

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ и И. М. РАТНЕР

**ОБРАЗОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ ЦЕНТРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ
ХИМИЧЕСКОГО СОЗРЕВАНИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ**

В работе И. М. Ратнер и А. А. Титова (1) было подтверждено (2) существенное влияние внутренних центров на результирующую светочувствительность эмульсии и вместе с тем показана сложная картина роли их топографии, а также свойств самих серебряных центров. При образовании последних путем фотолиза во время рекристаллизации эмульсионных микрокристаллов наблюдалось с увеличением интенсивности засветки вначале медленное, а затем резкое падение максимальной светочувствительности $S_{d \text{ макс}}$, достигаемой во втором созревании. Однако, исходя из представлений о связи светочувствительности эмульсии со структурно-чувствительными свойствами эмульсионных микрокристаллов, следовало ожидать в начальной стадии образования внутренних центров в чистых кристаллах повышения светочувствительности.

В связи с этим было предпринято исследование образования внутренних центров в результате химического созревания в стадии рекристаллизационного процесса, причем для усиления центрообразования использовалось введение в реакционную смесь с начала первого созревания, во-первых, восстановителя — гидразина и, во-вторых, ускорителя химического созревания — гипосульфита. Действие последнего сравнивалось с влиянием на процесс первого созревания сульфида натрия (3).

Для исследования готовились бромосеребряные эмульсии с применением аммиаката серебра и быстрой эмульсификации; концентрация желатинаты в первом созревании была 2% и в некоторых опытах 0,4%; температура 45°, время первого созревания 30 мин. В раствор желатинаты и бромистого калия вводились перед эмульсификацией различные количества гидразинсульфата или тиосульфата натрия. После окончания первого созревания твердая фаза отделялась центрифугированием, снова диспергировалась в 7,5% растворе желатинаты, и второе созревание проводилось при 50° до достижения максимальной светочувствительности, которая определялась обычным сенситометрическим методом по точке характеристической кривой, превышающей плотность вуали на 0,85. В первом созревании применялись различные образцы желатинаты, во втором созревании применялась одна желатина.

Полученные экспериментальные результаты изображены на рис. 1 и 2, показывающих зависимость максимальной светочувствительности и соответствующей вуали от концентрации в стадии первого созревания гидразина и гипосульфита. Из этих данных видно, что гидразин вызывает, начиная от минимальной концентрации, сразу падение $S_{d \text{ макс}}$, тогда как в присутствии гипосульфита вначале наблюдается вполне ясно выраженный рост этой величины и последующая сложная, «волнообразная» картина ее изменения. Что касается вуали (D_0), то она, оставаясь

вначале постоянной, начинает затем увеличиваться — быстро в присутствии гидразина и при сравнительно больших концентрациях в случае гипосульфита.

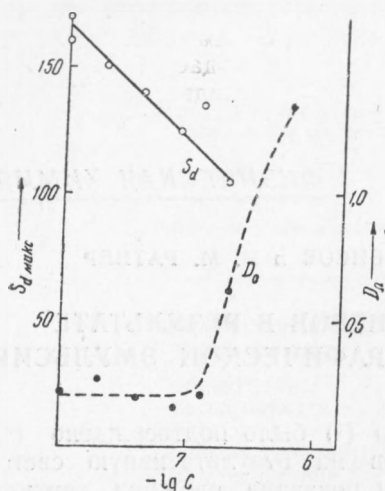


Рис. 1. Зависимость величины максимальной светочувствительности и соответствующей ей плотности вуали от количества введенного в первом созревании гидразина

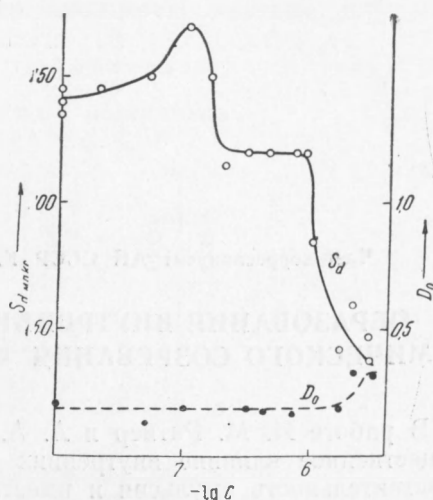


Рис. 2. Зависимость величины максимальной светочувствительности и соответствующей ей плотности вуали от количества введенного в первом созревании тиосульфата натрия

На рис. 3 для сравнения показано влияние сульфида натрия⁽³⁾, который также вызывает рост и затем падение максимальной светочув-

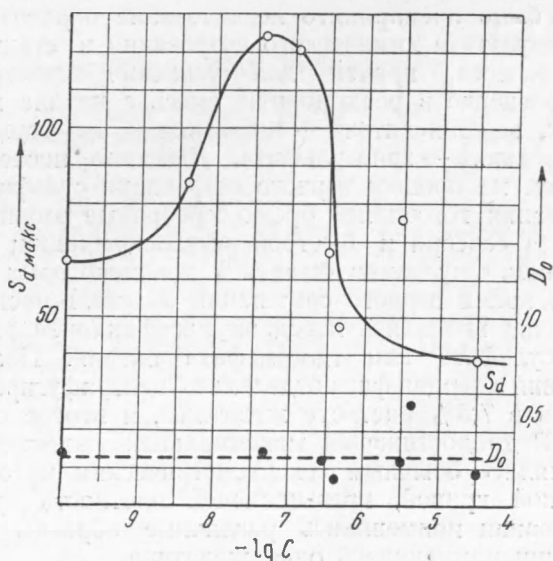


Рис. 3. Зависимость величины максимальной светочувствительности и соответствующей ей плотности вуали от количества введенного в первом созревании сернистого натрия

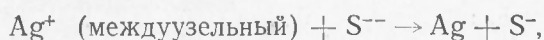
ствительности. Необходимо, кроме того, отметить на кривых, показывающих действие гипосульфита на $S_{d \text{ макс}}$ ясно обнаруживаемую в некоторых опытах «площадку».

