

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ
ЭМУЛЬСИЙ И РОЛЬ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Исследование кинетики химического созревания заставило обратить внимание ⁽¹⁾ на роль сернистых соединений в отношении процессов, протекающих в этой стадии. В сообщении ⁽²⁾ нами были описаны результаты опытов, которые показали, что такие соединения, как тиосульфат натрия, сульфид натрия, производные тиомочевины, лишь ускоряют второе созревание, не влияя на максимальную светочувствительность эмульсии. На основании всех экспериментальных данных должно быть принято, в противовес теории сернистосеребряных центров светочувствительности Шеппарда, следующее общее положение: непосредственное влияние на изменение фотографических свойств эмульсии в стадии второго созревания оказывает восстановительный процесс, который может ускоряться под действием сернистых соединений.

Таким образом, механизм ускорения химического созревания сводится к ускорению восстановительного процесса и, как было показано экспериментально, связан с адсорбцией сернистых соединений на эмульсионных микрокристаллах. Хотя в такой концепции сернистым соединениям не отводится первостепенная роль, тем не менее остается не исключенным их специфическое, преимущественное значение по сравнению с другими микрокомпонентами желатины. Для решения этого вопроса следовало выяснить возможность аналогичного влияния других, не содержащих серу соединений.

В связи с исследованием поверхностно-активных в фотографическом смысле веществ нами было изучено действие гидразина на процессы первого и второго созревания. Ранее нами было показано ⁽³⁾, что введение гидразина в конце первого созревания вызывало во втором созревании ускорение вуалеобразования и накопления серебра. Это явление подтвердилось и в настоящем исследовании (см. рис. 1 а). При введении же гидразина с момента начала второго созревания наблюдается картина, подобная той, которая была показана в случае сернистых соединений (см. рис. 1 б).

Исследование проводилось на бромосеребряных аммиачных эмульсиях, причем раствор гидразинсульфата в количестве $2,0 \cdot 10^{-3}$ г на 1 г AgBr вводился в первом случае в эмульсию за 15 мин. до окончания первого созревания, а во втором — в расплавленную желатину, в которой диспергировалась твердая фаза эмульсии после ее осаждения по окончании первого созревания. Следовательно, действие гидразина протекало при различных условиях реакции среды: реакционная смесь в первом созревании имела рН 10, во втором рН 6,7. Отсюда возникало

предположение, что механизм действия гидразина должен быть различным.

Для выяснения данного вопроса были поставлены опыты с микроаналитическим определением негалоидного серебра в эмульсиях — контрольных и с применением перед анализом промывки бромидом. Для этого политые эмульсией пластинки купались 20 мин. в 0,2 N KBr, затем

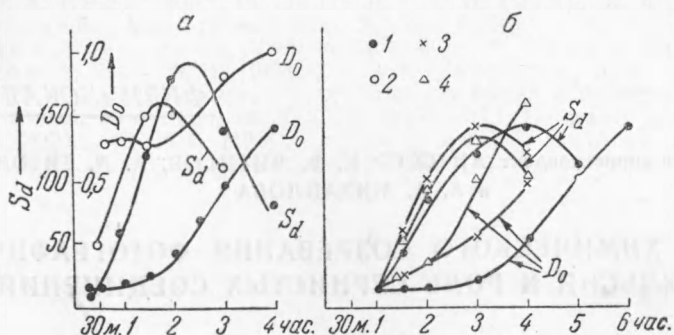


Рис. 1. 1 — контрольная эмульсия; 2 — введен гидразинсульфат в конце первого созревания; 3, 4 — введен гидразинсульфат в начале второго созревания; 3 — эмульсия не промыта KBr, 4 — эмульсия промыта KBr

2 часа промывались проточной водой и 10 мин. в растворе 0,001 N KBr. Опыты показали, что при введении гидразина в конце первого созревания промывка бромидом не сказывается на количестве серебра ни в контрольной эмульсии, ни в эмульсии с гидразином (см. табл. 1). Такой результат указывает, что в щелочной среде гидразин восстанавливает бромистое серебро.

Таблица [1

Время второго созревания в часах	Найдено г-экв. Ag · 10 ⁸ на 1 г AgBr			
	Контрольная эмульсия		Эмульсия с гидразином	
	без промывки KBr	промывка 0,2N и 0,001N KBr	без промывки KBr	промывка 0,2N и 0,001N KBr
0,05	1,96	1,96	2,41	2,63
1	2,20	1,96	3,43	3,96
2	3,30	2,66	5,27	4,00

Предварительная же промывка бромидом эмульсии, содержащей гидразин с момента начала второго созревания, ведет к снижению количества негалоидного серебра до уровня в контрольной эмульсии (см. рис. 2). Таким образом, та часть негалоидного серебра, которая образовалась в эмульсии за счет гидразина, не может являться свободным серебром, поскольку она «смывается» раствором KBr. Это обстоятельство указывает на образование адсорбционных комплексов, как это наблюдалось при действии сернистых соединений. Полная аналогия с поведением сернистых соединений выявляется, кроме того, в том отношении, что обработка бромидом эмульсии с гидразином, введенным в начале второго созревания, незначительно влияет на светочувствительность (см. рис. 1 б).

