

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. С. ЛЯЛИКОВ

ПЕРВИЧНЫЙ ПРОДУКТ РЕАКЦИИ ЦВЕТНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 10 VII 1957)

Реакция цветного проявления в последнее время начинает приобретать все большее значение в кинематографической и фотографической технике.

Между тем механизм этой реакции еще не достаточно изучен. Работами А. Е. Порай-Кошица ⁽¹⁾, М. И. Крыловой ⁽²⁾, Г. И. Арбузова и др. ⁽³⁾ было установлено, что красители, получающиеся при реакции в светочувствительном слое, идентичны с соответственными красителями, получаемыми путем окислительной конденсации в стекле. Работами Фленнери и Коллинза ⁽⁴⁾ и А. Н. Иорданского (неопубликовано) было показано, что образование красителя происходит с удивительно большим выходом, практически равным 100%.

Между тем, первоначально выдвинутое Теллом предположение об одновременности протекания реакции окисления проявляющего вещества и конденсации продуктов окисления с краскообразующей компонентой было опровергнуто позднейшими работами. Так, в работе А. В. Бромберга и Ю. Б. Виленского ⁽⁵⁾ было показано, что продукт окисления может диффундировать на расстояние до 10—12 μ от поверхности бромистого серебра, на которой происходит окисление цветного проявляющего вещества.

В литературе были выдвинуты два предположения о природе первичного продукта реакции. Одни ^(6,7) считают, что таковым является паранитрозодиэтиланилин, другие ⁽⁸⁾ допускают, что первичным продуктом является семихинон. Оба эти предположения не подкреплялись прямыми опытами.

Поэтому была предпринята попытка установить природу первичного продукта, используя то обстоятельство, что и нитрозосоединение и семихинон обладают очень характерными спектрами поглощения.

Необходимо было выработать такую постановку опыта, при которой можно было бы уловить первичный продукт даже в том случае, если он имеет небольшую продолжительность жизни.

Для этого нами был использован метод струи в следующем виде-изменении: стеклянная трубка диаметром 1 см в одном месте была распиlena и торцы ее отшлифованы. В этом месте в трубку вставлялась шелковая сетка, после чего концы соединялись встык с помощью каучуковой трубки.

В верхний отрезок над сеткой помещалось галоидное серебро в виде порошка, подвергнутого предварительному незначительному спеканию. Галоидное серебро в трубке промывалось дистиллированной водой для того, чтобы отмыть все мелкие частицы соли, способные пройти через шелковую сетку. Затем через трубку пропускался щелочный раствор диэтилапарафенилендиамина. При этом в протекаю-

щем растворе ниже слоя галоидного серебра наблюдалось довольно яркое алое окрашивание, характерное для иона семихинона.

На рис. 1 даны кривые плотностей, измеренные на фотографиях спектров поглощения. Кривая I характеризует спектр поглощения семихинона из диэтилпарафенилендиамина, полученного обычным образом — окислением бромом в уксуснокислом растворе.

Кривая II дает спектр поглощения в струе проявителя при окислении его AgCl и кривая III — спектр поглощения в струе проявителя при окислении его AgBr . Мы видим, что кривая II практически совпадает с кривой I. Кривая III несколько деформирована благодаря малой концентрации семихинона и присутствию темноокрашенных продуктов полимеризации. Тем не менее, и на кривой III ясно видны характерные полосы поглощения семихинона.

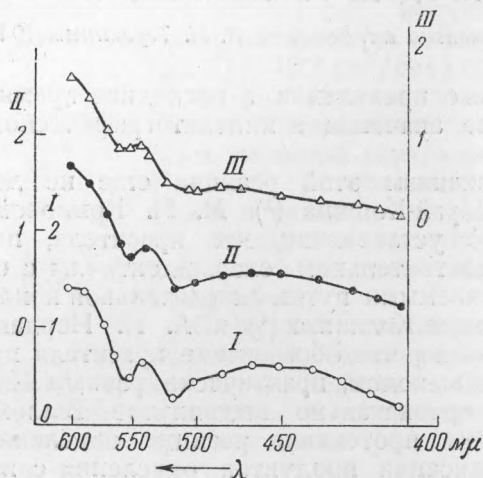
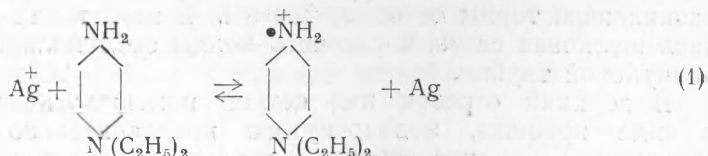


