

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ, А. А. ТИТОВ и А. А. МИХАЙЛОВА

**КИНЕТИКА СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ  
И ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ЦЕНТРОВ  
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

В опубликованных ранее сообщениях <sup>(1)</sup> нами были приведены экспериментальные данные, позволившие сделать вывод, что центры светочувствительности и скрытой вуали фотографических эмульсий состоят из металлического серебра, образующегося на поверхности эмульсионных микрокристаллов под действием активных компонентов желатины. Что касается сернистого серебра, которое также образуется на твердой фазе эмульсии, то роль его оставалась недостаточно ясной. Поэтому нами проводилось дальнейшее исследование химической природы центров светочувствительности. Полученные новые данные привели к некоторым существенным уточнениям поставленного вопроса.

При изучении воспроизводимости эмульсионных опытов было установлено, что в случае применения аммиачных растворов нитрата серебра не удается получать хорошо воспроизводимых результатов, если не употреблять для серии синтезов эмульсий один исходный раствор в течение сравнительно короткого времени его использования. Причиной плохой воспроизводимости являются, по видимому, вносимые в твердую фазу в процессе первого созревания «загрязнения» в виде нитрида серебра. Поэтому мы перешли для приготовления эмульсий по аммиачному способу к применению кристаллического азотнокислого аммиака серебра <sup>(2)</sup>, после чего стали получать исключительно высокую воспроизводимость параллельных опытов.

В настоящем исследовании были изучены три образца желатины. Типичная особенность этих образцов заключалась в следующем: при применении образца А имевшаяся в желатине так называемая «лабильная» сера не переходила на твердую фазу эмульсии даже в результате длительного созревания при температуре реакционной смеси 57°; образец желатины Б передавал лишь следы серы, т. е. количество сернистого серебра в 1 г твердой фазы было меньше 10<sup>-9</sup> г-экв. — предела чувствительности микроаналитического метода определения восстановленной серы на твердой фазе эмульсии — и, наконец, в случае третьего образца желатины В сернистое серебро образовывалось на твердой фазе в заметных количествах.

При проведении синтеза эмульсии с применением аммиака серебра, т. е. в условиях, исключающих внесение в первом созревании дополнительных «загрязнений», процессы образования негаллоидного серебра (Ag + Ag<sub>2</sub>S) во втором созревании настолько замедлялись, что в случае желатины В при относительно низкой температуре (45°) наблюдалось выделение только сернистого серебра. Реакция его образования проходила через индукционный период, светочувствительность успевала пройти через максимум, а плотность вуали достигать своего предельного

значения. Лишь после повышения температуры наблюдалось выделение, наряду с сернистым серебром, также и металлического серебра.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты в сопоставлении их с прежними данными, на первый взгляд, дают основание считать, что центры светочувствительности могут состоять как из металлического, так и из сернистого серебра, причем преимущество того или другого центрообразователя вытекает из характера кинетики его выделения. Ставя вопрос о степени достоверности этого положения, необходимо иметь в виду, что вывод об участии в образовании центров светочувствительности металлического или сернистого серебра основан, в сущности, на «экстраполяции». Современные методы микроанализа позволяют открывать  $10^{-9}$  г-экв. негаллоидного серебра на 1 г твердой фазы эмульсии, тогда как наиболее существенные и вместе с тем резкие изменения светочувствительности (возрастание до максимального значения) происходят во время индукционного периода образования негаллоидного серебра, т. е. тогда, когда его накопление в твердой фазе эмульсии не может быть обнаружено аналитическим путем.

Следовательно, там, где микроаналитически было найдено только сернистое серебро, нет гарантии, что не присутствуют центры светочувствительности из металлического серебра в количестве, меньшем  $10^{-9}$  г-экв., и наоборот, там, где не обнаружена восстановленная сера ( $S''$ ), нет гарантии, что не присутствуют те же центры, состоящие из сернистого серебра. В этом заключается основная трудность вопроса о химической природе

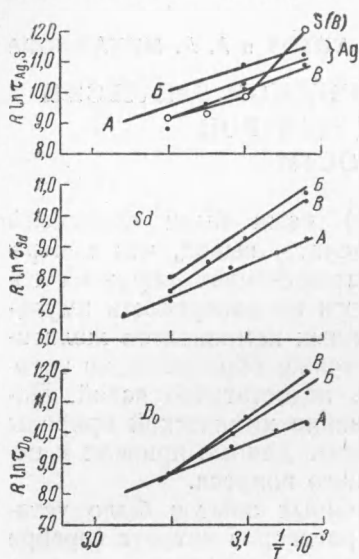


Рис. 1

фотографически эффективных центров.

В связи с этим нельзя не отметить, что до сих пор наиболее чувствительным индикатором на топохимические изменения в эмульсионных микрокристаллах является сам фотографический процесс.

