

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ, А. А. МИХАЙЛОВА  
и Б. Г. ВАРШАВЕР

**О ЕДИНСТВЕ ПРИРОДЫ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ И  
ДЕСЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ ЭМУЛЬСИЙ**

Изменения фотографической чувствительности в широких пределах достигаются благодаря возможности влиять на структурно-чувствительные свойства совокупности микрокристаллов галоидного серебра, составляющих фотографическую эмульсию. Однако увеличение локальных нарушений решетки, ведущих к изменению их структурно-чувствительных свойств, вызывает неоднозначное изменение светочувствительности — сенсibilизация перерастает в десенсибилизацию. Это вызывает предположение об единстве природы обоих явлений, т. е. о переходе одного эффекта в другой вследствие внутренних противоречий в эмульсионных микрокристаллах.

Приведем факты, выдвигающие такое предположение. При изучении кинетики второго созревания наблюдается <sup>(1)</sup> прохождение светочувствительности через максимум при непрекращающемся росте негалоидного серебра в твердой фазе эмульсии. При увеличении содержания негалоидного серебра внутри микрокристаллов наблюдается <sup>(2)</sup> понижение максимальной светочувствительности, достигаемой во втором созревании. Особенно наглядные результаты были получены И. М. Ратнер <sup>(3)</sup> в опытах образования внутреннего негалоидного серебра путем освещения эмульсии в первом созревании.

Причина неоднозначного изменения светочувствительности заключается в нарастающей конкуренции между центрами светочувствительности за обладание фотоэлектронами, с одной стороны, и в изменении активности центров в процессе их роста, с другой.

Представляет интерес связать этот механизм с обычной в фотографической практике десенсибилизацией при помощи некоторых органических соединений. Первое указание на причину такой десенсибилизации, как явления конкуренции, имеется в работе А. И. Киприанова, И. И. Левкоева и С. В. Натансон <sup>(4)</sup>, в которой изучалось влияние полярных заместителей на сенсibilизирующий эффект цианиновых красителей. Оказалось, что заместители — доноры электронов повышают интенсивность сенсibilизации, заместители же — акцепторы ее ослабляют; при этом введение сильных электроотрицательных групп превращает сенсibilизатор в десенсибилизатор.

Этот вопрос затрагивался Вестом <sup>(5)</sup>, который указывал, что десенсибилизаторы, содержащие электрон-акцепторные группы или способные к легкому восстановлению, действуют, повидимому, как электронные ловушки, конкурирующие с центрами светочувствительности, — захваченные ими электроны уже не могут быть использованы для образования скрытого изображения.

Были предложены и другие объяснения такой десенсибилизации: она рассматривалась как дезактивация центров светочувствительности вследствие их «отравления», пептизации или окисления. Основным возражением против этих гипотез является отсутствие при этом влияния на проявление скрытого изображения и вуали. Следует также указать на одно важное наблюдение в пользу неизменяемости серебряных центров при десенсибилизации. Е. А. Нестеровская (6), пользуясь спектрофотометрическим методом Е. А. Кириллова (7), показала, что пинакриптол зеленый не вызывает изменения спектра поглощения фотохимически окрашенного тончайшего эмульсионного слоя, т. е. не разрушает серебряных центров окраски.

Представлялось полезным исследовать влияние типичных десенсибилизаторов на химическое созревание. Желательно было также срав-

