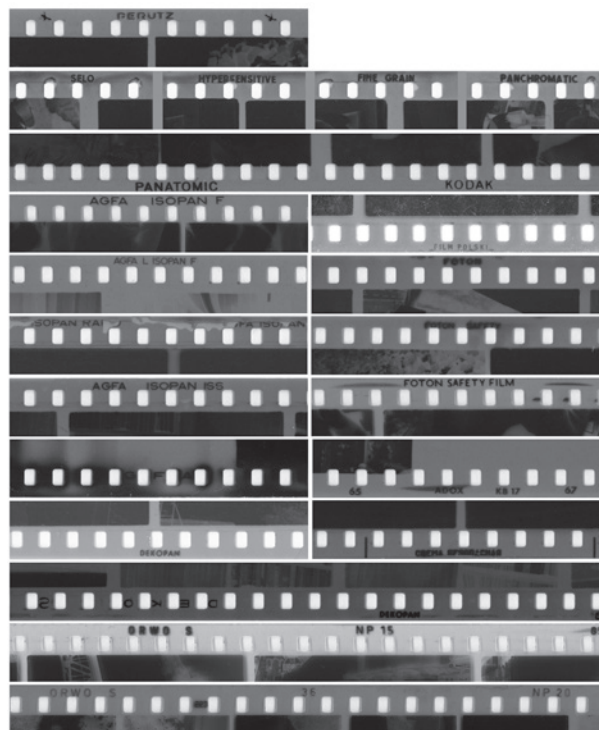
⁴⁰ Williams Scott R.: *The diphenylamine spot test for cellulose nitrate in museum objects*. „Canadian Conservation Institute Notes” 1994, Vol. 17, No. 2, pp. 1–2.

⁴¹ Zob. przyp. 39.

ku wraz z pojawieniem się w handlu pierwszych spektrometrów rejestrujących widma absorpcyjne w podczerwieni znalazła swoje miejsce w badaniach dla potrzeb konserwacji zabytków i dzieł sztuki. Początkowo stosowano ją do badania składu dobrze zdefiniowanych materiałów malarsko-konserwatorskich⁴², ale już na początku lat siedemdziesiątych XX wieku wykazano jej potencjał do identyfikacji nieznanymi składnikami organicznymi warstw malarskich⁴³. Niestety, pomimo kilku znaczących rekomendacji⁴⁴ nie znalazła do tej pory powszechnego zastosowania w badaniach konserwatorskich materiałów fotograficznych, chociaż zakres jej możliwości bezspornie jest szeroki, a wraz z rozwojem techniki osłabionego, całkowitego, wewnętrznego odbicia (ang. ATR) sam pomiar stał się łatwiejszy⁴⁵.

W przypadku negatywów fotograficznych metoda pozwala m.in.: 1) pewnie identyfikować rodzaj giętkiego podłoża⁴⁶, 2) dokonywać rozróżnienia pomiędzy żelatynowym a kolodionowym nośnikiem warstwy obrazowej w negatywach na podłożu szklanym nawet wtedy, gdy warstwę pokrywa werniks, 3) oszacowywać stopień degradacji podłoża nitrowego według tzw. indeksu degradacji⁴⁷, 4) oszacowywać zawartość plastifikatora w folii octanowej i na tej podstawie wnioskować o stanie zachowania podłoża⁴⁸.

Poniżej na wybranym przykładzie pokazujemy użyteczność metody dla tego pierwszego wykorzystania, czyli identyfikacji podłoży z tworzyw sztucznych. Dokonaliśmy identyfikacji podłoży 165 czarno-białych filmów małoobrazkowych z pewnej niewielkiej kolekcji⁴⁹. Negatywy pochodzą najprawdopodobniej z lat 1939–1978. W tym przypadku nie jest istotne, czyja to kolekcja, gdyż podobne kolekcje negatywów znajdowały się i być może znajdują do dzisiaj w wielu polskich domach. Fotografowanie w powojennej Polsce było bowiem powszechnym zajęciem. Kolekcje takie coraz częściej trafiają do różnego rodzaju muzeów. Ważny jest natomiast fakt, że 80 taśm negatywowych z przywoływanej kolekcji zostało przez fotografa



Ryc. 1. Rodzaje błon małoobrazkowych występujących w badanej kolekcji

zadatowanych, stąd możliwość oszacowania, jakie błony małoobrazkowe były w owym czasie popularne (ryc. 1). Wyniki badań zebrano w tabeli 1, a ich analiza znajduje się poniżej.