Для полноты сравнения действия на кинетику второго созревания гидразина и сернистых соединений была поставлена серия опытов, эмульсии в которых отличались желатиной во втором созревании.

Параллельно с контрольной проводилось второе созревание двух эмульсий, в одну из которых был введен гидразинсульфат, а в другую — тиозинамин с момента начала созревания. В результате наблюдалась такая картина: в случае, где тиозинамин вызывал резкий эффект ускорения, так же резко действовал гидразин, и наоборот. На рис. 3 приведены два таких крайних случая, из которых также видно, что эффект ускорения находится в связи с характером желатины в смысле ее влияния на кинетику второго созревания.

Таким образом, изложенные результаты приводят к следующим выводам.

1. Гидразин оказывает на второе созревание качественно такое же действие, как и сернистые соединения, т. е. ускоряет химическое созревание, не оказывая влияния на максимальную светочувствительность.

2. Механизм ускоряющего действия гидразина аналогичен действию серусодержащих веществ, т. е. связан с образованием адсорбционных соединений на эмульсионных микрокристаллах и сводится к ускорению восстановительного процесса.

3. Гидразин и сернистые соединения вызывают неодинаковый эффект ускорения в случае различных желатин, однако между обоими типами соединений наблюдается параллелизм действия в смысле степени ускорения.

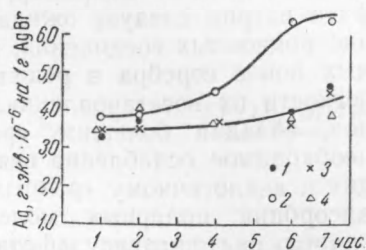


Рис. 2. 1 — контрольная эмульсия 2 — контрольная, промыта КВг 3 — введен гидразинсульфат, 4 — введен гидразинсульфат, промыта КВг

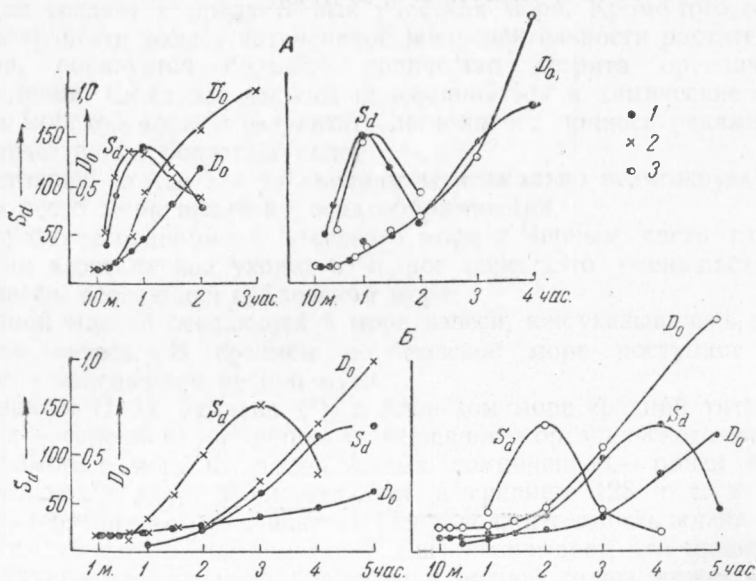


Рис. 3. А — желатина № 1 ($T_2 = 45^\circ$); Б — № 2 ($T_2 = 50^\circ$). 1 — контрольная эмульсия, 2 — введен гидразинсульфат, 3 — введен тиозинамин

4. Механизм влияния гидразина, введенного в первом созревании, отличается от его действия во втором созревании — в случае аммиачных эмульсий, т. е. в щелочной среде, гидразин является восстановителем, образуя свободное серебро.

Полученные результаты убедительно показывают, что сернистые соединения никаким специфическим действием не обладают, поэтому нет

никаких оснований фотографическую активность желатины относить за счет присутствия в ней серусодержащих микрокомпонентов. Влияние на скорость химического созревания, которая является одной из важнейших сторон понятия фотографической активности, сводится к определенному характеру комплексообразования на поверхности эмульсионных микрокристаллов. Так например, при введении гидразинсульфата и тиосульфата натрия следует ожидать образования одинаковых по стойкости адсорбционных соединений, которые вызывают ослабление связи отдельных ионов серебра в решетке, что ведет в свою очередь к большей легкости их восстановления. Это можно себе представить так: $S_2O_3^{2-}$ -ион, обладая большим сродством к Ag^+ и адсорбируясь, вызывает необходимое ослабление связи Ag^+ в решетке; гидразинсульфат приводит к аналогичному «разрыхлению» решетки, повидимому, в результате адсорбции полярных молекул N_2H_4 , которые образуются вследствие гидролиза гидразинсульфата. При введении же гидразина в конце первого созревания образующиеся путем восстановления в щелочной среде на поверхности микрокристаллов Ag -центры играют роль зародышей и поэтому облегчают дальнейшее формирование центров светочувствительности во втором созревании.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
21 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Титов и И. М. Ратнер, Тр. НИКФИ, в. 8, 20 (1948). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ДАН, 78, 319 (1951). ³ К. В. Чибисов и А. А. Титов, НИКФИ, в. 8, 95 (1948).