Рис. 1

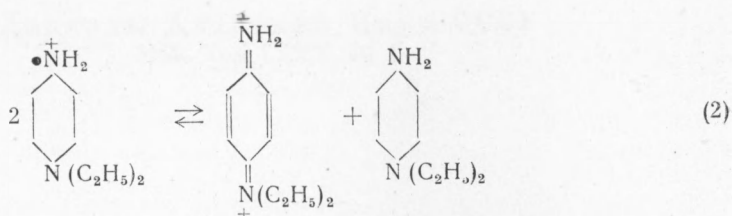
Таким образом, можно считать установленным, что в процессе проявления диэтилпарафенилендиамин в качестве первичного продукта образуется семихинон.

Окрашивание, вызванное семихиноном, по мере удаления от слоя галоидного серебра ослабевает и на расстоянии около 2—3 см совершенно исчезает. Если через боковую трубочку в зону окрашенного раствора впускать раствор α -нафтолсульфокислоты, то алая окраска заменяется голубой, указывая тем самым, что продукт реакции способен к сочетанию с краскообразующей компонентой. Если раствор компоненты вводится в струю в том месте, где алая окраска исчезает, никакого изменения цвета не наблюдается.

Таким образом, можно считать установленным, что первую стадию реакции цветного проявления следует писать:

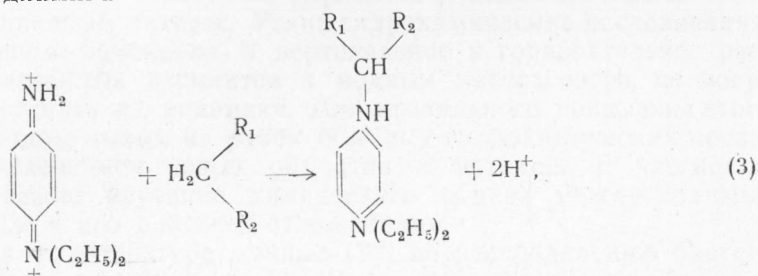


Несомненно, что образующийся ион семихинона, как и все подобные соединения, образует обратимую равновесную систему:



Однако едва ли можно допустить, что первичным продуктом реакции является ион диимина, так как все изученные до сих пор реакции окисления диаминов и дифенолов всегда протекают в две стадии, причем в первой образуется промежуточный продукт, потерявший лишь один электрон.

Тем не менее, реакция (2) может играть существенную роль в дальнейшем протекании процесса цветного проявления. Она позволяет, например, как следующую стадию рассматривать сочетание с компонентой диимина



а не иона семихинона, так как в последней, видимо, должен принимать участие акцептор водорода и поэтому ее следует считать маловероятной, как всякую реакцию третьего порядка. Образующийся при реакции (2) диимин может стабилизировать продукт окисления, если считать, что ион семихинона менее стабилен, чем диимин. Он может также выполнять роль окисления лейкосоединения в последней стадии реакции, в которой образуется краситель.

Нам кажется, что схема реакции цветного проявления должна писаться с учетом следующих положений:

- 1) Первичная стадия должна сопровождаться только переходом одного электрона от серебра к молекуле проявляющего вещества.
- 2) Все реакции должны быть бимолекулярными.
- 3) Окислитель должен образовываться в процессе реакции, так как иначе не был бы обеспечен столь высокий выход красителя.

Указанная выше схема всем названным условиям удовлетворяет

Поступило
2 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Порай-Кошиц, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 261 (1945). ² М. И. Крылова, Тр. ЛХТИ, 6, 47 (1941). ³ В. С. Чельцов, Г. И. Арбузов и А. Н. Иорданский, Усп. хим., 14, 349 (1945). ⁴ F. E. Flannery and R. B. Collins, Phot. Journ., 86 B, 86 (1946). ⁵ А. В. Бромберг и Ю. Б. Виленский, ЖПХ, 22, 128 (1949). ⁶ К. Мейер, Fortschritte der Photographie, 2, 381 (1940). ⁷ К. Л. Мерц, Цветная фотография, 1949, стр. 53. ⁸ К. Миз, Теория фотографического процесса, 1949, стр. 281.