

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Л. РОЙХ и Д. М. РАФАЛОВИЧ

**О ФОТОГРАФИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦАХ, ВЫДЕЛЯЕМЫХ
МЕТАЛЛАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 31 III 1953)

Известно, что ряд металлов обладает способностью создавать скрытое фотографическое изображение. О природе этого явления приводились различные предположения (1, 5). Давно уже были указания (2) о том, что этими частицами могут быть молекулы перекиси водорода, однако доказательств этого заключения не было.

Почти во всех работах по фотографической активности металлов исследования проводились в отрыве от явлений коррозии, в исследованиях же по коррозии и электрохимии не обращалось внимания на фотографическое действие металлов (за исключением работ (3-5)). Между тем, фотографическое действие металлов обусловлено атмосферной коррозией (3, 6) и, как мы показываем в настоящей работе, обязано выделению молекул перекиси водорода.

Мы воспользовались специфической особенностью перекиси водорода — окислительно-восстановительным свойством ее, которое в отношении фотослоя выражается в том, что при обработке фотопластины парами перекиси водорода происходит, как это было нами ранее установлено, либо усиление либо ослабление скрытого изображения, в зависимости от определенных условий.

Надлежало проверить, обладает ли аналогичной особенностью металл при воздействии его на фотопластинку. Положительный результат свидетельствовал бы в пользу того, что фотографическая активность металлов обязана выделению перекиси водорода.

Опыты осуществлялись следующим образом. Отдельные полосы фотопластины засвечивались с различным временем экспозиции, затем эти места обрабатывались парами перекиси водорода. Техника обработки заключается в том, что соответствующее место фотопластины помещается над раствором перекиси водорода определенной концентрации. В подобных же условиях на другую часть фотопластины действуют металлом. Обработка металлом состоит в том, что фотографическая пластинка помещается над свежезачищенной поверхностью металла. Результаты, полученные при обработке перекисью водорода и металлом, сравнивают. Кроме того, проводят опыты в обратном порядке — фотопластинки сначала обрабатывают парами перекиси водорода и параллельно металлом, а затем засвечивают отдельные полосы фотопластины с различным временем экспозиции, аналогично предыдущему. Полосы фотопластины, облученные светом, служили для получения характеристических кривых. Мы прибегли к характеристическим кривым по той причине, что результат действия паров перекиси водорода на экспонированный фотослой существенно зависит от величины оптической плотности,

иными словами, от уже имеющихя центров скрытого изображения. Характеристические кривые фотослоя получались нами следующим способом: сохраняя неизменной интенсивность света, попадающего в фотослой, перемещали фотопластинку и освещали отдельные полосы ее, отвечающие различным временам экспозиции. Часть всех полученных полос подвергалась (до проявления) воздействию паров перекиси водорода; в других опытах, наоборот, фотопластинка сначала обрабатывалась парами перекиси водорода, а затем засвечивалась указанным выше способом. Аналогичные опыты были проведены с металлами.

Фотопластинки обрабатывались далее общепринятым способом и фотометрировались при помощи вентильного фотоэлемента, присоединенного к гальванометру.

При определении оптической плотности для нахождения вуали измерялась интенсивность света, прошедшего через незасвеченное и необработанное перекисью водорода или металлом место фотопластинки.

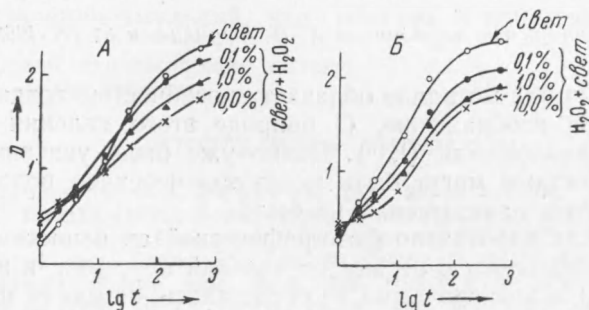


Рис. 1

Рассмотрим, в чем заключаются окислительно-восстановительные свойства перекиси водорода применительно к фотослою. На рис. 1 А представлены результаты, полученные при действии паров перекиси водорода на экспонированный фотослой. Время экспозиции 40 мин.; расстояние между раствором перекиси водорода и фотопластинкой 2,5 мм; концентрации указаны на графиках; время между экспозицией и проявлением — сутки; температура, при которой производился опыт, 20°; фотопластинки изоорто, 500 по X. и Д. Из графиков следует, что в области слабых почернений наблюдается усиление в случае всех трех применявшихся в опытах концентраций; наоборот, в области сравнительно больших почернений наблюдается ослабление; чем выше концентрация, тем сильнее выражено как усиливающее, так и ослабляющее действие перекиси водорода в соответствующих местах характеристической кривой.

Опыты, результаты которых представлены на рис. 1 Б, проводились иначе. Фотопластинка сначала обрабатывалась парами перекиси водорода, а затем засвечивалась для получения характеристической кривой. И здесь в области слабых почернений имеет место небольшое усиление, однако заметно меньшее, нежели в случае последующей обработки парами перекиси водорода. В области сравнительно больших почернений имеет место значительно большее ослабление на всем протяжении характеристической кривой. В последнем опыте перекись водорода действовала на центры чувствительности, которые по своей природе, согласно работам К. В. Чибисова и сотр., обладают такой же серебряной природой, как и центры скрытого изображения (7). И в этом случае мы наблюдаем двойное действие перекиси водорода на фотослой.