Na 165 filmów 22 ma podłoża z azotanu celulozy, a 143 z octanu celulozy⁵⁰. Nie znaleziono żadnego filmu na podłożu poliestrowym (wykres 1). Najstarsze negatywy pochodzą z 1939 roku, mają podłoża nitrowe a na obrzeżach posiadają następujące napisy: 1) PERUTZ, 2) SELOCHROME SPECIAL FINE GRAIN, 3) AGFA ISOPAN ISS. Kolejny film, chronolo-

⁴² Feller Robert L.: *Dammar and Mastic I.R. Analysis*. „Science” 1954, Vol. 120, pp. 1069–1070.

⁴³ Van't Hul-Ehrnreich E.H.: *Infrared Microspectroscopy for the Analysis of Old Painting Materials*. „Studies in Conservation” 1970, Vol. 15, pp. 175–182.

⁴⁴ Walsh Betty: *Identification of Cellulose Nitrate and Acetate Negatives by FTIR Spectroscopy*. „Topics in Photographic Preservation” 1995, Vol. 6, pp. 80–97; Perron Johanne: *The use of FTIR in the Study of Photographic Materials*. „Topics in Photographic Preservation” 1989, Vol. 3, pp. 112–122; McCormick-Goodhart Mark: *Research on Collodion Glass Plate Negatives...*, pp. 135–150.

⁴⁵ Technika ATR pozwala na badanie próbek bez żmudnego przygotowania. Próbką może mieć formę proszku, jak i niewielkiego fragmentu badanego materiału, np. może to być łuska z warstwy obrazowej bądź próbka o wymiarach 1–4 mm² wycięta z negatywu o giętkim podłożu przy krawędzi. Istnieje również możliwość pomiaru bezpośrednio na negatywie o giętkim podłożu, jednak dla uzyskania widma podłoża konieczne jest usunięcie (zdrapanie) warstw leżących na powierzchni w obszarze, do którego będzie przylegał kryształ diamentowy modułu pomiarowego ATR. Preferujemy pobieranie próbek. Możemy wtedy dokonywać kilku pomiarów: przed i po

usunięciu warstw wierzchnich, z obu stron próbki. Wydaje nam się, że niszczymy wtedy mniejszy obszar materiału negatywowego niż przy zeszkrobaniu warstw wierzchnich bezpośrednio na filmie.

⁴⁶ Knotek V., Korandová P., Kalousková R., Ďurovič M.: *Study of triacetate cinematographic films and magnetic audio track by infrared spectroscopy*. „Koroze a ochrana materiálu” 2018, vol. 62, nr 1, s. 26–32.

⁴⁷ *Ibidem*.

⁴⁸ Richardson Emma, Truffa Giachet Miriam, Schilling Michael, Learner Tom: *Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss*. „Polymer Degradation and Stability” 2014, Vol. 107, pp. 231–236.

⁴⁹ Badania wykonano przy użyciu spektrometru FT-IR Alpha firmy Bruker techniką odbiciową (przystawka ATR wyposażona w kryształ diamentowy). Zakres spektralny wynosił 4000–400 cm⁻¹, rozdzielczość 4 cm⁻¹, za każdym razem przeprowadzono 64 skany.

