

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. КИРИЛЛОВ, Ж. Л. БРОУН и член-корреспондент АН СССР К. В. ЧИБИСОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ
ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ. ДЕЙСТВИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ**

Исследованиями природы светочувствительности галоидосеребряных желатиновых эмульсий при помощи химико-фотографических методов, т. е. путем сопоставления данных микроанализов и сенситометрических испытаний, было показано (¹), что в стадии химического (второго) созревания первостепенную, центробразующую роль играет восстановительный процесс. Поскольку, однако, этот вывод был сделан на основании не прямых наблюдений, представлялось чрезвычайно важным проверить его путем постановки соответствующих опытов с применением спектрофотометрического метода Е. А. Кириллова (²), отличающегося большой точностью и позволяющего непосредственно следить за образованием и изменениями серебряных центров.

Для этой цели была собрана спектрофотометрическая установка с фотоэлектрооптическим усилением по схеме Е. А. Кириллова. Установка была тщательно проверена на линейность производимых отсчетов.

Ошибка измерений при включенном фотоэлектрооптическом усилителе не превышала 0,1%. Путем контрольного измерения фотохимически окрашенного слоя липпмановской бромосеребряной эмульсии было показано, что положения максимумов поглощения хорошо совпадают с данными Е. А. Кириллова и Е. А. Нестеровской (³).

Опыты с восстановительной сенсibiliзацией производились путем обработки в растворе гидразина ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) бромосеребряной липпмановской эмульсии в виде слоев, нанесенных на стеклянные пластинки. Половина препарата размером 2×4 см² обрабатывалась путем купания в течение 30 мин. при 20°. После промывки и сушки препарат закреплялся в специальном держателе перед выходной щелью монохроматора спектрофотометрической установки. При помощи соответствующей передачи препарат при измерении перемещался так, что в одном положении свет проходил через необработанную, а в другом — через обработанную часть слоя, и по данным отсчетов выходного гальванометра определялось отношение I_n/I_0 . Легко видеть, что эта величина, принимаемая за

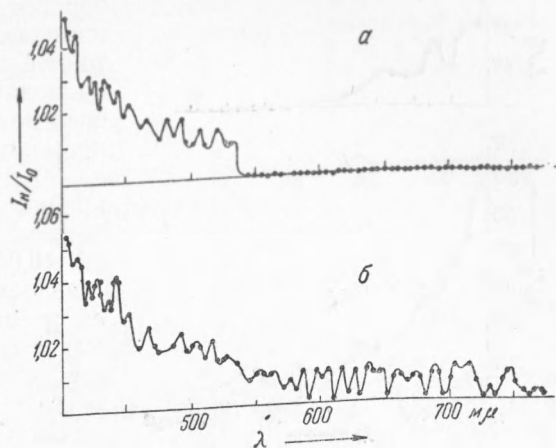


Рис. 1. Тонкая структура спектра поглощения слоя липпмановской эмульсии, обработанного в растворе гидразина ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, 0,00075 моля / л): а — через 2 дня после обработки, б — через 30 дней

меру поглощения, определяется в основном только оптическими свойствами примесных центров, образующихся при действии гидразина, и не зависит от собственного поглощения эмульсионных микрокристаллов. Измерения производились в области длин волн 400—770 мμ с интервалами между точками наблюдения в 2,5—5 мμ.

Измерения спектра поглощения эмульсионного слоя, обработанного в растворе гидразина, показали, что такой спектр характеризуется хорошо выраженной тонкой структурой с рядом максимумов, совпадающих с максимумами фотохимически окрашенных галогенидов серебра и напылений серебра, получаемых в вакууме.

Таким образом, при наличии существенной разницы в механизме образования элементарного серебра путем химического восстановления и путем фотолиза в том и другом случае формируются, однако, одинаковые по своей структуре серебряные центры.

Было замечено, что при хранении обработанного гидразином препарата изменяется протяженность спектра тонкой структуры. В связи с этим была проделана серия опытов с измерениями спектров поглощения через различные промежутки времени хранения — от 2 до 30 дней. На рис. 1 приведены две крайние кривые для препарата, обработанного в 10⁻²% раствора гидразина (0,00075 моля в литре) при собственном значении pH. Наблюдающееся расширение спектра и появление максимумов в длинноволновой области свидетельствуют, повидимому, о росте и образовании со временем хранения более крупных серебряных частиц.

Так как дальнейшая задача заключалась в наблюдении химического образования серебряных центров и выяснении их фотографического значения, то в целях сокращения времени измерения было решено перейти на метод сплошных кривых. Последний заключался в снятии спектральных

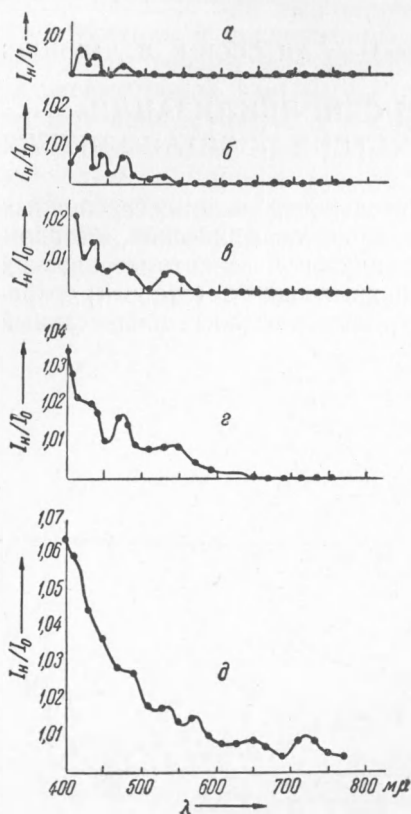


Рис. 2. Спектры поглощения слоев липпмановской эмульсии, обработанных в растворе гидразина разной концентрации ($C = 0,00075$ моля/л) при pH 10,17: а — буферный раствор, б — $C = \frac{1}{32}$; в — $C = \frac{1}{16}$, г — $C = \frac{1}{8}$; д — $C = \frac{1}{4}$.

