

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ОБ УЧАСТИИ ЖЕЛАТИНЫ  
В ОБРАЗОВАНИИ ЦЕНТРОВ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

Как было показано нами ранее (1), источником образования центров светочувствительности, могущих перерастать в процессе созревания в центры вуали, являются особые компоненты желатины — серусодержащие соединения и восстановители. При этом качественный состав различных образцов желатины в отношении названных компонентов приходится считать одинаковым (2). Следовательно, неодинаковая фотографическая активность различных образцов желатины должна объясняться различием количественных соотношений этих компонентов и, в частности, например неодинаковым содержанием поверхностно-активных веществ. В связи с этим представлялось интересным более подробно изучить отличительную особенность в поведении различных желатин в процессах первого и второго созревания.

Если во втором созревании использовать твердую фазу с постоянными свойствами (получая ее при одинаковых условиях первого созревания) и применять разные желатины, то при некоторых значениях  $p$  Ag максимальная светочувствительность практически не зависит от свойств желатины; резко различным при одинаковых  $p$  Ag оказывается время достижения максимальной светочувствительности  $\tau$ . На рис. 1 сопоставлены для двух желатин, резко отличных по влиянию на скорость созревания, кривые светочувствительности и вуали.

С увеличением  $p$  Ag, т. е. с увеличением избытка растворимого бромида, всегда наблюдается увеличение времени достижения максимальной светочувствительности. При этом постоянное значение максимальной светочувствительности — «потолок» светочувствительности — сохраняется лишь в некоторой области  $p$  Ag, неодинаковой при применении различных желатин. Как следует из рис. 2, существуют желатины двух типов: у одних «потолок» светочувствительности сохраняется при изменении концентрации ионов серебра (избытка растворимого бромида) на 1—2 порядка величины, тогда как в случае других желатин изменение  $p$  Ag на  $\pm 0,2$  уже ведет к уменьшению максимальной светочувствительности.

Изменение температуры также резко сказывается на течении второго созревания, а именно повышение температуры реакционной смеси ведет к ускорению созревания с сохранением максимальной светочувствительности, как это видно из рис. 3. В предыдущем сообщении (3) было показано, что температурная зависимость скорости химического созревания подчиняется уравнению Аррениуса, причем при изменении  $p$  Ag наблю-

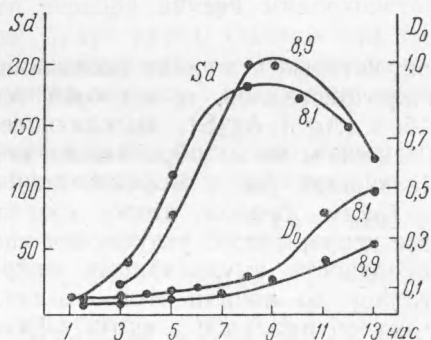


Рис. 1

дается параллельное смещение прямой температурной зависимости. Последняя закономерность иллюстрируется на рис. 4.

Наиболее типичной особенностью процесса второго созревания является сохранение постоянства максимальной светочувствительности независимо от свойств желатины и, в случае высококачественных желатин, в широком интервале температур и значений  $p_{Ag}$  реакционной смеси. Так как соответствующие топохимические реакции имеют автокаталитический характер, то нужно полагать, что нормальному их развитию должно предшествовать преодоление некоторого энергетического барьера, связанного с образованием зародыша новой фазы. В случае существования зародыша на поверхности эмульсионного микрокристалла до начала второго созревания создаются более благоприятные условия для топохимических реакций, ведущих к центрообразованию. Поскольку в стадии первого созревания параллельно с рекристаллизационным процессом происходит образование внутренних цент-

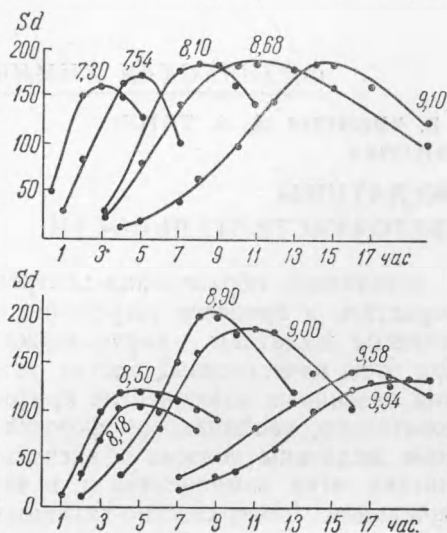


Рис. 2

ров, которые в момент окончания этой стадии остаются на поверхности микрокристаллов, то имеются основания считать, что негалоидное серебро ( $Ag + Ag_2S$ ), выделяющееся во втором созревании, расходуется в основном не на образование новых зародышей, а отлагается на существовавших уже с момента окончания первого созревания.

