

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**ВЛИЯНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА КИНЕТИКУ
ХИМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ**

В предыдущих сообщениях было показано (1,2), что условия второго созревания, определяемые свойствами желатины, температурой и активной концентрацией Ag-ионов, оказывают влияние не на высоту максимума светочувствительности, а лишь на время ее достижения, т. е. на скорость процесса. При этом было обнаружено (3), что переход серы из желатины на галоидное серебро приводит к сложному эффекту: сначала к увеличению энергии активации процесса центрообразования — явление, подобное модификации контактов, а затем, по мере увеличения содержания серы на твердой фазе, к росту предэкспоненциального множителя.

Для внесения большей ясности в вопрос о роли сернистых соединений в фотографических эмульсиях было исследовано влияние на процесс второго созревания тиозинамина (аллилтиомочевины) — соединения, считавшегося типичным серусодержащим химическим сенситизатором, и тиосульфата натрия, на сенситизирующее действие которого также имеются указания (4).

Чтобы исключить влияние первого созревания, оно проводилось в одних и тех же условиях. На рис. 1—3 приведены результаты опытов. Рис. 1 относится к контрольному опыту, рис. 2 и 3 — к эмульсиям, в которые перед вторым созреванием были введены тиозинамин ($0,5 \cdot 10^{-4}$ г на 1 г желатины) и тиосульфат натрия ($6 \cdot 10^{-4}$ г кристаллического препарата на 1 г желатины).

Из приведенных данных видны следующие особенности:

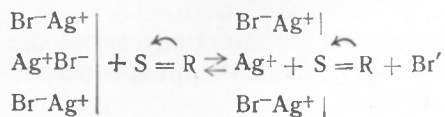
1) сопряженность кинетики образования негалоидного серебра и изменения фотографических свойств (светочувствительности и вуали), которая не нарушается от введения сернистых соединений;

2) ускорение под действием сернистых соединений химического созревания как в смысле изменения фотографических свойств, так и образования негалоидного серебра;

3) независимость максимальной светочувствительности от присутствия сернистых соединений;

4) независимость скорости перехода серы на твердую фазу от температуры.

Последнее обстоятельство заставляет сомневаться в самой возможности образования сернисто-серебряных центров в виде амикроскопических кристалликов в решетке бромистого серебра. Низкое значение температурного коэффициента скорости перехода серы на твердую фазу указывает скорее на возникновение адсорбционной связи и установление равновесия по схеме:



Для проверки этого предположения эмульсии, в которые либо вовсе не вводились сернистые соединения, либо был введен тио-

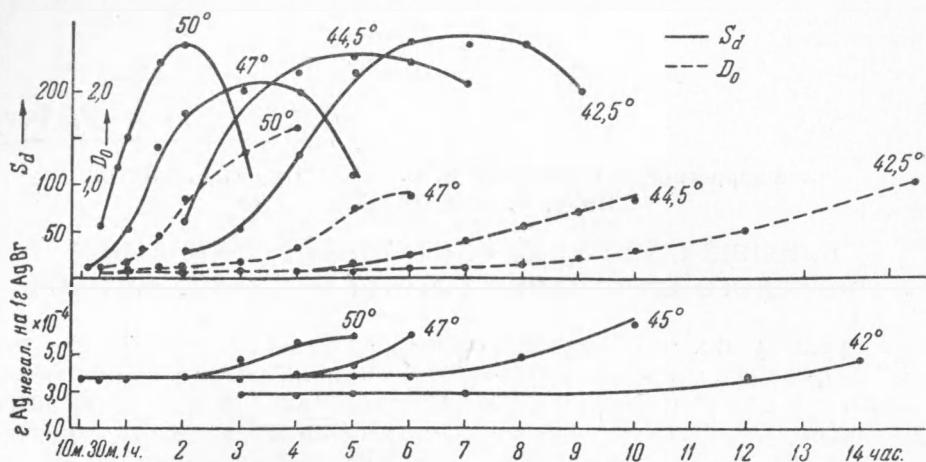


Рис. 1. Контрольный опыт (кинетика созревания)

