

И. М. РАТНЕР

**О СВЯЗИ МЕЖДУ МАКСИМАЛЬНОЙ
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ,
СООТВЕТСТВУЮЩЕЙ ЕЙ ПЛОТНОСТЬЮ ВУАЛИ
И НАКОПЛЕНИЕМ НЕГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА В ПЕРВОМ
СОЗРЕВАНИИ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 IV 1952)

В работе (1) было исследовано влияние фотолитически образованных внутренних центров на фотографические свойства эмульсии. При изучении зависимости величины максимальной светочувствительности, достигаемой во втором созревании, от освещенности, имевшей место при засвечивании эмульсии во время первого созревания, была обнаружена интересная закономерность. Оказалось, что почти во всех наблюдаемых случаях максимальная светочувствительность с ростом освещенности проходит через минимум.

Представляло интерес сопоставить наблюдаемые изменения фотографических свойств эмульсии с данными непосредственного определения фотолитически образованного («негалоидного») серебра.

Фотографическая эмульсия готовилась путем приливания в два приема раствора аммиака серебра в раствор бромистого калия, содержащий желатину и нитрит натрия (акцептор брома). Продолжительность каждого приливания (эмульсификации) составляла 2 мин., а промежуток между ними 1 мин. После окончания второй эмульсификации эмульсия выдерживалась при 40° еще 35 мин. («первое созревание»), после чего следовало выделение твердой фазы центрифугированием. Выделенный осадок диспергировался в свежем растворе желатинины для проведения второго созревания. Во время последнего от эмульсии отбирались пробы (5 мл), которые наносились в виде ровного слоя на стеклянные пластинки размером 9 × 12 см. Высушенные пластинки подвергались сенситометрическому испытанию.

Засвечивание эмульсии во время эмульсификации проводилось от лампы накаливания с цветовой температурой 3000°K. Для изменения освещенности менялось расстояние от источника света до освещаемой эмульсии. Освещенность поверхности эмульсии измерялась с помощью объективного люксметра с селеновым фотоэлементом.

Для определения негалоидного серебра была применена методика, использованная для этой же цели К. В. Чибисовым, А. А. Титовым и А. А. Михайловой (2). Методика эта заключалась в следующем: через 5 мин. после начала второго созревания, т. е. после того, как твердая фаза равномерно распределялась по всему объему эмульсии, пробы по 5 мл последней поливались ровным слоем на пластинки размером 9 × 12 см. Высушенные пластинки обрабатывались при температуре 10° щелочным фиксажем, содержащим в 1 л 100 г тиосульфата и 4 г едкого

кали. После фиксирования пластинки промывались сначала в течение 6—8 час. проточной водопроводной водой до отрицательной реакции с перманганатом (на $S_2O_3^{2-}$), а затем 2 раза по 15 мин. декантацией ацетатным буферным раствором (рН 4,6) и 2 раза также декантацией дистиллированной водой. Набухший желатиновый гель количественно переносился в коническую колбу, куда затем вливалось 15 мл конц. азотной кислоты.

Раствор упаривался почти досуха, при этом все негалоидное серебро переходило в азотнокислое. После упаривания азотная кислота нейтрализовалась аммиаком, избыток же последнего — уксусной кислотой. Полученный раствор переводился в мерную колбу и доводился дистиллированной водой до объема 50 мл. Количественное определение серебра проводилось с помощью потенциометрического титрования с серебряным электродом $2 \cdot 10^{-4} N$ раствором иодистого калия.

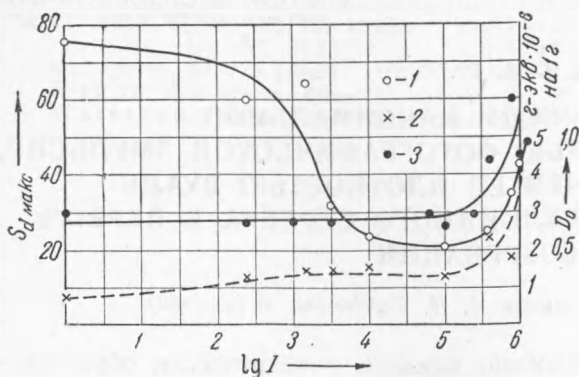


Рис. 1. Сопряженность кривой изменения максимальной светочувствительности от освещенности с кривыми изменения соответствующей плотности вуали и количества образовавшегося негалоидного серебра. 1 — $S_{d \text{ макс}}$, 2 — D_0 , 3 — негалоидное серебро в г-эquiv. 10^{-6} на 1 г AgBr

Очевидно, что найденное с помощью описанного метода негалоидное серебро представляло собой как фотолитически образованное серебро, так и накопленные в процессе

созревания продукты взаимодействия галоидного серебра с некоторыми компонентами желатины. Так как фотолитическое серебро возникало во время эмульсификации и, следовательно, быстро «заращивалось» галоидным серебром, оно, по видимому, не могло оказывать каталитического действия на дальнейший процесс образования центров. Поэтому при постоянстве условий проведения первого созревания наблюдаемое изменение количества негалоидного серебра следует отнести за счет накопления в эмульсии лишь фотолитического серебра.

Изменение количества негалоидного серебра в зависимости от освещенности было сопоставлено с изменением в зависимости от освещенности величины максимальной светочувствительности и соответствующей ей плотности вуали.

На рис. 1 приведены кривые, выражающие зависимость количества негалоидного серебра, максимальной светочувствительности $S_{d \text{ макс}}$ и соответствующей ей плотности вуали D_0 от логарифма освещенности $\lg I$ при продолжительности засвечивания 30 сек. в начале первой эмульсификации.

Результаты проведенного исследования показывают, что количество фотолитического серебра, обуславливающее весьма значительное падение светочувствительности, лежит за пределами чувствительности примененной микроаналитической методики. Аналитически определяемые количества негалоидного серебра начинают образовываться одновременно с ростом плотности вуали лишь после прохождения величины светочувствительности через минимум, т. е. в области больших освещенностей.

Таким образом, как в отношении изменения фотографических свойств, так и в отношении кинетики накопления негалоидного серебра здесь наблюдается явная аналогия с процессом второго созревания: в

обоих случаях экстремальное значение светочувствительности совпадает с началом роста вуали и с окончанием индукционного периода реакции образования негалоидного серебра.

Следует полагать, что указанная аналогия является следствием того, что возникающие при образовании больших количеств серебра (фотолитического или «серебра созревания») слишком крупные центры утрачивают свою фотографическую активность как акцепторы электронов. Максимальная активность центров соответствует, повидимому, таким их размерам, которые могут возникать лишь при очень малых количествах серебра, недоступных определению с помощью применявшейся микроаналитической методики. Сделанный вывод находится в соответствии с результатами более ранних исследований (1, 3).

В заключение автор приносит благодарность чл.-корр. АН СССР К. В. Чибисову за интерес к работе.

Научно-исследовательский кинофотоинститут

Поступило
26 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Ратнер и А. А. Титов, ДАН, **80**, № 2, 217 (1951). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов и А. А. Михайлова, ЖФХ, **21**, в. 6, 643 (1947). ³ Ц. С. Арнольд и А. А. Титов, ДАН, **73**, № 6, 1213 (1950).