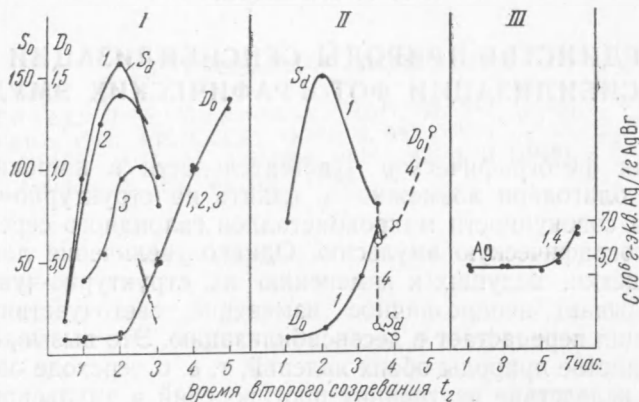


Рис. 1. Влияние на химическое созревание десенсибилизатора — пинакриптола зеленого (пкз):  $S_d$  — кривые светочувствительности,  $D_0$  — кривые вуали,  $Ag$  — кривые негалоидного серебра. I и III — пкз введен в начало второго созревания, II — пкз введен после достижения  $S_{d \text{ макс}}$  (при  $t_2 = 3^{1/3}$  часа). 1 — контрольная эмульсия; 2 —  $5,0 \cdot 10^{-9}$  моля пкз на 1 г AgBr; 3 —  $2,0 \cdot 10^{-8}$  моля пкз на 1 г AgBr; 4 —  $2,0 \cdot 10^{-7}$  моля пкз на 1 г AgBr

нить их действие с влиянием антивуалирующих веществ. Для этого готовились бромидосеребряные желатиновые эмульсии (с 3 мол. % AgJ) по аммиачному способу. После осаждения твердой фазы второе созревание проводилось в присутствии десенсибилизатора — пинакриптола зеленого или антивуалирующего вещества — бензотриазола, которые вводились или с момента начала или в середине созревания. В процессе созревания брались пробы, которые подвергались сенситометрическому испытанию и химическому анализу на негалоидное (свободное) серебро. Кроме того, изучалась кинетика проявления, когда указанные вещества находились только в проявляющем растворе.

Результаты опытов, приведенные на рис. 1, 2 и 3, показывают, что наиболее типичным является различие действия обоих веществ при введении их в эмульсию после достижения максимальной светочувствительности: оба соединения вызывают тогда скачкообразное уменьшение светочувствительности в момент их введения; что же касается образования вуали и негалоидного серебра, то пинакриптол заметного действия не оказывает, тогда как бензотриазол сильно замедляет или вовсе прекращает оба процесса. При введении в проявитель пинакриптол оказывает незначительное влияние на скорость проявления, а бензотриазол сильно замедляет этот процесс, не снижая максимальной светочувствительности.

Описанная картина является общей в случае других десенсибилизаторов (пинакриптол белый, феносафранин) и антивуалирующих веществ (меркаптобензимидазол, 1,2-нафтотриазол, аденин). Интересно наблюдение над действием цистина и цистеина: цистин ведет себя как десенсибилизатор, а цистеин — как антивуалирующее вещество.

Эти результаты заставляют предполагать одинаковый механизм действия той и другой категории веществ. Так как в случае десенсибилиза-

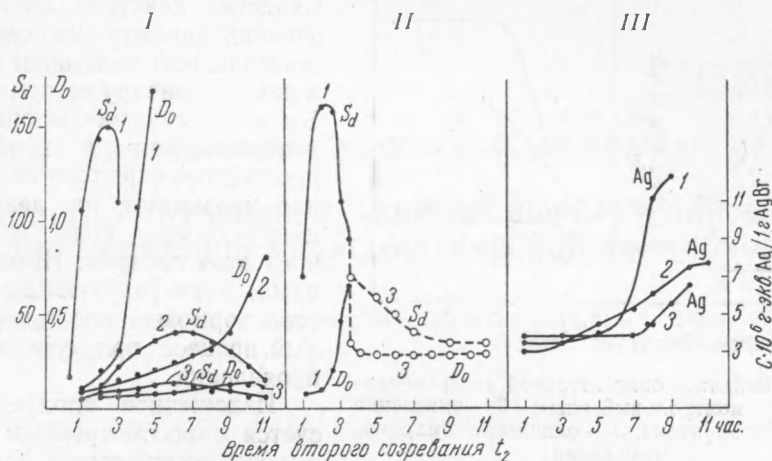


Рис. 2. Влияние на химическое созревание антивуалирующего вещества — бензотриазола (бтз). I, II, III — обозначения см. рис. 1. 1 — контрольная эмульсия; 2 —  $2,5 \cdot 10^{-8}$  моля бтз на 1 г AgBr; 3 —  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моля бтз на 1 г AgBr

торов скачкообразное снижение светочувствительности не только не сопровождается уменьшением негалоидного серебра, но, наоборот, при продолжающемся созревании происходит нормальный его рост, то это свидетельствует, что их действие не связано с разрушением серебряных центров. В случае антивуалирующих веществ скачкообразное падение светочувствительности и вуали также не сопровождается уменьшением негалоидного серебра и лишь прекращается или сильно замедляется его дальнейшее накопление, что опять-таки указывает на отсутствие разрушения уже образовавшихся центров.