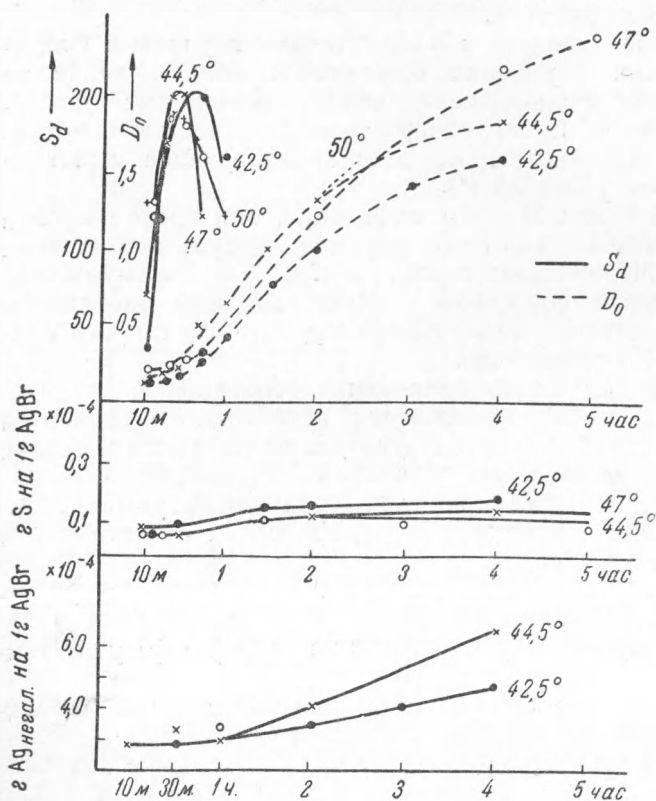


Рис. 2. В желатину введен тиоэтилендиамин $0,5 \cdot 10^{-4}$ г/1 г желатинны

дой фазе не входят в состав негалоидного серебра, т. е. в состав общего количества продуктов необратимых превращений ионов серебра с желатиной (см. табл. 2 и 3).

зинамин, тиосульфат или сульфид натрия, после продолжительного (4 часа) созревания обрабатывались 0,1N и 1N растворами КВг и промывались водой. Определение серы на твердой фазе проводилось как до, так и после обработки эмульсии.

Из данных табл. 1 видно, что сернистые соединения, образованные на твердой фазе в результате созревания эмульсии в присутствии тиоэтилендиамина или тиосульфата натрия, оказываются несколько более растворимыми, чем продукты топохимической реакции сульфида с бромистым серебром.

Далее было показано, что сернистые соединения на твердой фазе не входят в состав негалоидного серебра, т. е. в состав общего количества продуктов необратимых превращений ионов серебра с желатиной (см. табл. 2 и 3).

Все это указывает, что введение сернистых соединений (тиозинамина или тиосульфата натрия) приводит к образованию на твердой фазе эмульсии лишь более или менее прочно связанных адсорбционных соединений, а не сернисто-серебряных центров, как это считалось ранее.

Так как обработка раствором КВг не влияет на содержание негаллоидного серебра, понижая лишь содержание серы на твердой фазе (табл. 2 и 3), то представлялось важным сравнить фотографические свойства эмульсии до и после обработки КВг. Данные табл. 4 показывают, что удаление сернистых соединений, образованных на твердой фазе при созревании эмульсии в присутствии тиозинамина, незначительно изменяет ее фотографические свойства.

Таким образом, наблюдавшийся Шепардом (автором теории сернисто-серебряных центров светочувствительности) эффект сенсбилизации соединениями описан не только неточно, но и неверно по существу, а поэтому предложенная им в 1925 г. и широко распространенная в настоящее время теория в целом должна быть признана несостоятельной.

Полученные результаты показывают, что при созревании эмульсии сернистое серебро как таковое на твердой фазе не образуется. На это указывают также термодинамические данные, приводимые Митчеллом (5). Образующиеся же на поверхности бромистого серебра под влиянием тиозинамина, тиосульфата или естественных серусодержащих компонентов желатины сернистые соединения никакого заметного сенсбилизующего действия не оказывают. Их роль сводится к ускорению процесса химического созревания лишь постольку, поскольку они в состоянии ускорять восстановительный процесс — автокаталитический процесс образования серебряных центров светочувствительности и вуали.