Однако в настоящее время мы располагаем данными, говорящими в пользу того, что основную роль в процессе химического созревания все же играет металлическое серебро. Эти данные были получены нами в результате изучения температурной зависимости скорости химического созревания.

На рис. 1 приведена выраженная графически температурная зависимость скорости: образования металлического и сернистого серебра, достижения максимальной светочувствительности и роста скрытой вуали.

Из приведенного графика вытекают следующие выводы.

1. Температурная зависимость скорости образования металлического серебра выражается для всех образцов желатины параллельными прямыми. Отсюда можно заключить, что энергия активации

$$E_{акт} = R \frac{d \ln \tau}{d(1/T)}$$

восстановительного процесса не зависит от свойств желатины (здесь  $\tau$  — время, в течение которого образуется некоторое определенное количество металлического серебра,  $R$  — универсальная постоянная и  $T$  — абсолютная температура).

2. Напротив, температурная зависимость образования сернистого се-

ребра показывает резкий излом прямых, причем разные образцы желатины дают подобные кривые. Сложный вид температурной зависимости в данном случае указывает на возможность протекания двух различных топомических реакций.

3. Температурная зависимость скорости процессов изменения светочувствительности и роста вуали (т. е., можно думать, собственно центрообразования) также подчиняется уравнению Аррениуса. Однако только в случае желатины А прямые, выражающие эту зависимость, оказываются параллельными с прямыми для металлического серебра. В случае же образцов желатины Б и В, передающей серу на твердую фазу эмульсии, наблюдается увеличение наклона прямых температурной зависимости скорости изменения фотографических свойств (светочувствительности и вуали). Эти прямые, переставая быть параллельными соответствующим прямым для металлического серебра, вместе с тем остаются параллельными между собой.

Наблюдаемым явлениям может быть дано следующее объяснение, вскрывающее химическую природу центров светочувствительности и характерные особенности самого процесса их образования.

Постоянство энергии активации восстановительного процесса, а также подобие кривых температурной зависимости образования сернистого серебра указывают на одинаковый качественный состав активных компонентов у различных образцов желатины, которые, таким образом, отличаются между собой лишь количественным содержанием этих компонентов.

Совпадение энергии активации восстановительного процесса и процесса центрообразования при применении желатины А является доказательством того, что фотографические эмульсии в данном случае имели на поверхности микрокристаллов центры из металлического серебра.

Так как температурная зависимость центрообразования для всех изучавшихся желатин сохраняет линейный характер — изменяется лишь величина энергии активации в случае желатины Б и В, — то можно считать, что сера ( $S''$ ), способная переходить на твердую фазу эмульсии, действует так же, как примеси в случае модифицирования контактов<sup>(3)</sup>. Иными словами, на основании этих данных можно утверждать, что центры светочувствительности и скрытой вуали во всех случаях состоят из металлического серебра, но при этом, если сера способна переходить на микрокристаллы галоидного серебра, то серебряно-металлические центры «захватывают» ионы  $S''$ , что ведет к явлению, подобному модифицированию контактов, понимая под этим термином своеобразное изменение автокаталитической активности центра в процессе его дальнейшего роста. Это явление нельзя назвать ни отравлением, ни промотированием. Если сравнить между собой поведение желатин А и Б (или А и В), то, в силу пересечения прямых температурной зависимости скорости изменения фотографических свойств, относительное влияние этих желатин на скорость созревания при низких и высоких температурах (вправо и влево от точки пересечения прямых) будет прямо противоположным. Низкотемпературное отравление и высокотемпературное промотирование под влиянием серы, удерживаемой серебряно-металлическими центрами, внутренне связаны между собой и представляют две стороны одного и того же явления. Таким образом, подобие картины центрообразования с поведением контактов при введении добавок должно дополнительно указывать на автокаталитический характер процесса формирования центров светочувствительности и вуали.

Постоянство значений энергии активации при образовании центров светочувствительности и центров скрытой вуали в случае желатин Б и В указывает на одинаковую природу тех и других центров. При этом прямая, выражающая температурную зависимость этих процессов, перемещается с увеличением количества сернистого серебра на твердой фазе

эмульсии (под влиянием различных желатин) параллельно самой себе в сторону больших значений  $1/T$ . Это указывает на то, что образование сернистого серебра, помимо модифицирования, расширяет также область промотирования за счет области отравления.

В этом отношении имеет место некоторое своеобразие, отличающее процессы образования центров светочувствительности и вуали от явления модифицирования контактов.

Всесоюзный научно-исслед вательский  
кинофотоинститут

Поступило  
3 XI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 54, 713 (1946); ЖФХ, 21, 643 (1947); Тр. НИКФИ, в. 8, 20 (1947). <sup>2</sup> К. В. Чибисов и А. А. Михайлова, Способ получения галлоидосеребряных эмульсий. Авт. свид. № 73274, 1948. <sup>3</sup> С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, изд. АН СССР, 1948, стр. 511.