Таким образом, второе созревание следует рассматривать как процесс непрерывного углубления «потенциальных ям», существовавших на поверхности эмульсионных микрокристаллов до начала этой стадии. Поэтому оптимальное в фотографическом отношении состояние неоднородности поверхности эмульсионных микрокристаллов, которое может быть достигнуто во втором созревании, определяется в первую очередь не условиями протекания соответствующих топохимических реакций, а тем состоянием неоднородности, которое было достигнуто в результате первого созревания. Этим и объясняется экспериментально установленная закономерность, показывающая, что изменение условий второго созревания, в том числе и замена желатины, практически не влияет на высоту достигаемого максимума («потолка») светочувствительности.

В предыдущем сообщении (3) отмечалось ускоряющее действие серосодержащих компонентов желатины; выше было указано, что на скорость второго созревания тормозящее действие оказывает увеличение концентрации растворимого бромида. Поскольку действие только первого фактора отражается на наклоне прямых, выражающих температурную зависимость скорости изменения светочувствительности и роста вуали, т. е. связано с изменением энергии активации соответствующих

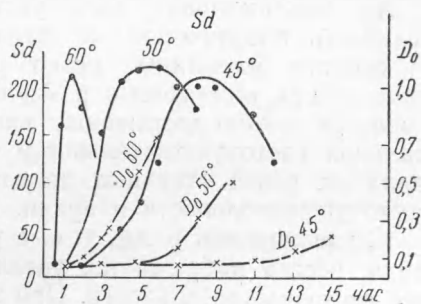


Рис. 3

топохимических процессов, то нужно думать, что только это влияние осуществляется путем изменения каталитической активности центра чувствительности.

С увеличением концентрации ионов брома увеличивается потенциал двойного электростатического слоя на поверхности микрокристаллов, что затрудняет доступ реакционноспособных молекул к поверхностным ионам серебра и тормозит тем самым процесс центрообразования.

В заключение в табл. 1 приведены экспериментальные данные, показывающие влияние желатины, применяемой в первом созревании. Если для первого созревания брать разные желатины, а для второго какую-либо одну, то максимальная светочувствительность и время ее достижения во втором созревании оказывается тем меньше, чем больше «загрязнений» в виде негалоидного серебра было внесено в твердую фазу в процессе первого созревания.

Причина этого явления, с одной стороны, связана с поведением образовавшихся в первом созревании внутренних центров при действии света эти центры, конкурируя с поверхностными, могут захватывать фотоэлектроны и вызывать фотолиз галоидного серебра внутри микрокристаллов. В результате внутренние центры будут расти. Однако при проявлении они не могут непосредственно соприкоснуться с проявителем и поэтому образование их естественно должно вызвать понижение светочувствительности эмульсионного слоя.

С другой стороны, возможность образования большого числа внутренних центров будет вести также к образованию большого числа цент-

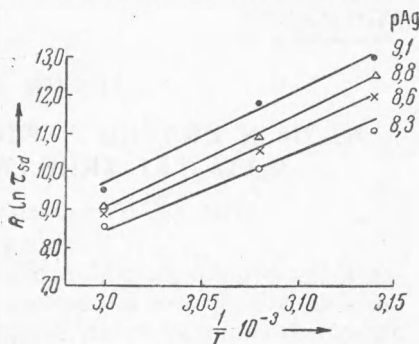


Таблица 1

Желатина в 1-м созревании	Колич. негалоидного Ag в конце 1-го созревания (г-экв. на 1 г AgBr)	Максим. светочувствительность во 2-м созревании	Время достижения максим. светочувствительности (часы)
I — «нулевая» (спец. очищен.) . . . . .	$2,74 \cdot 10^{-6}$	255	3
II — нормальная . . . . .	$1,78 \cdot 10^{-5}$	180	2
III — техническая . . . . .	$1,85 \cdot 10^{-3}$	110	1

ров на поверхности микрокристаллов в момент окончания первого созревания. Это обстоятельство в свою очередь должно оказывать влияние на скорость второго созревания, поскольку в этой стадии происходит «углубление» ранее образовавшихся центров, а не рост новых. Поэтому, чем больше «загрязнений» вносит желатина в твердую фазу эмульсии в первом созревании, тем должно быть короче время достижения максимальной светочувствительности во втором созревании, что подтверждается экспериментальными данными.

Научно-исследовательский  
кинофотоинститут

Поступило  
3 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 54, 713 (1946); А. А. Титов и И. М. Ратнер, Тр. НИКФИ, в. 8, 20 (1948); К. В. Чибисов и А. А. Михайлова, там же, в. 8, 75 (1948). <sup>2</sup> А. А. Титов, Тр. НИКФИ, в. 8, 43 (1948). <sup>3</sup> К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 70, № 1 (1950).