

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

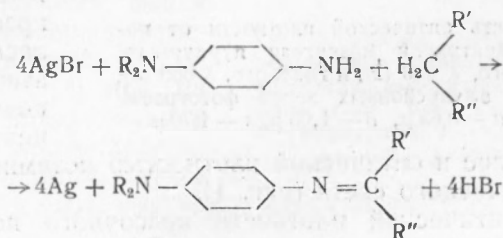
С. А. БОНГАРД, А. Н. ИОРДАНСКИЙ и В. С. ЧЕЛЬЦОВ

## О ВЫХОДЕ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ ЦВЕТНОМ ПРОЯВЛЕНИИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 1 III 1952)

В трехслойных светочувствительных материалах для цветной фотографии изображение, состоящее из красителей, получается при цветном проявлении совместно с серебряным изображением.

Красители образуются в результате взаимодействия продуктов окисления проявляющего вещества (производное *n*-фенилендиамина) с недиффундирующими компонентами, введенными в эмульсионные слои. Процесс цветного проявления протекает в несколько стадий<sup>(1, 2)</sup> и может быть выражен следующим суммарным уравнением реакций:



Красители, получающиеся при цветном проявлении с различными компонентами, были идентифицированы рядом авторов<sup>(3-5)</sup>, однако количественные отношения между образующимися в результате реакции серебром и красителем мало исследованы. А. Н. Иорданский и Г. И. Арбузов<sup>(6)</sup> определили это отношение для случая образования одного из азометиновых красителей и подтвердили справедливость приведенного выше уравнения реакции.

Отношение поверхностной концентрации красителя  $C_k$  к поверхностной концентрации серебра ( $C_s$ ) получило название «выход красителя».

Настоящая работа посвящена изучению отношения между количествами красителя и серебра, образующихся при цветном проявлении с компонентами различных классов.

В качестве компонент были выбраны вещества из классов, наиболее часто применяемых<sup>(7)</sup> при цветном проявлении: для образования желтого красителя — производное анилида ароилуксусной кислоты, пурпурного — соединение ряда пиразолон, голубого — производное 1,2-оксинафталинкарбоновой кислоты, содержащее в 4-положении сульфогруппу. Компоненты вводились в фотографические эмульсии различной степени зернистости. Изображения проявлялись в проявляющем растворе с диэтил-*n*-фенилендиамином. Количество освещения и время проявления варьировались в широких пределах.

Предварительно была изучена представляющая также и самостоятельный интерес зависимость между оптической плотностью красочного потемнения и поверхностной концентрацией красителя в фотографическом слое.

Эта зависимость определялась различными методами:

а) при помощи извлечения красителя из слоя с измеренной оптической плотностью потемнения и спектрофотометрического определения его количества (голубой краситель);

б) путем создания определенной поверхностной концентрации красителя в эмульсионном слое и измерения оптической плотности образованного потемнения (голубой, желтый, пурпурный красители).

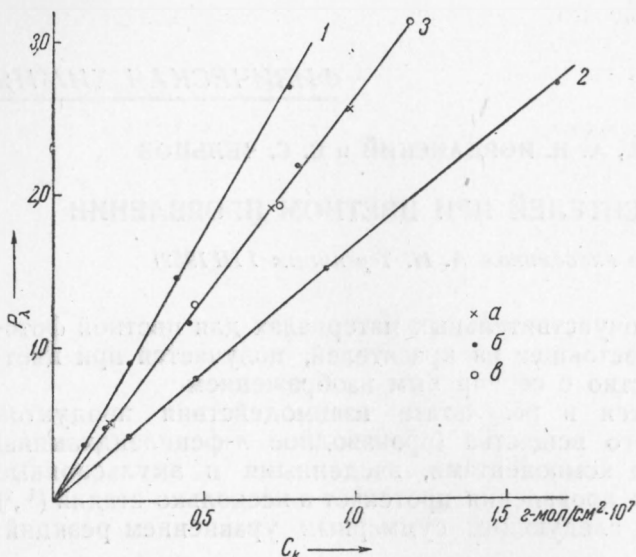


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от поверхностной концентрации красителя пурпурного,  $\lambda$  520 м (1), желтого,  $\lambda$  450 (2), и голубого,  $\lambda$  660 (3); средний диаметр эмульсионных зерен фотографического слоя: а — 0,65  $\mu$ , б — 1,05  $\mu$ , в — 1,70  $\mu$ .

фотографическом слое и оптической плотностью потемнения, измеренной для монохроматического света (рис. 1).

Отношение оптической плотности красочного потемнения ( $D_\lambda$ ) к поверхностной концентрации красителя ( $C_k$ ), которое может быть названо кроющей способностью красителя фотографического изображения, составляло:

а) желтый краситель  $\frac{D_{\lambda 450}}{C_k} = 1,70 \cdot 10^7$ ;

б) пурпурный краситель  $\frac{D_{\lambda 520}}{C_k} = 3,55 \cdot 10^7$ ;

в) голубой краситель  $\frac{D_{\lambda 660}}{C_k} = 2,63 \cdot 10^7$ ,

где  $C_k$  — поверхностная концентрация в г-молях на см<sup>2</sup>. Кроющая способность красителя при изменении количества освещения и продолжительности цветного проявления не менялась. Она также постоянна для фотографических эмульсий различной степени зернистости (рис. 1, 3).

Таким образом, доказано подчинение красителей, образующихся в желатиновом геле при цветном проявлении, закону Бугера.

Для вычисления выхода красителя была экспериментально установлена зависимость между оптической плотностью красочного потемнения и поверхностной концентрацией металлического серебра, образованного в процессе цветного проявления совместно с красителем. Количество серебра определялось потенциометрическим титрованием.