Цель настоящего исследования заключается в том, чтобы установить, обладает ли металл по отношению к фотослою таким же двойным действием, как перекись водорода. Однако, прежде чем перейти к опытам с металлами, желательно было проверить, каково действие паров воды на

фотослой, поскольку мы пользовались водными растворами перекиси водорода. Опыты показали, что действие паров воды не совпадает с действием паров перекиси водорода в области слабых почернений: пары воды дают ослабление, в то время как перекись водорода давала усиление.

Перейдем к рассмотрению действия металлов. Засвеченная указанным выше способом фотопластинка помещалась над свежезачищенной поверхностью цинкового бруска. Время экспозиции 16 суток. Столь длительное время экспозиции вызвано тем, что применявшиеся нами фотопластинки оказались весьма мало чувствительными к действию металлов, как, собственно, почти все современные покупные фотопластинки. Только в самое последнее время в нашей лаборатории разработан прием очувствления фотослоя к действию металлов. Температура значительно повышает фотографический эффект металлов (6), однако для сохранения условий, аналогичных тем, при которых проводились опыты с перекисью

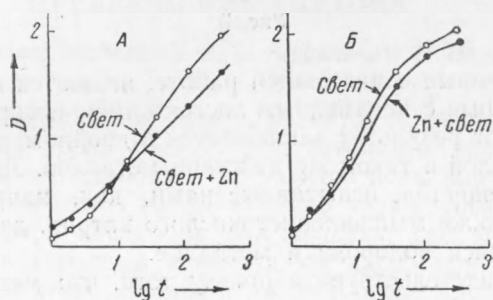


Рис. 2

водорода, мы выполняли исследования с металлами при комнатной температуре на обычных фотопластинках. Разница в условиях опыта с перекисью водорода и металлом заключается лишь в разном времени экспозиции, что для наших опытов отрицательного значения не имеет.

На рис. 2 А виден результат действия фотографически активных частиц, выделяющихся на поверхности цинка и попадающих на экспонированный фотослой. В области слабых почернений имеет место вполне отчетливое усиление, в области сравнительно больших почернений — ослабляющее действие, т. е. мы наблюдаем двойное действие на фотослой, вполне тождественное тому, которое оказывают пары раствора перекиси водорода.

На рис. 2 Б показан результат действия света на фотопластинку, предварительно обработанную металлом путем помещения фотопластинки над его поверхностью. Время экспозиции здесь также достигало 16 суток. В этом случае имеется заметное усиление в области слабых почернений и десенсибилизирующее действие почти на всем протяжении характеристической кривой. И этот результат вполне тождественен с действием паров перекиси водорода. Подобные же опыты были проведены с магнием и получены такие же результаты.

Число активных частиц, выделяемых металлами в процессе атмосферной коррозии, крайне незначительно.

Для того чтобы сравнение было более убедительным, мы прибегли к растворам малых концентраций с целью приблизить количество выделяющихся из раствора молекул перекиси водорода к тому количеству, которое выделяется из металла.

На рис. 3 А представлен результат действия паров перекиси водорода на экспонированный фотослой. Концентрация раствора 0,05%. Время экспозиции 3 часа. Результат и в количественном и в качественном отношении очень близок к тому, который мы получали для металлов.

Рис. 3 Б представляет результат предварительной обработки фотослоя парами перекиси водорода с той же концентрацией 0,05%. Можно подобрать такую концентрацию раствора, которая даст кривые, полностью совпадающие с «металлическими». Однако нам представляется, что и полученный результат вряд ли оставляет какие-либо сомнения на этот счет.

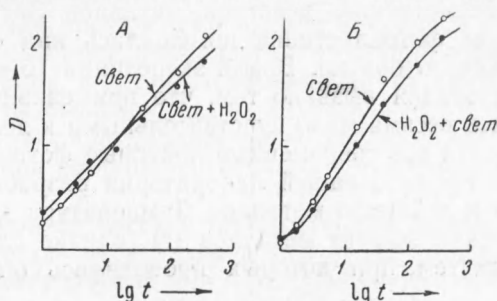


Рис. 3

Данные, полученные в настоящей работе, являются итогом более сотни графиков, которые с неизменным постоянством воспроизводили основной результат. Этот результат заключается в двойном действии перекиси водорода на фотослой и таком же действии металлов. Другие фотографически активные вещества, испытанные нами, как, например, пары раствора сулемы, а также мышьяковистокислого натрия, давали результаты, отличные от перекиси водорода и металлов.

Изложенное свидетельствует в пользу того, что металлы в процессе атмосферной коррозии выделяют молекулы перекиси водорода.

Поступило
7 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. R. Bullock, *Chemical Reactions of the Photographic Latent Image*, N. Y., 1927. ² W. J. Russell, *Proc. Roy. Soc.*, **64**, 409 (1899). ³ А. А. Ульянов, *ДАН*, **16**, № 4, 213 (1937); *Тр. совещ. По вопросам коррозии*, изд. АН СССР, 1940. ⁴ А. Н. Фрумкин, *Усп. хим.*, **18**, 9 (1949). ⁵ J. R. Churchill, *Trans. Electrochem. Soc.*, **76**, 341 (1939). ⁶ И. Л. Ройх, *ДАН*, **63**, 119 (1948); **70**, 253 (1950); **72**, 335 (1950); *Тр. Одесск. мукомольн. ин-та им. И. В. Сталина*, **4**, 35 (1952). ⁷ К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, *ДАН*, **51**, 713 (1946).