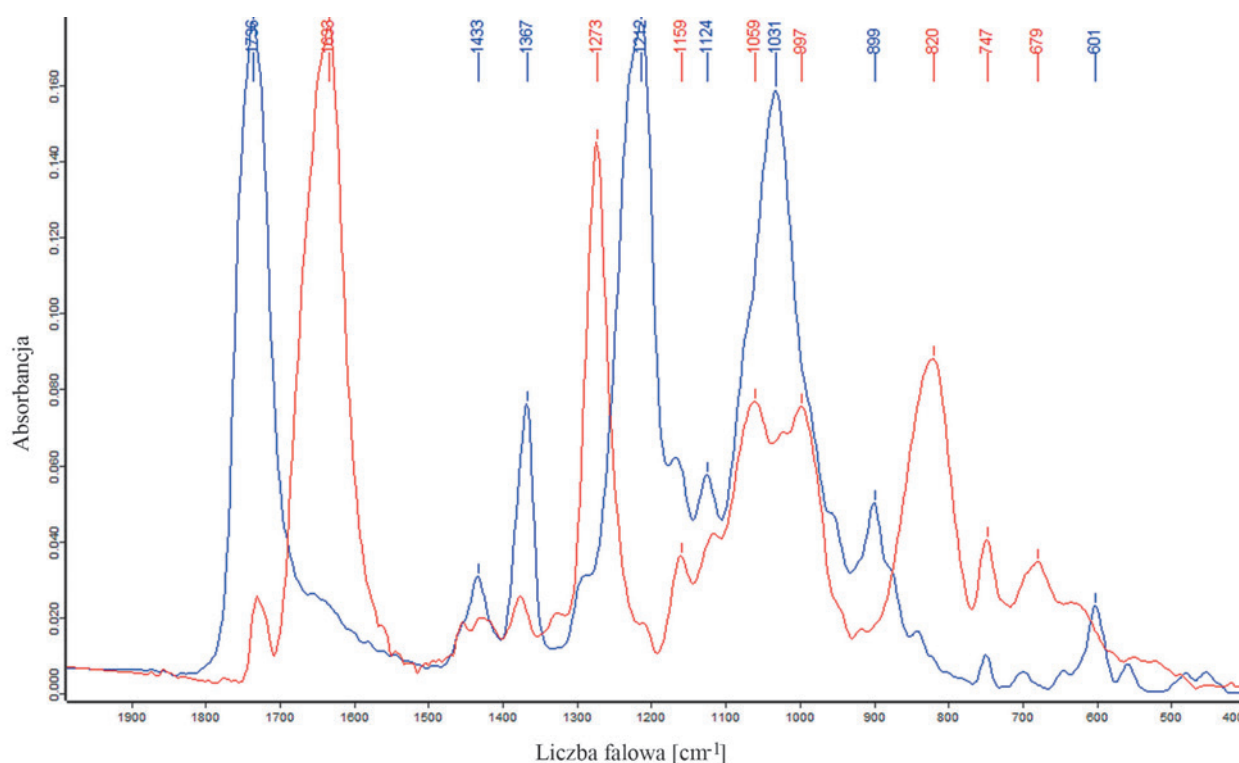
⁵⁰ Rozróżnienie pomiędzy trój-, a dwuocetanem celulozy jedynie na podstawie widm FTIR zazwyczaj nie jest możliwe. Czas powstania negatywów pozwala spekulować, że materiałem podłożowym jest trójocetan.

	Nazwa filmu	Octan celulozy [liczba]	Azotan celulozy [liczba]	Zadatowane filmy [liczba]	Datowanie za autorem
1.	Perutz	0	1	1	1939
2.	Ilford Selochrome Special Fine Grain	0	1	1	1939
3.	Ilford Selo Hypersensitive Panchromatic Fine Grain	0	1	1	1940
4.	Kodak Panchromatic	0	1	1	1950
5.	Film Polski	0	2	1	1955
6.	bez napisów	33	3	1	1950
				1	1954
				1	1957
				1	1954
				2	1955
				6	1956
				18	1957
				1	1964
7.	AGFA Superpan 383	0	1	0	–
8.	AGFA Isopan F	0	5	1	1954
9.	AGFA L Isopan F	1	0	0	–
10.	AGFA S	1	0	0	–
11.	AGFA Isopan Rapid	1	0	0	–
12.	AGFA Isopan ISS	0	3	1	1939/1940
				1	1957
13.	Dekopan	0	4	1	1956
				3	1957
14.	Dekopan Deco S	1	0	1	1957
15.	Foton	46	0	2	1962
				1	1963
				5	1964
				9	1965
				1	1969
				3	1971
16.	Foton safety	18	0	2	1972
				4	1973
17.	Foton safety film	23	0	4	1966
				2	1975
18.	ADOX XB17	1	0	1	1964
19.	ORWO S NP20	1	0	0	–
20.	ORWO S NP15	8	0	1	1971 (?)
21.	Svema	9	0	1	1978