Результаты опытов (рис. 2) показывают, что выход красителей оставался постоянным на всем протяжении процесса проявления. Сниже-

ние выхода красителя наблюдалось лишь в случае истощения эмульсионного слоя в отношении содержания компоненты (использования 80—90% количества компоненты), что обычно наступает при достижении оптической плотности потемнения, значительно превышающей требуемую для фотографического изображения.

Числовые значения выхода красителя для исследованных компонент составляли в случае

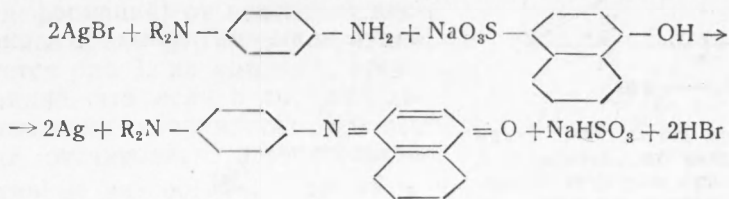
а) компоненты желтого красителя 0,21;

б) компоненты пурпурного красителя 0,19;

в) компоненты голубого красителя 0,47.

Согласно вышеприведенному уравнению реакции, выход красителя должен быть равен 0,25. Таким образом, выход желтого красителя составлял 84%, пурпурного 76% от теоретически предполагаемого.

Вдвое больший выход голубого красителя в реакции с участием производного  $\alpha$ -нафтола, содержащего в 4-положении нафталинового ядра сульфогруппу, соответствует ранее установленному факту отщепления некоторых заместителей в соединениях подобного строения (<sup>3, 5, 8</sup>) при их окислительной конденсации с производными *n*-фенилендиамина. Реакция в этом случае суммарно может быть выражена следующим уравнением:



согласно которому выход красителя равен 0,5. Экспериментально установленный выход (0,47), таким образом, составлял 94% от теоретического.

Несколько меньшие по сравнению с теоретическими значения выхода красителей можно отнести за счет протекания побочных реакций, вероятно, полимеризации продуктов окисления проявляющего вещества и связывания их сернистокислым натрием.

Экспериментально установленное отсутствие зависимости выхода красителя от продолжительности проявления, экспозиции и степени зернистости эмульсии (в широких пределах) находит объяснение в существующих представлениях о физико-химической природе цветного проявления.

Реакция между продуктами окисления проявляющего вещества и компонентой проходит в желатиновом геле в некоторой зоне вокруг проявляемого зерна галоидного серебра (<sup>1</sup>). Концентрация компоненты

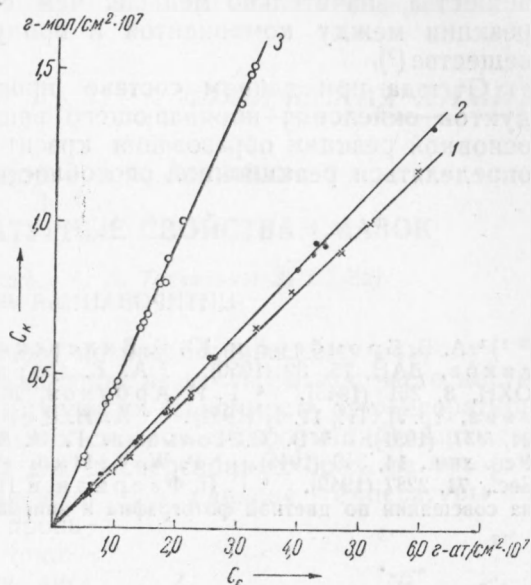


Рис. 2. График соответствия между поверхностными концентрациями серебра и красителя, выделившихся в фотографическом слое при цветном проявлении; 1 — пурпурный, 2 — желтый и 3 — голубой красители

в этой зоне (при обычном содержании ее в эмульсии и до достижения определенной плотности красочного потемнения) в каждый момент времени проявления значительно превышает концентрацию продуктов окисления проявляющего вещества. Это определяется тем, что скорость гетерогенной реакции восстановления зерен галоидного серебра, а следовательно, и образования продуктов окисления проявляющего вещества, значительно меньше, чем скорость вторичной гомогенной реакции между компонентой и продуктом окисления проявляющего вещества<sup>(9)</sup>.

Отсюда при данном составе проявляющего раствора дол продуктов окисления проявляющего вещества, принимающая участие в основной реакции образования красителя, должна быть постоянной и определяться реакционной способностью компоненты.

Поступило  
26 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Бромберг и Ю. Б. Виленский, ЖПХ, **22**, 128 (1949). <sup>2</sup> К. С. Ляликов, ДАН, **75**, 59 (1950). <sup>3</sup> А. Е. Порай-Кошиц с сотр., Изв. АН СССР, ОХН, **3**, 261 (1945). <sup>4</sup> Г. И. Арбузов, ЖПХ, **23**, 886 (1950). <sup>5</sup> М. И. Крылова, Тр. ЛХТИ, **11**, 47 (1941). <sup>6</sup> А. Н. Иорданский и Г. И. Арбузов, ЖПХ, **24**, 337 (1951). <sup>7</sup> В. С. Чельцов, Г. И. Арбузов и А. Н. Иорданский, Усп. хим., **14**, 349 (1945). <sup>8</sup> P. W. Vittum and G. H. Brown, Journ. Am. Chem. Soc., **71**, 2287 (1949). <sup>9</sup> Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина, Рефераты докладов на совещании по цветной фотографии и кинематографии, изд. АН СССР, 1950, стр. 17.