

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТРУСОВ и К. М. САЛДАДЗЕ

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О РОЛИ ЖЕЛАТИНЫ В ФОТОГРАФИЧЕСКИХ
ЭМУЛЬСИЯХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 X 1951)

В наших работах была установлена активность серебряных металлических центров светочувствительности. В то же время была показана дезактивация металлических центров серусодержащими и другими полярными органическими веществами желатины уже в процессе изготовления фотографической эмульсии (1, 2).

В литературе дезактивирующие вещества называют также антисенсибилизаторами, тормозящими веществами, антивуалирующими примесями и т. п. С каждым термином обычно связывается специфическая реакция на фотографические свойства эмульсии. Последнее не имеет под собой никакого обоснования, поскольку было ясно показано резкое изменение светочувствительности и вуали у эмульсий упомянутыми примесями (1, 2).

В настоящем исследовании была поставлена задача — выявить какую-либо характерную особенность дезактивирующих веществ, которая могла бы объяснить их общее свойство дезактивировать серебряные центры светочувствительности, и установить знак заряда дезактивирующих веществ, имеющий большое теоретическое значение в фотографии.

В поставленных с этой целью опытах определялась адсорбция желатины на металлическом серебре в момент его образования на поляризованном платиновом электроде при потенциале $+0,6-0,0$ в (нас. кал. эл.). Автоматическая запись электролиза на полярографе дала характерные полярограммы, которые показывают быстрое увеличение силы тока одновременно с ростом поверхности электрода за счет отлагающегося на нем металлического серебра.

Полярограмма восстановления ионов серебра из $0,01 M$ азотнокислого серебра и $0,03 M$ азотнокислого калия в $0,02\%$ растворе малоактивной, «медленной» фотографической желатины особенно резко изменялась по сравнению с полярограммой восстановления ионов серебра в отсутствие желатины (см. рис. 1). Наблюдаемое различие объясняется появившейся трудностью разряда ионов Ag^+ , вызванной образовавшейся пленкой желатины, адсорбированной на чистой, активной поверхности восстановленного металлического серебра. Вследствие этого обстоятельства сила тока в цепи падает и процесс электролиза становится заторможенным.

На полярограмме восстановления ионов серебра в растворе высокоактивной, «быстрой» желатины наблюдалось меньшее падение тока, заторможенность электролиза ослабевала.

Для оценки силы тока при электролизе серебра оказалось удобным

Отмеченные здесь явления, однако, не могут быть объяснены только регулирующим действием ионов брома в образовании металлических центров светочувствительности, как это принято (4). Для истолкования наблюдаемых особенностей в изменении фотографических свойств эмульсий, очевидно, следует учесть количество дезактивированных центров светочувствительности в эмульсии. Необходимость такого учета непосредственно вытекает из последовательности вышеупомянутых физико-химических процессов, в которых за реакциями восстановления и формирования центров светочувствительности следует адсорбция на них поверхностно-активных примесей желатины, дезактивирующих поверхность центров светочувствительности.

Адсорбция на серебряных металлических центрах, по всей вероятности, необратимая, протекает в различной степени — в зависимости от сорта взятой желатины большее или меньшее число серебряных центров гасится поверхностно-активными веществами. Покрытые пленкой из дезактивирующих веществ желатины металлические центры не могут непосредственно соприкоснуться с твердой фазой эмульсии. Такие металлические центры, по нашему мнению, надо признать потерявшими свою активность.

Кроме того, в связи с исключительным вниманием, которое уделяется гипотезе Шепарда (5) о действии сернистого серебра, мы занимались выяснением роли сернистого серебра в эмульсии. С другой стороны, некоторые исследователи, напротив, отрицают влияние сернистого серебра на фотографические свойства, не приводя убедительных доводов. Мы стремились показать, что в фотографических эмульсиях действительно существует сернистое серебро с свободной активной поверхностью.

Для решения вопроса мы определяли адсорбцию фотографической желатины на сернистом серебре. Сернистое серебро встряхивалось в склянке с раствором фотографической желатины при $\text{pH} = 7,5$. По подавлению кислородного полярографического максимума в $0,003 \text{ M}$ растворе NaHSO_4 , как было описано ранее (6), делалось заключение об адсорбции желатины на сернистом серебре.

На рис. 2 представлены полярограммы кислородных максимумов при $-0,1$ в (нас. кал. эл.), которые показывают исключительно хорошую адсорбцию желатины на поверхности Ag_2S . Очевидно, все поверхностно-активные вещества желатины, способные адсорбироваться на чистой ртутной поверхности, полностью адсорбировались на сернистом серебре. Образовавшаяся вокруг частичек сернистого серебра пленка из адсорбирующихся веществ желатины лишает его поверхность возможности непосредственно соприкоснуться с окружающей средой. Вследствие рассматриваемого явления сернистое серебро желатиновых фотографических эмульсий не может соприкоснуться своей активной поверхностью с твердой фазой, галогенидом серебра.

В технологии фотографических эмульсий применяются весьма значительные количества желатины сравнительно с получающимся сернистым серебром. На основании приведенного соображения ясно, что вся активная поверхность сернистого серебра заполнена адсорбированной желатиной. Следовательно, в желатиновых эмульсиях вовсе не должно

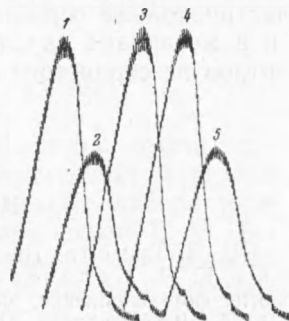


Рис. 2. Кислородный максимум. 1 — в $0,003 \text{ M}$ NaHSO_4 в $0,001\%$ растворе желатины № 1 после обработки раствором желатины сернистым серебром; 2 — то же, что 1, но до обработки раствора желатины сернистым серебром; 3 — в $0,003 \text{ M}$ раствора NaHSO_4 ; 4 — в $0,003 \text{ M}$ NaHSO_4 в $0,001\%$ растворе желатины № 2; 5 — то же, что 4, но до обработки раствора желатины сернистым серебром

быть сернистого серебра с свободной активной поверхностью, которому с 1925 г. приписывается роль действенных центров светочувствительности.

Изложенный здесь материал заставляет отвергнуть существующие в настоящее время представления о центрах светочувствительности из сернистого серебра.

Проведенным исследованием показано действие поверхностно-активных веществ, характеризующееся замедлением роста светочувствительности, снижением ее максимума и торможением роста вуали.

На основе развитых в работе представлений истолковано изменение фотографических свойств эмульсий, наблюдаемое при различных концентрациях ионов серебра.

Сопоставление опытных данных по дезактивации серебряных центров и фотографических свойств эмульсий заставляет придти к выводу об участии только серебряных металлических центров светочувствительности в механизме скрытого фотографического изображения, а вовсе не центров из сернистого серебра.

Поступило
3 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Трусов, Тр. Н.-и. ин-та хим. реактивов, № 20 (1951). ² В. В. Трусов и К. М. Салдадзе, авт. заявка № 438210-II. ³ П. В. Козлов, Технология фотокиноплёнки, фотографическая желатина, 2, 1937. ⁴ Я. М. Катушев и В. И. Шеберстов, Основы теории фотографических процессов, 1944, стр. 102. ⁵ S. E. Sheppard, Photogr. Journ., 65, 380 (1925). ⁶ В. В. Трусов, Зав. лаб., 12, 303 (1947).