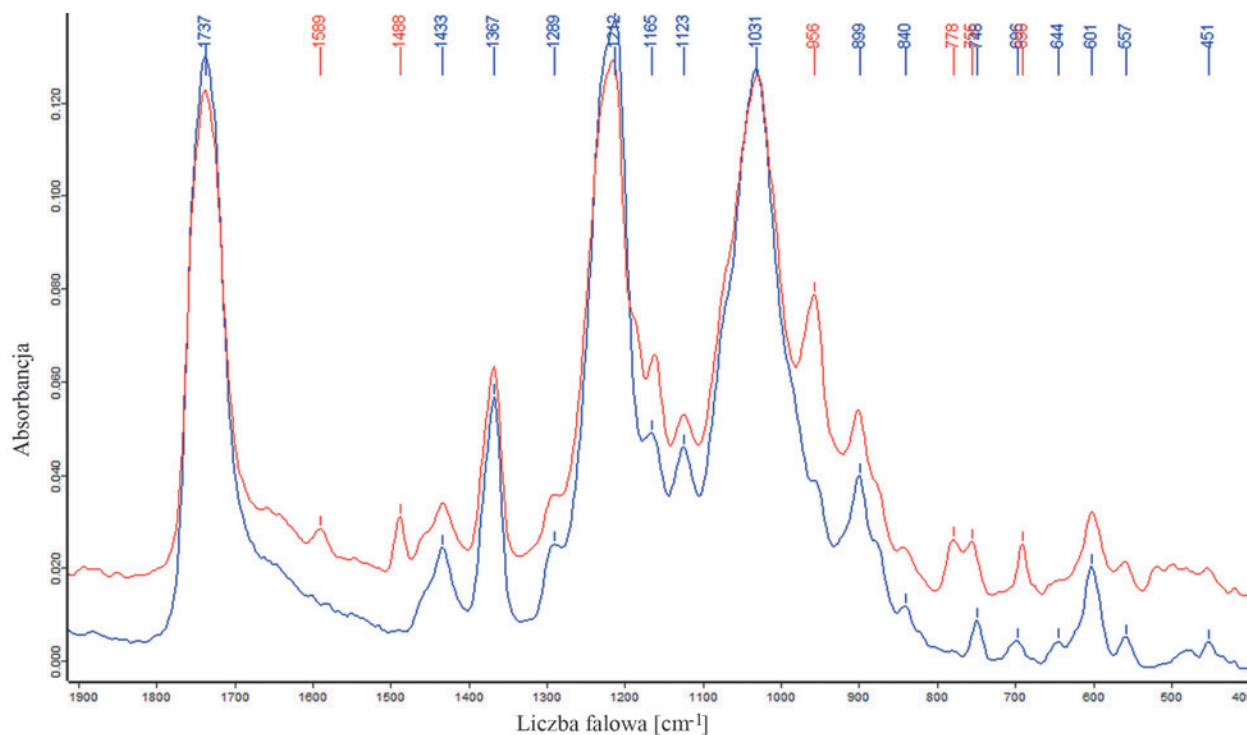
Tab. 1. Charakterystyka kolekcji zawierającej 165 czarno-białych filmów małoobrazkowych z lat 1939–1978, uwzględniająca materiał podłoża, rodzaj filmu małoobrazkowego i czas zarejestrowania obrazów negatywowych

gicznie ujmując, zadatowany został na rok 1940. Reprezentuje fabrykę Selo firmy Ilford, o czym świadczy napis naświetlony na obrzeżach zawierający pełną charakterystykę filmu: PANCHROMATIC SELO HYPERSENSITIVE FINE GRAIN. Następne w kolejności negatywy pochodzą z 1950 roku i mają podłoża nitrowe. Jeden reprezentuje PANATOMIC KODAK, drugi nie posiada napisów. Na lata pięćdziesiąte XX wieku przy-

padają zarówno filmy nitrowe, jak i octanowe. Spośród wszystkich filmów 30 zadatowanych na lata pięćdziesiąte nie ma żadnych napisów, dziewięć takowe napisy posiada i odnoszą się one do firmy Kodak i Agfa, przy czym jeden z filmów Agfy na pewno został wyprodukowany w fabryce w Leverkusen, która po II wojnie światowej znalazła się w granicach Niemiec Zachodnich, o czym świadczy litera L umieszczona w napisie AGFA L



