

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ц. С. АРНОЛЬД и А. А. ТИТОВ

**О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЦЕССОВ СОЗРЕВАНИЯ  
ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ И ПРОЯВЛЕНИЯ  
ФОТОГРАФИЧЕСКОГО СЛОЯ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 24 VI 1950)

Как показывает наблюдение за процессом проявления в микроскопе<sup>(1)</sup>, восстановление отдельных эмульсионных микрокристаллов развивается по закону автокаталитических реакций возле и при непосредственном участии особых каталитических активных центров — центров скрытого изображения или центров вуали. Центры скрытого изображения, как следует из современных представлений о механизме их образования, в свою очередь возникают под действием света при непосредственном участии других, менее активных центров (светочувствительности). Последние же, как и центры вуали, формируются в процессе изготовления фотографической эмульсии, в стадии так называемого „второго“ созревания.

За последнее время было показано<sup>(2)</sup>, что центры светочувствительности и центры вуали имеют серебряно-металлическую природу, а процесс их образования, обусловленный взаимодействием ионов серебра, с особыми компонентами желатины, так же как и процесс проявления, подчиняется закону автокаталитических реакций.

Таким образом, химическое созревание (в технологической стадии второго созревания), образование скрытого изображения под действием света и, наконец, проявление в настоящее время представляется возможным рассматривать как отдельные стадии единого топохимического окислительно-восстановительного процесса, заключающегося сначала в образовании, а затем в росте на поверхности галоидосеребряных микрокристаллов серебряных центров.

Серебряные центры только в самом конце проявления достигают микроскопических размеров. Поэтому исследование всего окислительно-восстановительного процесса в целом оказывается возможным при применении только косвенных методов и, в частности, метода, основанного на измерении оптической плотности почернения проявленного фотографического слоя.

Так как восстановление эмульсионного микрокристалла происходит с возрастающей скоростью, то, не внося большой погрешности в рассуждение, можно считать, что если серебряный центр достиг размера „центра проявления“, при котором он становится видимым в микроскопе, то кристалл окажется полностью восстановленным (проявленным). Оптическую плотность почернения можно считать пропорциональной числу полностью проявленных микрокристаллов<sup>(3)</sup>. Иначе говоря, эта плотность оказывается пропорциональной числу таких микрокристаллов, на поверхности которых в результате превращений

на всех стадиях фотографического процесса максимальный размер серебряного центра достиг некоторого критического размера, — размера „центра проявления“.

При таком представлении всякий, как проявленный, так и не проявленный, фотографический слой возможно рассматривать как статистическое множество галоидосеребряных микрокристаллов, характеризующееся некоторой определенной (более или менее близкой к Гауссовой) функцией распределения по максимальному размеру, или максимальной степени катализитической активности находящихся на их поверхности серебряных центров.

На протяжении любой стадии окислительно-восстановительного процесса происходит непрерывный рост всех этих центров. Поэтому чем больше оказалась плотность проявленного слоя, чем на большем числе эмульсионных микрокристаллов серебряные центры достигли размеров центра проявления, — тем больше к моменту окончания проявления оказывается средний размер серебряного центра. Таким

образом, величина оптической плотности для слоя с постоянными концентрацией и степенью дисперсности эмульсионных микрокристаллов оказывается однозначной и неубывающей функцией от среднего размера центра и, следовательно, может служить мерой этого размера.

При этом очевидно, что изменение оптической плотности, являющееся результатом протекания лишь только одной какой-либо стадии фотографического процесса (созревания, экспозиции или проявления), может служить мерой изменения среднего размера центра именно на этой стадии.

Можно думать, что именно в силу изложенных представлений три кривые (рис. 1), выражающие зависимость оптической плотности: 1) от времени второго созревания, при постоянных условиях проявления (без действия на слой света) ( $D_0, t_c$ ); 2) от времени проявления при постоянных условиях созревания (без действия на слой света) ( $D_0, t_n$ ) и 3) от времени освещения при постоянных условиях созревания и проявления ( $D, t_n$ ) — являются кривыми, очень близкими по форме как между собой так и с кривой рис. 2, выражающей рост размера центра проявления на одном зерне (последняя кривая построена по данным А. И. Рабиновича, А. Н. Богоявленского и И. С. Зуева (3)) \*.