кривых при более широких щелях (примерно втрое шире обычных) и больших интервалах между точками наблюдения (10—20 мμ). Следует, однако, обратить внимание, что, несмотря на применение этого метода, все же имеются следы тонкой структуры, особенно при малой концентрации центров.

Препараты липпмановской эмульсии обрабатывались в растворах гидразина разной концентрации (от 10⁻²% с понижением концентрации до 32 раз) при pH 10,17 (буферная смесь с содой). Кроме измерения спектров поглощения, проводилось фотографическое испытание на вуалеобразование и светочувствительность. Определение вуали производилось путем проявления препаратов после обработки гидразином в глициновом проявителе; для определения светочувствительности препараты экспонировались в стандартных условиях и после проявления измеря-

лись полученные почернения. Светочувствительность выражалась отношением оптических плотностей обработанной и необработанной части слоя, которое, очевидно, показывало, во сколько раз увеличивалось количество проявления серебра как следствие восстановительной сенсibilизации.

На рис. 2 приведены кривые спектров поглощения слоев липпмановской эмульсии в результате действия гидразина; из них видно, что по мере увеличения концентрации раствора гидразина наблюдается не только усиление интенсивности светопоглощения, но и расширение спектра в длинноволновой области. Фотографическое испытание показало, что обработанные раствором гидразина эмульсионные слои при проявлении не обнаруживают даже следов вуали, однако после экспонирования выявляется увеличение их светочувствительности, как это видно из табл. 1.

Таблица 1

Концентрация гидразина $C \cdot 10^2 \%$	0	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	1
Оптич. плотн. D	0,1	0,39	1,15	1,36	1,36
Светочувств. S	1	4	12	14	14

Спектрофотометрическое измерение показало, что физическая сущность сенсibilизации гидразином заключается в образовании серебряных центров, причем с увеличением концентрации раствора наблюдается увеличение их числа и размеров. Таким образом, влияние гидразина в щелочной среде действительно сводится к восстановительной сенсibilизации. В условиях поставленных опытов серебряные центры не достигали, однако, размеров или свойств центров вуали, поэтому они и не могли быть обнаружены непосредственно проявлением. Вместе с тем, примененный в данном исследовании спектрофотометрический метод позволил обнаружить повышающее светочувствительность изменение в слое, тогда как считавшийся наиболее чувствительным фотографический метод (процесс проявления) этого сделать не мог.

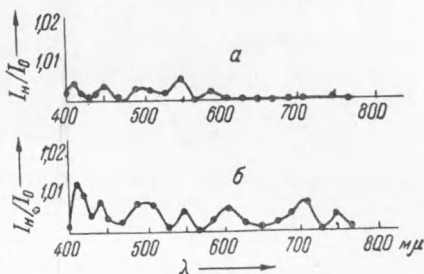


Рис. 3. Спектры поглощения слоя липпмановской эмульсии, подвергнутого нагреванию в термостате при 52° : а — 5 час. нагревания, б — 25 час.

Параллельно с опытами восстановительной сенсibilизации гидразином было проведено для сравнения ускоренное старение слоев липпмановской эмульсии. Для этого препараты необработанной липпмановской эмульсии нагревались в термостате при 52° в течение 5 и 25 час. Непосредственно после окончания нагревания измерялись спектры поглощения, кривые которых приведены на рис. 3, и производилось фотографическое испытание. Последнее показало полное отсутствие вуали и повышение светочувствительности после 5 час. нагревания в 2 раза и после 25 час. — в 3 раза. Спектры поглощения показывают картину, подобную той, которая наблюдалась при действии гидразина, но в более слабо выраженном виде, что подтверждает также фотографическое испытание. Поскольку термостатное старение представляет собой модель химического (второго) созревания, описанные опыты можно считать прямым доказательством восстановительного механизма химической сенсibilизации, имеющей место в стадии второго созревания.

В заключение следует отметить, что проведенное исследование обнаруживает некоторое типичное отличие между восстановительным процессом, происходящим под действием адсорбированного гидразина при

ускоренном старении воздушно-сухих слоев, и тем же процессом при погружении эмульсионных слоев в растворы гидразина. При хранении слоев, содержащих гидразин, или ускоренном старении без гидразина происходит, надо полагать, главным образом рост серебряных центров, тогда как увеличение концентрации раствора гидразина вызывает также интенсивное образование новых частиц. Это отличие, в сравнении с результатами фотографического испытания, позволяет высказать предположение, что сенсibiliзирующий эффект связан с ростом и накоплением частиц таких размеров, которые характеризуются спектром поглощения в коротковолновой сине-зеленой-фиолетовой области видимого спектра.

Физический институт
Одесского государственного университета
им. И. И. Мечникова

Поступило
6 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. В. Чибисов с сотр., Тр. НИКФИ, в. 8 (1949); ДАН, 84, 547 (1952); Усп. хим., 22, 1226 (1953). ² Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 532 (1948); 14, 525 (1950); Усп. научн. фотогр., Изд. АН СССР, I, 1951, стр. 183. ³ Е. А. Кириллов, Е. А. Нестеровская, ДАН, 88, 495 (1953).