

И. Л. РОИХ

**О СОСТАВЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ,
ВЫДЕЛЯЕМЫХ МЕТАЛЛАМИ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 XII 1953)

1. Введение. Фотографическая активность металлов известна с 1896 г. и заключается в том, что свежезачищенная поверхность магния, алюминия, цинка и других металлов при непосредственном контакте с фотографической эмульсией либо на расстоянии порядка миллиметров (и даже 25 мм) производит действие, подобное свету крайне малой интенсивности.

Вопрос о природе этого явления служил предметом ряда исследований, авторы которых высказывали самые различные гипотезы: 1) пары металлов (¹); 2) фиолетовые либо ультрафиолетовые лучи (²); 3) молекулярный водород; 4) перекись водорода; 5) молекулярный кислород; 6) ионизирующее излучение; 7) металлическое (?) излучение; 8) ионизированный водород (³); 9) ионизирующее излучение как первичный акт, перекись водорода как вторичный акт (⁴). Гипотезы здесь перечислены в хронологическом порядке их опубликования. Такое разнообразие предположений иллюстрирует тот факт, что ни одно из них не получило достоверного экспериментального подтверждения.

Рассматриваемый фотографический эффект связан с окислением металлов на воздухе, в результате которого выделяются частицы, обладающие способностью создавать скрытое изображение. В настоящей работе мы приходим к выводу, что этими частицами являются молекулы перекиси водорода.

2. Методика проведения опытов. Непосредственное определение состава фотографически активных частиц, выделяемых металлами при атмосферной коррозии, встречает затруднения вследствие того, что количество их крайне мало. К этому следует добавить, что желательно воспользоваться такой методикой, которая исключала бы возможность внесения на поверхность металла каких-либо посторонних веществ, т. е. обеспечила бы естественное протекание атмосферной коррозии без вмешательства дополнительных агентов. Фотографическая пластинка отвечает указанным требованиям, так как является наиболее чувствительным индикатором рассматриваемого эффекта и не влияет на протекание атмосферной коррозии.

Содержание опытов заключалось в действии паров перекиси водорода и параллельно, металла на фотослой в том случае, когда последний был предварительно или впоследствии освещен спектрально разложенным светом. Выбор спектрально разложенного света вызван тем, что мы искали какой-либо специфический фактор, который дал бы возможность сравнить действие паров перекиси водорода и металла. Если их действие, в отличие от других веществ, тождественно, то это свидетельствовало бы в пользу того, что из металлов в процессе атмосферной коррозии выделяются моле-

кулы перекиси водорода. Ранее нами было установлено, что обработка фотослоя парами перекиси водорода имеет избирательный характер в смысле воздействия на участки, экспонированные спектрально разложенным светом.

Опыт осуществлялся следующим образом. Фотографическую пластинку размером 6×9 см помещали над водным раствором перекиси водорода определенной концентрации на расстоянии 2 мм от поверхности жидкости. Раствор перекиси водорода наливался в сосуд прямоугольной формы, выполненный из плексигласа. Затем это же место фотопластинки до проявления подвергалось действию спектрально разложенного света. На другое место той же фотопластинки действовали в обратном порядке — сначала

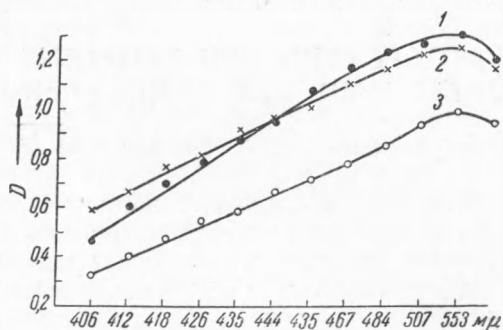


Рис. 1. 1 — свет; 2 — свет + H_2O_2 ; 3 — H_2O_2 + свет

ла освещали спектрально разложенным светом, а затем обрабатывали парами перекиси водорода. На той же пластинке уже на третьем месте получали изображение спектра. Применялся спектрограф МС-2 Экспериментальных мастерских Ленинградского университета.