Если сравнить между собой влияние на $S_{d \text{ макс}}$ различных способов воздействия на процесс центрообразования в стадии первого созревания, то легко видеть следующее различие: введение гидразина вызывает сразу падение $S_{d \text{ макс}}$; при фотолизе, как было показано ранее (4), вначале наблюдается весьма медленное понижение $S_{d \text{ макс}}$; при введении же сульфида или тиосульфата натрия сначала наблюдается рост $S_{d \text{ макс}}$, которому предшествует в некоторых опытах (при малых концентрациях желатины) индукционный период. Такое различие, надо полагать, находится в связи со скоростью образования центров в процессе рекристаллизации и вызывается, с одной стороны, топографией внутренних центров, а с другой, — их размерами, т. е. донорно-акцепторной способностью.

В отношении влияния топографии внутренних центров на $S_{d \text{ макс}}$ полученные результаты в связи с опытами применения фотолиза в стадии первого созревания заставляют разделить эмульсионный микрокристалл на три зоны: на внутреннюю — неэффективную, среднюю — эффективную в смысле влияния на светочувствительность, и наружную — эффективную в смысле влияния на вуалеобразование. Так, действие гидразина связано, повидимому, с быстрым накоплением в средней зоне многоатомных серебряных центров, обладающих электрон-акцепторными свойствами и конкурирующих поэтому с поверхностными центрами светочувствительности. При увеличении концентрации гидразина ускоряется рост центров в наружной зоне, что быстро приводит к образованию центров вуали.

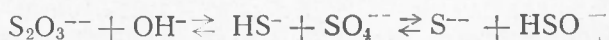
Путем фотолиза также не удастся создать в средней эффективной зоне эмульсионных микрокристаллов достаточную для повышения светочувствительности концентрацию наиболее полезных первичных серебряных центров, которые явились бы «неглубокими ловушками» фотоэлектронов и предохраняли бы последние до выхода на поверхность от рекомбинации с атомами брома.

Образование первичных серебряных центров с выгодной топографией достигается путем воздействия при некоторой оптимальной концентрации сульфидом или тиосульфатом натрия. В случае сульфида переход в решетку эмульсионных микрокристаллов (в результате обменной топохимической реакции) иона S^{--} аналогичен введению сернистого серебра в расплав $AgBr$ (4). Поэтому в данном случае должен, повидимому, протекать следующий процесс:



т. е. образование первичных центров, состоящих из отдельных атомов серебра или небольших агрегатов, что согласуется с выводами Е. А. Кириллова (5) (по П. В. Мейкляру, это F -центры). Кроме того, сульфидные ионы в момент адсорбции должны вызывать ускорение восстановительного процесса, протекающего под действием микрокомпонентов желатины, как это было показано для второго созревания (6).

При введении в реакционную смесь первого созревания тиосульфата натрия следует ожидать его двоякую функцию: во-первых, ускорение центрообразования под действием адсорбционных комплексов с ионами $S_2O_3^{--}$ и, во-вторых, влияние, аналогичное сульфиду, как следствие реакции



Рост $S_{d \text{ макс}}$ до наибольшего значения и затем падение можно объяснить влиянием обоих процессов, причем второй, повидимому, особенно благоприятен для образования мелких, т. е. наиболее полезных первичных центров.

Что касается «площадки», то можно думать, что последняя представляет собой очень размытый максимум, появление которого связано

с образованием оптимальной концентрации центров в наружной зоне. Вместе с тем «волнообразный» характер действия гипосульфита может являться следствием образования различного состава поверхностных серебряно-тиосульфатных комплексов, оказывающих неодинаковое ускоряющее действие на восстановительный процесс.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинофотоинститут

Поступило
9 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. М. Ратнер, А. А. Титов, ДАН, 80, № 2, 217 (1951). ² К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, Тр. НИКФИ, в. 8, 105 (1948).
³ И. М. Ратнер, Исследование роли внутренних центров в фотографической эмульсии, Диссерт., НИКФИ, 1951, стр. 71. ⁴ П. В. Мейкляр, Е. Н. Пуцейко, ДАН, 73, № 1, 63 (1950); J. W. Mitchell, Phil. Mag., 40, 249 (1949).
⁵ Е. А. Кириллов с сотр., Тр. Одесск. гос. ун-та, 13 (69), Сборн. физ.-мат. фак-и НИИ физики, 3, 7—41 (1951). ⁶ К. В. Чибисов, Рефераты докладов на совещ-по основным проблемам научн. фотографии, изд. АН СССР, 1951, стр. 14.