Wykres 1. Zestawienie widm ATR-FTIR podłoży błon fotograficznych: Isopan FF z azotanu celulozy (niebieskie widmo) oraz ORWO S NP20 z octanu celulozy (czerwone widmo)



Wykres 2. Zestawienie widm ATR-FTIR podłoży błon fotograficznych z octanu celulozy AGFA S (czerwone widmo) i ORWO S NP20 (niebieskie widmo), plastyfikowanych odpowiednio fosforanem tryfenylu i ftalanem dietylu

ISOPAN F. Wiemy również, że filmy z inskrypcją DECOPAN wytwarzane był przez zakład Kodaka w Köpenick, dzielnicy Berlina, po wojnie wchłoniętej w obszar Niemiec Wschodnich.

Na lata sześćdziesiąte i siedemdziesiąte XX wieku przypadają w kolekcji już tylko filmy octanowe. Dominują bło-

ny Warszawskich Zakładów Fotochemicznych Foton (46), jest dziewięć błon ORWO i dziewięć błon SVEMA, czyli zestaw typowy dla bloku wschodniego. Popularność błon Fotonu w kolekcji, zauważalna dla rozważanego okresu, każe przypuszczać, że być może większość błon bez napi-

sów, a datowanych na lata pięćdziesiąte, również pochodziła z tej fabryki.

Początek produkcji błon małoobrazkowych w warszawskich zakładach sięga roku 1950, od tego też momentu rozpoczęto systematyczną zmianę podłoża nitrowych na octanowe tak, że w 1955 roku folia nitrowa została całkowicie wycofana⁵¹. Książka Mikołaja Ilińskiego *Technologia przemysłu fotochemicznego*, wydana w Warszawie w 1955 roku, nie zawiera wzmianki, by produkowane w tym czasie w Polsce filmy małoobrazkowe posiadały na obrzeżach znakowania. Ponieważ słowo Foton w nazwie Warszawskich Zakładów Fotochemicznych po II wojnie światowej umieszczono ponownie dopiero w 1958 roku⁵², zapewne wcześniej nie było używane do znakowania filmów. Najstarsze filmy z nazwą Foton zostały zadatowane przez autora negatywów na rok 1962.

Badania kolekcji ujawniły ponadto, że filmy na podłożach z trójoctanu można podzielić na dwie grupy, różniące się między sobą rodzajem zastosowanego w tworzywie plastifikatora (wykres 2)⁵³. W pierwszej, bardzo licznej grupie, do której przynależą aż 141 filmów, plastifikatorem był fosforan trifenylu⁵⁴. Do drugiej grupy przyporządkowano jedynie dwa filmy: AGFA Isopan Rapid oraz ORWO S NP20 z plastifikatorem w postaci ftalanu. Najprawdopodobniej to ftalan dietylu, po który sięgano najczęściej ze wszystkich ftalanów używanych podczas produkcji filmów⁵⁵.

Podsumowanie

Przedstawiony w artykule świat negatywów czarno-białych przechodzi do historii, nie będzie następnego etapu w rozwoju tradycyjnej fotografii. Wiedza i umiejętności z tej dziedziny będą domeną nielicznych specjalistów i amatorów. Być może za kilka lat nasz artykuł wzbudzi zainteresowanie już tylko ze względu na zwięzłą formę prezentowania obszernej historii zjawiska negatywów fotograficznych. Nie taki jednak był nasz nadrzędny cel. Staraliśmy się przede wszystkim pokazać możliwości i ograniczenia powszechnie wykorzystywanych dotychczas sposobów identyfikacji materii negatywów, jak również zachęcić do rozwoju w tej dziedzinie przez użycie instrumentalnych metod chemii analitycznej. Wydaje nam się, że za kilka lat intuicyjny, organoleptyczny proces identyfikacji może być już niezrozumiały dla osób, które nigdy w praktyce nie zetknęły się z obróbką chemiczną obrazu fotograficznego zarejestrowanego na tradycyjnym, negatywowym materiale światłoczułym. Potencjał metody ATR-FTIR został tutaj jedynie zasygnalizowany, a eksperymenty z jej wykorzystaniem wymagają kontynuacji.