Аналогично ставились опыты с металлом. Фотопластинку помещали над свежезачищенной поверхностью прямоугольного металлического бруска, выплавленного из покупного гранулированного цинка. Расстояние между поверхностью металла и фотопластинкой составляло в разных опытах от 0,13 до 0,22 мм и определялось толщиной слюдяной прокладки. Зачистка поверхности производилась при помощи наждачной бумаги. Далее то же место облучали спектрально разложенным светом, помещая фотопластинку в кассету спектрографа. На другое место фотопластинки действовали в обратном порядке — сначала облучали спектрально разложенным светом, а затем обрабатывали металлом, как описывалось выше. Время экспозиции для металла значительно больше, нежели для применявшегося нами раствора перекиси водорода, вследствие меньшей интенсивности частиц, выделяющихся из металла. Определение оптической плотности производилось при помощи фотоэлемента с запирающим слоем, присоединенного к зеркальному гальванометру М-21 с чувствительностью $0,65 \cdot 10^{-9}$ а/мм/м.

3. Результаты проведенных опытов. На рис. 1 приведен результат действия паров раствора перекиси водорода с концентрацией 0,01% на скрытое фотографическое изображение, созданное спектрально разложенным светом. Кривая 1 представляет зависимость оптической плотности фотослоя от длины волны; кривая 2 получилась в результате обработки парами раствора перекиси водорода фотослоя, который предварительно был освещен спектрально разложенным светом; кривая 3 соответствует тому случаю, когда обработка парами перекиси водорода предшествует освещению спектрально разложенным светом. Время экспозиции света 1 мин.; время воздействия парами перекиси водорода 2 часа; применялись фотопластинки изоорто с чувствительностью 500 по Х. и Д.; время

проявления 3 мин., проявитель К. В. Чибисова; проявление производилось через сутки после экспозиции парами перекиси водорода.

Аналогичный результат был получен в случае действия металла. Фотопластинка помещалась над цинковым бруском, поверхность которого была освобождена от пленки окисла, на протяжении 10 суток при комнатной температуре. Столь длительное время экспозиции мы вынуждены были

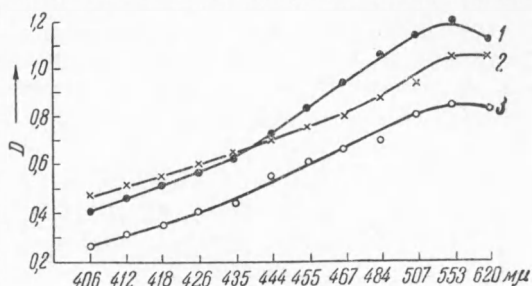


Рис. 2. 1 — свет; 2 — свет + Zn; 3 — Zn + свет

применить вследствие того, что эффект от металла для данных фотопластинок при комнатной температуре весьма мал. Отметим, что фотографический эффект металлов находится в экспоненциальной зависимости от температуры⁽⁵⁾. Кривая 2 на рис. 2 была получена при действии металла на фотослой, экспонированный спектрально разложенным светом; кри-

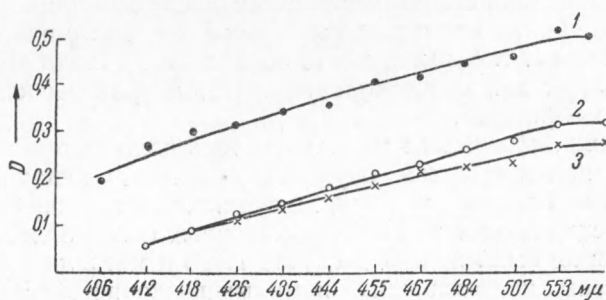


Рис. 3. 1 — свет; 2 — свет + Na_3AsO_3 ; 3 — Na_3AsO_3 + свет

вая 3 соответствует предварительному воздействию частиц, выделяющихся из металла, и последующему освещению спектрально разложенным светом.