Повидимому, отмеченное ускоряющее действие некоторых серни-

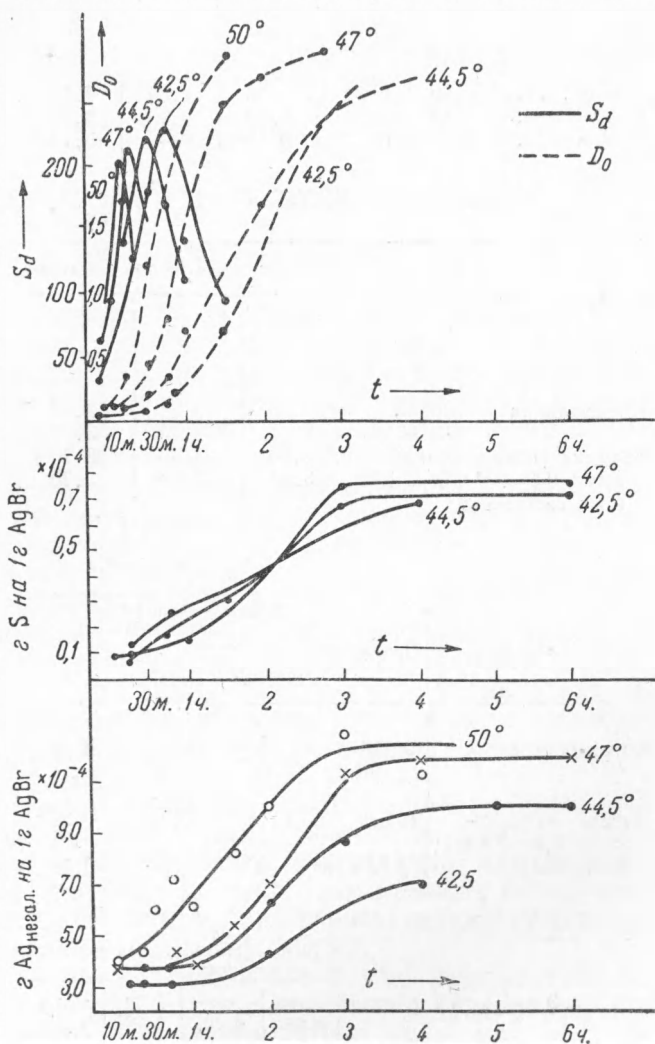


Рис. 3. В желатину введен гипосульфит $6 \cdot 10^{-4}$ г/1 г желатины

стных соединений, обусловленное модификацией ими серебряных центров светочувствительности (или вуали), следует рассматривать

Таблица 1

| Промывка | Количество S в г·10 ⁸ на 1 г желатины | | | | |
|-------------|--|------------|------------|---------|------|
| | контроль | тиосульфат | тиозинамин | сульфид | |
| Водой . . . | 0,89 | 2,20 | 1,46 | 2,54 | 4,12 |
| 0,1 N KBr . | 0,42 | 0,54 | 0,40 | 0,93 | 2,95 |
| 1 N KBr . | 0 | 0 | 0 | — | 0,78 |

Таблица 2

| Эмульсия | Промывка | Колич. Ag г-эquiv·10 ⁸ с 1 г желатины | | |
|---|-----------|--|-------|--------|
| | | 30 мин. | 1 час | 3 часа |
| Контрольная | Водой | 3,13 | 3,70 | 3,79 |
| | 0,1 N KBr | 3,61 | 3,70 | 3,65 |
| Введен тиозинамин 0,5·10 ⁻⁴ г/1 г желатины | Водой | 3,70 | 3,56 | 3,70 |
| | 0,1 N KBr | 3,05 | 3,65 | 3,70 |

Таблица 3

| Эмульсия | Промывка | Колич. S г-эquiv·10 ⁸ с 1 г желатины | | |
|---|-----------|---|---------|--------|
| | | 45 мин. | 90 мин. | 4 часа |
| Контрольная | Водой | 0 | следы | 0,26 |
| | 0,1 N KBr | 0 | 0 | 0,11 |
| Введен тиозинамин 0,5·10 ⁻⁴ г/1 г желатины | Водой | 0,24 | 0,25 | 0,34 |
| | 0,1 N KBr | 0 | 0 | 0,16 |

Таблица 4

| Эмульсия | Светочувствительность при промывке KBr | | | |
|---|--|-------------|----------------------|--------------------|
| | 0,0001 N KBr | 0,001 N KBr | 0,1 N и 0,0001 N KBr | 1 N и 0,0001 N KBr |
| Контрольная | 80 | 70 | 60 | — |
| Введен тиозинамин 0,5·10 ⁻⁴ г/1 г желатины | — | 70 | — | 50 |
| | — | 75 | — | 55 |

лишь как частный случай более общего явления ускорения созревания, возникающего в результате адсорбции. Можно думать, что наблюдаемое ускорение обусловлено увеличением реакционной способности ионов серебра (находящихся возле серебряного центра) благодаря адсорбции молекул «ускорителя» по месту ионов брома. Тогда поверхностно-активные соединения (например, некоторые компоненты желатины), адсорбирующиеся на ионах серебра, должны оказывать замедляющее действие. Отсюда фотографическая активность желатины, выражаемая в ее влиянии на скорость второго созревания, должна, повидимому, зависеть от соотношения содержания в желатине компонентов-ускорителей и компонентов-замедлителей. Следует, однако, заметить, что в случае применения некоторых образцов желатины или же проведения созревания при достаточно низких температурах введение в эмульсию тиозинамина или тиосульфата может не вызывать ускорения процесса, как это уже наблюдали А. А. Титов и И. М. Ратнер (6).

Поступило
14 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ЖФХ, 23, 1387 (1949). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 70, 659 (1950). ³ К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 70, 453 (1950). ⁴ S. E. Sheppard, Phot. Journ., 65, 380 (1925). ⁵ J. W. Mitchell, Phil. Mag., (7), 40, 249 (1949). ⁶ А. А. Титов и И. М. Ратнер, Тр. НИКФИ, в. 8, 20 (1948).