Bibliografia

Opracowania

- Baier Wolfgang: *Quellendarstellungen zur Geschichte der Fotografie*. Halle 1964
- Bennett Karen L., Johnson Jessica S.: *Identification of Film-Base Photographic Materials*. „National Park Service: Conserve O Gram” 1999, Vol. 14, No. 9, pp. 1–4

- Daffner Lee Ann: *Examination and Investigation of 19th Century Paper Negatives: A Study of the Process, Materials, and Deterioration Characteristics*. „Topics in Photographic Preservation” 1995, Vol. 6, pp. 1–10
- Feller Robert L.: *Dammar and Mastic I.R. Analysis*. „Science” 1954, Vol. 120, pp. 1069–1070
- Fischer Monique C., Robb Andrew: *Guidelines for Care & Identification of Film-Base Photographic Materials*. „Topics in Photographic Preservation” 1993, Vol. 5, pp. 117–122
- Iliński Mikołaj: *Technologia przemysłu fotochemicznego*. Warszawa 1955
- Iliński Mikołaj, Kreyser Ryszard: *Podstawy fotografii*. Warszawa 1981
- Knotek V., Korandová P., Kalousková R., Ďurovič M.: *Study of triacetate cinematographic films and magnetic audio track by infrared spectroscopy*. „Koroze a ochrana materiálu” 2018, vol. 62, nr 1, s. 26–32
- Korecki Tadeusz: *Odbudowa i rozwój Warszawskich Zakładów Fotochemicznych*. Warszawa 1988. Wyd. PWiWPCiL CHEMIL. Skan broszury w internecie: <http://alfafoton.blogspot.com/2018/11/historia-polskich-zakadow.html> [dostęp 25 września 2019]
- Matthers Glenn E., Tarkington Raife G.: Early History of Amateur Motion of Picture Film. In: *A Technological History of Motion Pictures and Television*. Ed. Raymond Fielding. London 1983, pp. 129–140
- Milestons [online]. [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.kodak.com/US/en/corp/aboutus/heritage/milestones/default.htm>
- McCormick-Goodhart Mark: *Research on Collodion Glass Plate Negatives: Coating Thickness and FTIR Identification of Varnishes*. „Topics in Photographic Preservation” 1989, Vol. 3, pp. 135–150
- McCabe Constance: *Preservation of 19th-century Negatives in the National Archives*. „Journal of American Institute for Conservation” 1991, Vol. 30, No. 1, pp. 41–73
- Peres Michael R.: *The Focal Encyclopedia of Photography*. Oxford 2007
- Perron Johanne: *The use of FTIR in the Study of Photographic Materials*. „Topics in Photographic Preservation” 1989, Vol. 3, pp. 112–122

⁵¹ Korecki Tadeusz: *Odbudowa i rozwój Warszawskich Zakładów Fotochemicznych*. Warszawa 1988. Broszura wydana przez PWiWPCiL CHEMIL. Skan broszury znaleziono w internecie: <http://alfafoton.blogspot.com/2018/11/historia-polskich-zakadow.html> [dostęp 25 września 2019].

⁵² *Ibidem*.

⁵³ Plastifikator wyekstrahowano za pomocą metanolu z fragmentów odciętych od dwóch taśm, w miejscach gdzie nie było obrazu.

⁵⁴ Knotek V., Korandová P., Kalousková R., Ďurovič M.: *Study of triacetate cinematographic films...*

⁵⁵ *Ibidem*.