Кривые для перекиси водорода и металла весьма схожи. Для $\lambda > \sim 440$ м μ последующее воздействие как перекиси водорода, так и металла производит ослабление, а для $\lambda < 440$ м μ — увеличение оптической плотности. В случае предварительной обработки поведение перекиси водорода и металла также совершенно аналогично: на всем протяжении спектра происходит ослабление. Разумеется, для того чтобы получить близкие друг к другу результаты, пришлось путем многочисленных опытов подобрать такую концентрацию раствора перекиси водорода, которая как можно ближе соответствует интенсивности частиц, выделяемых металлами в условиях проведения опытов; такой концентрацией оказалось 0,01 %.

Могло возникнуть предположение, что упомянутое совпадение свойственно не только перекиси водорода и металлу, но и другим фотографически активным веществам. Ниже описываются опыты, аналогичные предыдущим, но поставленные с другими фотографически активными веще-

ствами. На рис. 3 представлен результат, полученный с мышьяковисто-кислым натрием. Фотографическая пластинка помещалась над раствором мышьяковистокислого натрия с концентрацией 0,1%. Время экспозиции 2 часа, проявление производилось через сутки после экспозиции. Кривая 1 относится к спектрально разложенному свету; кривая 2 представляет результат в случае предварительного действия спектрально разложенного света и последующей обработки парами раствора мышьяковистокислого натрия; кривая 3 относится к случаю предварительной обработки фотопластинки парами указанной соли. Как видим, поведение паров раствора мышьяковистокислого натрия отличается от H_2O_2 и металла.

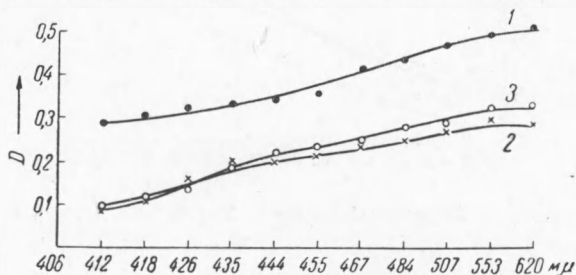


Рис. 4. 1 — свет; 2 — свет + сулема; 3 — сулема + свет

Результаты исследования воздействия паров раствора сулемы (6) представлены на рис. 4. Условия опытов те же. Концентрация раствора 0,1%; экспозиция 2 часа; проявление через сутки после действия сулемы. Кривые 2 и 3 здесь так же как и для мышьяковистокислого натрия, расположены ниже кривой 1, т. е. имеет место ослабление, однако кривая 2 находится над кривой 3; для мышьяковистокислого натрия расположение кривых 2 и 3 было обратным.

Фотопластинки, которыми мы пользовались для опытов с мышьяковистокислым натрием и сулемой, очувствлялись путем купания в 0,002 N растворе NaOH на протяжении 6 мин. и сушились в течение 3 час. при 60°. Такое очувствление делает эффект от указанных солей более резко выраженным. В этом не было нужды в случае H_2O_2 и металла.

Таким образом, исследования нами мышьяковистокислый натрий и сулема дают результаты, отличные от H_2O_2 и металла, в то время как два последних агента действуют одинаково.

Изложенное свидетельствует в пользу того, что металлы в процессе атмосферной коррозии выделяют молекулы перекиси водорода. К такому же выводу мы пришли и в работе (7).

Поступило
20 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Colson, C. R., 123, 49 (1896). ² G. Melander, Ann. d. Phys., 17, 705 (1905); А. А. Ульянов, ДАН, 16, № 4, 213 (1937). ³ E. R. Bullock, Chemical Reactions of the Photographic Latent Image, N. Y., 1927. ⁴ J. Reboul, J. de Phys. et le Rad., No. 2, 56 (1940). ⁵ И. Л. Ройх, Ф. Е. Мазаев, ДАН, 72, № 2, 335 (1950). ⁶ И. Л. Ройх, ДАН, 70, № 1, 253 (1950). ⁷ И. Л. Ройх, Д. М. Рафалович, ДАН, 90, № 4, 603 (1953).