Для сравнения были поставлены опыты с окислительной десенсибилизацией, которая действительно разрушает серебряные центры. Для этого в различные моменты второго созревания в пробы эмульсии вводились 0,1 N растворы бихромата или персульфата калия с уксусной кислотой. Спустя 30 мин. поливались пластинки для сенситометрического испытания и анализа негалоидного серебра. Результаты, изображенные на рис. 4, показывают, что полное удаление с поверхности микрокристаллов негалоидного серебра путем окисления бихроматом (о чем свидетельствует неизменяемость

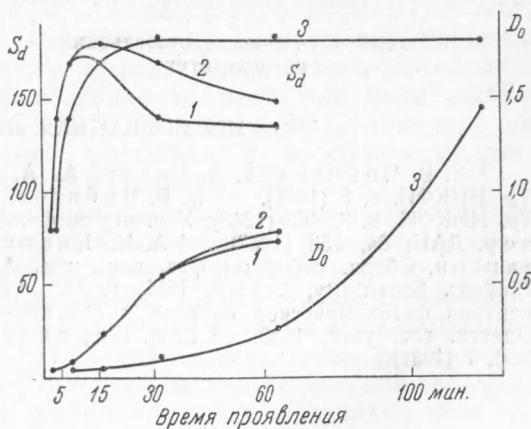


Рис. 3. Влияние пкз и бтз на кинетику проявления. 1 — контрольный опыт (метологидрохиноновый проявитель); 2 — в проявитель введен пкз; 3 — в проявитель введен бтз

содержания серебра в окисленных пробах) сопровождается сильным понижением и остановкой роста светочувствительности.

Таким образом, при десенсибилизации органическими соединениями, несмотря на рост серебряных центров, светочувствительность резко снижается. Объяснить такое действие «отравлением» центров светочувствительности нельзя, так как активность центров вуали и скрытого изображения остается неизменной.

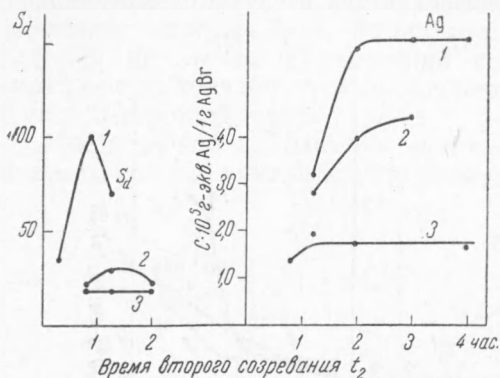


Рис. 4. Влияние окислительной десенсибилизации. 1 — контрольный опыт; 2 — окисление персульфатом калия; 3 — окисление бихроматом калия

чувствительности при фотолизе и центров скрытого изображения и вуали при проявлении может быть объяснено наличием у десенсибилизаторов и антивуалирующих веществ акцепторной функции по отношению к электронам. При этом десенсибилизаторы, адсорбируясь на поверхности галогенида серебра, «перехватывают» фотоэлектроны, тогда как антивуалирующие вещества, «блокируя», помимо этого, серебряные центры, «перехватывают» также электроны, отдаваемые восстановителями.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кинофотонститут

Поступило  
25 XI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, ЖФХ, 23, 1387 (1949), Тр. НИКФИ, в. 8 (1948). <sup>2</sup> К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, Тр. НИКФИ, в. 8, 105 (1948); Усп. научн. фотографии, 1, 181 (1951). <sup>3</sup> И. М. Ратнер, ДАН, 84, 753 (1952). <sup>4</sup> А. И. Киприанов, И. И. Левкоев, С. В. Натансон, Сборн. работ по физ. хим., изд. АН СССР, 110 (1947). <sup>5</sup> W. West, Photogr. Sensitivity, London, 1951, p. 99. <sup>6</sup> Е. А. Нестеровская, Разрушение центров фотохимической окраски в галонидном серебре действием света, Диссерт. Одесск. гос. ун-т, 1952. <sup>7</sup> Е. А. Кириллов с сотр., Тр. Одесск. гос. ун-та, 13, (69), 7 (1951).