- Reilly James M.: *IPI Storage Guide for Acetate Film*. Rochester 1993
- Richardson Emma, Truffa Giachet Miriam, Schilling Michael, Learner Tom: *Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss*. „Polymer Degradation and Stability” 2014, Vol. 107, pp. 231–236
- Sutton Thomas.: *The calotype process. A hand book to photography on paper*. London 1855
- Talbot William Henry Fox: *The Process of Talbotype (formerly called Calotype) Photogenic Drawing*, 1841
- Taylor Roger, Ware Mike: *Pilgrims of the Sun. The chemical evolution of the calotype 1840–1852*. „History of Photography” 2003, Vol. 27, No. 4, pp. 308–319
- Valverde María Fernanda: *Photographic Negatives. Nature and Evaluation of Process*. Rochester 2005
- Van't Hul-Ehrnreich E.H.: *Infrared Microspectroscopy for the Analysis of Old Painting Materials*. „Studies in Conservation” 1970, Vol. 15, pp. 175–182
- Walsh Betty: *Identification of Cellulose Nitrate and Acetate Negatives by FTIR Spectroscopy*. „Topics in Photographic Preservation” 1995, Vol. 6, pp. 80–97
- Walsh Betty: *Preservation of Negatives at the British Columbia Archives*. „Topics in Photographic Preservation” 2005, Vol. 11, pp. 97–103
- Williams Scott R.: *The diphenylamine spot test for cellulose nitrate in museum objects*. „Canadian Conservation Institute Notes” 1994, Vol. 17, No. 2, pp. 1–2

Źródła elektroniczne

- A Brief History of Photography: Part 6 – KODAK & The Birth of Film* [online]. Not Quite in Focus [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://notquiteinfocus.com/2014/04/23/a-brief-history-of-photography-part-6-kodak-the-birth-of-film/>
- Albumen Glass Negative* [online]. Preservation Self-Assessment Program (PSAP) [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://psap.library.illinois.edu/collection-id-guide/negative#glassalbumen>
- Cellulose Nitrate Negatives* [online]. Archivesalberta [dostęp 18 listopada 2018]. Dostępny w internecie: <https://archivesalberta.wordpress.com/tag/notch-codes/>
- Dry Collodion Plates* [online]. Early Photography [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <http://www.earlyphotography.co.uk/site/gloss7.html>
- Eastman's American Films* [online]. Eastman Museum [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://collections.eastman.org/objects/46803/eastmans-american-films?ctx=a0582641-d718-4f81-bd8b-3d6f8d388045&idx=0>
- Film Base Identification – Decision Tree for Sheet Film* [online]. National Park Service U.S. Department of the Interior [dostęp 18 listopada 2018]. Dostępny w internecie: <https://www.nps.gov/museum/coldstorage/pdf/2.3.1c2.pdf>
- First glass negative by John Herschel, 1839* [online]. Science & Society. Picture Library Prints [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <http://www.ssplprints.com/image/129660/herschel-john-f-w-john-frederick-william-sir-first-glass-negative-by-john-herschel-1839>
- Fischer Monique: *A Short Guide to Film Base Photographic Materials: Identification, Care, and Duplication* [online]. Northeast Document Conservation Center Leaflet 5.1, 2007 [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/5.-photographs/5.1-a-short-guide-to-film-base-photographic-materials-identification,-care,-and-duplication>
- Gelatine Dry Plate* [online]. Early Photography [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <http://www.earlyphotography.co.uk/site/gloss13.html>
- George Eastman Museum Buys Rare Kodak Film* [online]. Digital Imaging Reporter, 11 lipca 2016 [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.direporter.com/industry-news/eastman-museum-rare-kodak-film>
- Harding Colin: *C is for... Celluloid: The Goodwin vs. Kodak Patent Battle over Flexible Film* [online]. Science + Media Museum [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://blog.scienceandmediamuseum.org.uk/a-z-photography-collection-c-is-for-celluloid/>
- Harding Colin: *Celluloid and Photography, Part 1: Celluloid as a Substitute for Glass* [online]. Science + Media Museum [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://blog.scienceandmediamuseum.org.uk/celluloid-and-photography-part-1-celluloid-as-a-substitute-for-glass>
- Horvath David: *The acetate negative survey: Final report. A project funded by the University of Louisville and the National Museum Act* [online]. Louisville 1987. Gawain weaver art conservation [dostęp 22 czerwca 2020]. Dostępny w internecie: https://gawainweaver.com/images/uploads/Horvath_AcetateNegativeSurvey.pdf
- Milestones* [online]. [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.kodak.com/US/en/corp/aboutus/heritage/milestones/default.htm>
- Patent nr US 610861A* [online]. Google Patents [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://patents.google.com/patent/US610861>
- Talbot William Henry Fox: *The Oriel Window, South Gallery, Lacock Abbey* [online]. The Met [dostęp 25 września 2019]. Dostępny w internecie: <https://www.metmuseum.org/art/collection/search/282004>