Так как проявляющее вещество и восстанавливающие компоненты желатины практически всегда находятся в большом избытке по отношению к восстанавливаемым ими ионам серебра, расположенным в непосредственной близости от каталитически активных серебряных

\* Во всех наших опытах применялись фотографические эмульсии, изготовленные по одному и тому же рецепту и при одинаковых условиях первого созревания.

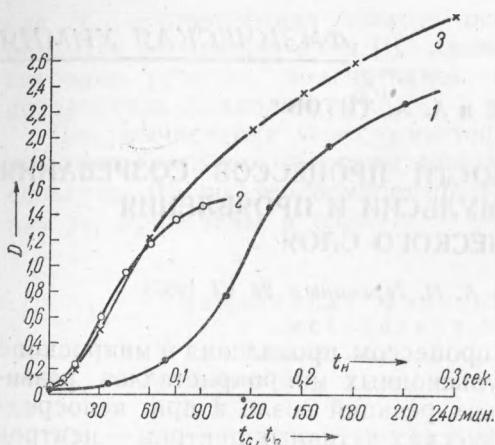


Рис. 1

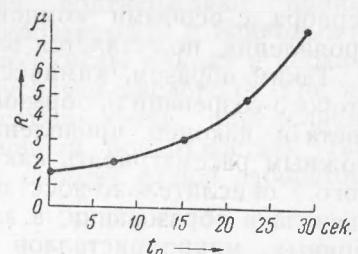


Рис. 2

центров, то реакции, протекающие как при проявлении, так и при созревании, можно отнести к классу мономолекулярных. В силу этого известное уравнение Аррениуса может быть написано в форме:

$$\frac{d \ln \tau}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{E}{R},$$

где  $\tau$  — время процесса, в течение которого достигается определенная средняя величина серебряных центров, т. е. определенная величина оптической плотности проявленного слоя.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости  $\ln \tau$  от  $\frac{1}{T}$ .

На рис. 3  $T_n$  и  $\tau_n$  означают абсолютную температуру и время проявления, необходимые для достижения заданных значений плотности вуали ( $A$ ) и плотности экспонированного слоя ( $B$ ); при этом условия созревания сохранялись постоянными.

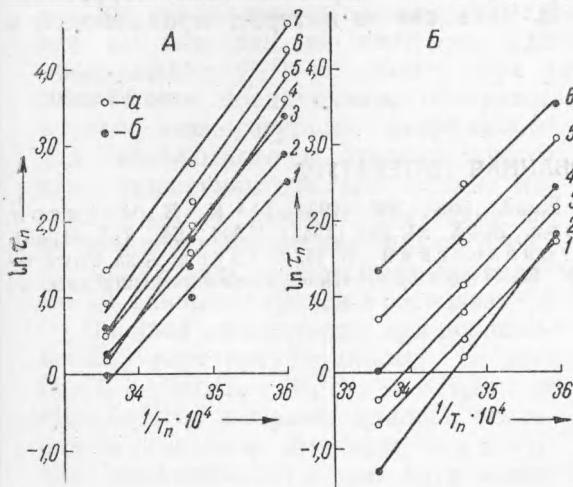


Рис. 3. А:  $a - t_c = 90$  мин.,  $b - t_c = 240$  мин. 1 —  $D_0 = 0,20, E = 21,9$  ккал./моль; 2 —  $D_0 = 0,50, E = 21,9$ ; 3 —  $D_0 = 1,00, E = 23,8$ ; 4 —  $D_0 = 0,05, E = 27,8$ ; 5 —  $D_0 = 0,10, E = 27,8$ ; 6 —  $D_0 = 0,20, E = 28,8$ ; 7 —  $D_0 = 0,50, E = 27,8$  ккал./моль. Б: а —  $t_c = 90$  мин., б —  $t_c = 15$  мин. 1 —  $D = 0,10, E = 19,9$ ; 2 —  $D = 0,05, 24,9$ ; 3 —  $D = 0,20, E = 20,9$ ; 4 —  $D = 0,10, E = 19,9$ ; 5 —  $D = 0,50, E = 19,9$ ; 6 —  $D = 0,20, E = 18,9$  ккал./моль

