

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 (¹), 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 (²), что центры светочувствительности и центры вуали имеют серебристо-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 (³). 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 Гауссовской) функцией распределения по максимальному размеру, или

максимальной степени каталитической 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

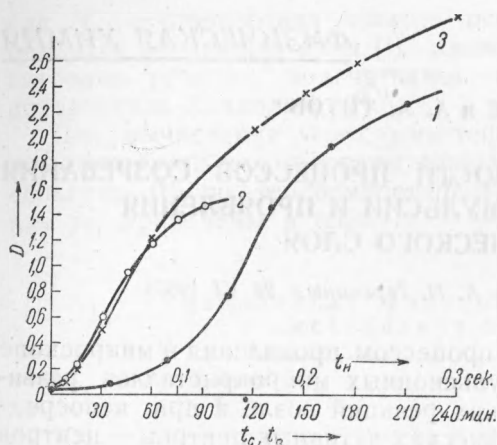


Рис. 1

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

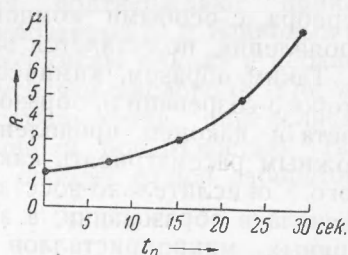


Рис. 2

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

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 τ — 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 τ_n означают абсолютную температуру и время проявления, необходимые для достижения заданных значений плотности вуали (А) и плотности экспонированного слоя (Б); при этом условия созреваания сохранялись постоянными.

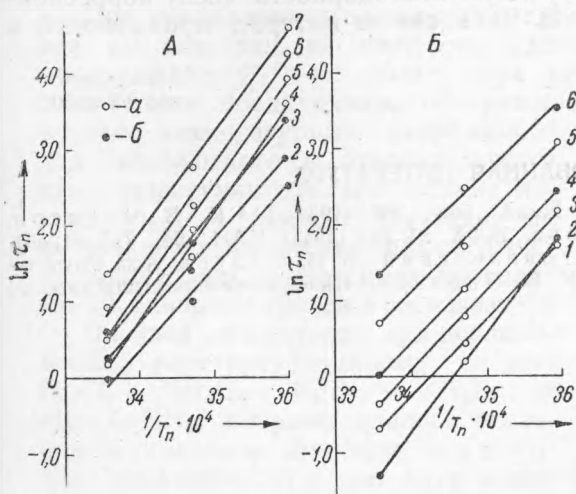


Рис. 3. А. $\alpha - t_c = 90$ мин., $\beta - t_c = 240$ мин. 1 — $D_0 = 0,20$, $E = 21,9$ ккал./моль; 2 — $D_0 = 0,50$, $E = 21,9$; 3 — $D_0 = 1,00$, $E = 23,8$; 4 — $D_0 = 0,05$, $E = 27,8$; 5 — $D_0 = 0,10$, $E = 27,8$; 6 — $D_0 = 0,20$, $E = 28,8$; 7 — $D_0 = 0,50$, $E = 27,8$ ккал./моль. Б: $\alpha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

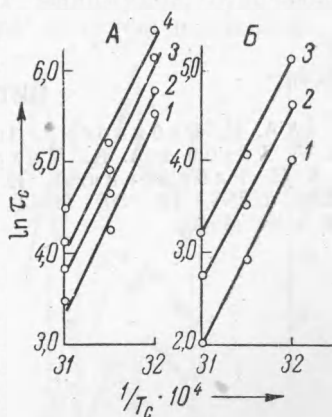


Рис. 4. А: 1 — $D_0 = 0,05$, $E = 41,8$ ккал./моль; 2 — $D_0 = 0,10$, $E = 39,8$; 3 — $D_0 = 0,20$, $E = 38,8$; 4 — $D_0 = 0,50$, $E = 38,8$ ккал./моль. Б: 1 — $D = 0,20$, $E = 39,8$; 2 — $D = 0,50$, $E = 36,8$; 3 — $D = 1,00$, $E = 37,8$ ккал./моль

На рис. 4 T_c и τ_c означают абсолютную температуру и время созреваания, необходимое для достижения заданных значений плотности вуали (А) и плотности экспонированного слоя (Б) 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 созреваания. Для процесса проявления такое уменьшение

* Для проявления применялся метол-гидрохиноновый проявитель Чибисова. 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 предэкспоненциального 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 соларизации 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

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