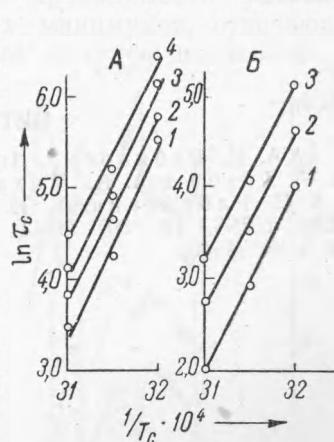


Рис. 4. А: 1 —  $D_0 = 0,05, E = 41,8$  ккал./моль; 2 —  $D_0 = 0,10, E = 39,8$ ; 3 —  $D_0 = 0,20, E = 38,8$  ккал./моль; 4 —  $D_0 = 0,50, E = 38,8$  ккал./моль. Б: 1 —  $D = 0,20, E = 39,8$ ; 2 —  $D = 0,50, E = 36,8$ ; 3 —  $D = 1,00, E = 37,8$  ккал./моль

На рис. 4  $T_c$  и  $\tau_c$  означают абсолютную температуру и время созревания, необходимое для достижения заданных значений плотности вуали ( $A$ ) и плотности экспонированного слоя ( $B$ ) при постоянных условиях проявления\*.

Из приведенных рисунков видно, что экспериментальная энергия активации на различных стадиях процесса центрообразования колеблется в пределах от 18,9 до 41,8 ккал./моль.

Полученные данные говорят о том, что энергия активации процесса в общем уменьшается с ростом центра до известного предела.

Наиболее резкое уменьшение энергии активации с ростом среднего размера центра (величины оптической плотности) наблюдается для процесса созревания. Для процесса проявления такое уменьшение

\* Для проявления применялся метол-гидрохиноновый проявитель Чубисова. Эмульсии синтезировались по одному из аммиачных методов, обеспечивающему практически одинаковый размер эмульсионных микрокристаллов.

практически не имеет места. Напротив, для сильно перезревших эмульсий, для больших значений заданной плотности ( $D = 1$ ) наблюдается тенденция к росту энергии активации.

Можно думать, что каталитическая активность центра, (характеризуемая величиной энергии активации), с ростом последнего проходит через максимум (минимум) энергии активации.

Отсюда и автокаталитический, ускоренный процесс роста центра следует объяснять не только ростом предъэкспоненциального множителя в уравнении для константы скорости реакции, т. е. не только увеличением числа наиболее реакционноспособных ионов серебра, находящихся в непосредственной близости от каталитически активного серебряного центра, но и увеличением самой каталитической активности центра по мере увеличения его размера.

Весьма вероятно, что тенденция к уменьшению каталитической активности центра после того как он достиг некоторого критического размера, находится в непосредственной связи с известными явлениями соляризации и инверсии вуали (4).

В заключение приносим глубокую благодарность члену-корреспонденту АН СССР проф. К. В. Чибисову за интерес, проявленный к работе.

Поступило  
16 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Рабинович, Trans. Farad. Soc., **208** (1938). <sup>2</sup> К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ЖФХ, **21**, 643 (1947); ДАН, **54**, 713 (1946).  
<sup>3</sup> А. И. Рабинович, А. Н. Богоявлensкий и И. С. Зуев, Acta Physico-chim. URSS, **16**, 307 (1942). <sup>4</sup> К. В. Чибисов, Кинофотохимпромышленность, № 6, 24 (1940).