Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ

ДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ С ЛАБИЛЬНОЙ СЕРОЙ

В теории фотографической чувствительности, наряду с восстановительной сенсибилизацией, значительное внимание уделяется сернистой сенсибилизации. Поскольку химико-фотографическими исследованиями ([1]) роль соединений с лабильной серой при химической сенсибилизации нельзя считать полностью выясненной, то представляло большой интерес применить в изучении данного вопроса спектрофотометрический метод Е. А. Кириллова ([2]), как это было сделано при исследовании восстановительной сенсибилизации ([3]). Выгодная сторона этого метода состоит в том, что, будучи дифференциальным, он позволяет непосредственно судить об изменениях в эмульсионном слое, которые происходят именно под действием изучаемого физического или химического агента.

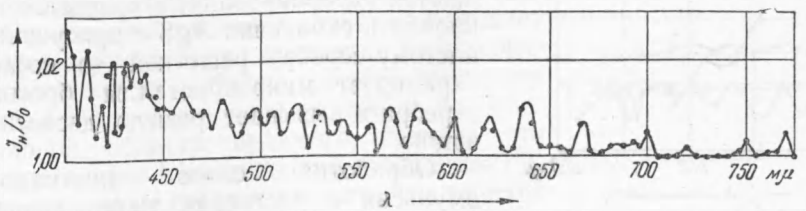


Рис. 1. Тонкая структура спектра поглощения слоя липпмановской эмульсии, обработанного в растворе тиомочевины (pH 10,17; $C=0{,}3\cdot10^{-5}$ мол/л)

Исследование сернистой сенсибилизации производилось тем же методом, какой применялся при восстановительной сенсибилизации: тонкие слои липпмановской бромосеребряной эмульсии обрабатывались в растворах тиомочевины и подвергались спектрофотометрированию и сенситометрическому испытанию. Концентрация растворов менялась в пределах $0{,}3\cdot10^{-7}$ — $0{,}3\cdot10^{-2}$ мол/л; пластинки обрабатывались 1 мин. при 20°, промывались и сушились. Фотографическое испытание производилось путем освещения пластинки под сенситометрическим клином от ртутной лампы и проявления в течение 10 мин. в глициновом проявителе, специально подобранном для липпмановских слоев.

При действии тиомочевины в щелочном растворе (pH 10,17) при малых концентрациях ($0{,}3\cdot10^{-7}$ — $0{,}3\cdot10^{-5}$ мол/л) наблюдается (см. рис. 1) появление спектра поглощения с тонкой структурой и положениями максимумов (см. табл. 1), отмечавшимися ранее при обработке гидразином (а также в случае фотохимической окраски и напыления сереб-

ра в вакууме ([2])). С повышением концентрации ($0{,}3 \cdot 10^{-4}$ — $0{,}3 \cdot 10^{-2}$ мол/л) появляется непосредственно видимое потемнение слоя, а спектральная картина (см. рис. 2) характеризуется резким возрастанием светопоглощения в сторону коротких длин волн.

Параллельные измерения фотографических свойств (см. табл. 2) показывают неоднозначное изменение светочувствительности: с момента появления видимого потемнения светочувствительность резко паадет (практически до нуля).

Описанная картина показывает, что при действии малых концентраций тиомочевины в щелочном растворе происходит образование новых центров, одинаковых по своей природе с первичными центрами эмульсии и с центрами, образующимися под действием гидразина.

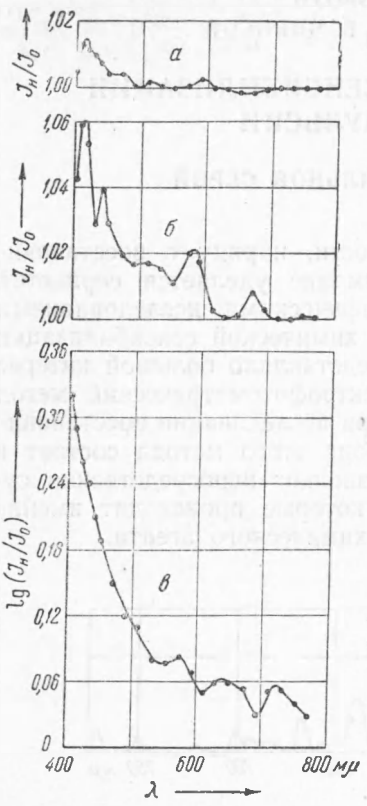


Рис. 2. Спектры поглощения слоев липпмановской эмульсии, обработанных в растворе тиомочевины при pH 10,17 (кривые получены по упрощенному методу): *а* — $C = 0{,}3 \cdot 10^{-7}$ мол/л; *б* — $C = 0{,}3 \cdot 10^{-5}$ мол/л; *в* — $C = 0{,}3 \cdot 10^{-2}$ мол/л (в этом случае по оси ординат отложены $\lg (I_н / I_0)$)

Если принять во внимание следующие экспериментальные факты: сходство спектров поглощения при малых концентрациях, образование видимого потемнения при больших концентрациях тиомочевины и наблюдавшуюся ранее ([4]) малую зависимость кинетики связывания серы от температуры, то все это вместе указывает на следующий механизм топохимического процесса, вызывающего химическую сенсибилизацию под действием соединений с лабильной серой: адсорбция тиомочевины, образование адсорбированных ионов S^{-2} и внедрение их в решетку микрокристаллов бромистого серебра по схеме: $Ag^{+}_{o} + S^{-2} \rightarrow Ag + S^{-1}$. Но как только, с повышением концентрации тиомочевины, появляются адсорбированные кристаллические пленки и скопления AgS с присущей сернистому серебру решеткой, то последнее экранирует микрокристаллы бромистого серебра и вызывает резкую десенсибилизацию.

Обработка слоев липпмановской эмульсии в растворах тиомочевины при собственном pH вызывает, начиная с некоторой концентрации, образование «обращенного спектра» (см. рис. 3), имеющего также тонкую структуру. Характерно при этом, что «обращение» начинается с длинноволновой области и распространяется с постепенным «углублением» в сторону коротких длин волн. Такая картина при дифференциальном методе спектрофотометрирования указывает на разрушение первичных центров. Это явление находится в согласии с описанной в литературе способностью тиомочевины уничтожать серебряную фихроическую вуаль ([5]) и обесцвечивать красители в присутствии серебра ([6]).

Разрушение первичных центров подтверждается сенситометрическими данными, показавшими, что «обращение» спектра сопровождается десенсибилизацией эмульсионного слоя. Так, при концентрации тиомочевины $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ мол/л, когда еще наблюдался малой интенсивности нормальный спектр, светочувствительность слоя несколько увеличилась, при концентрации же $0{,}3 \cdot 10^{-2}$ мол/л она упала практически до нуля.

Таблица 1

Положение максимумов (в мμ) в спектрах поглощения при фотохимической окраске и действии гидразина и тиомочевины

Фотохим. окраска . . .	402	409	416	422	432	441		450	461	470	480	490	501
Гидразин	403	410	415	420	428	435	443	450	465	470	480	—	503
Тиомочевина	400	408	415	423	430	435	440	450	460	—	480	495	505
Фотохим. окраска . . .	521	541	—	555	571	585	595	617	636	651	670	696	710
Гидразин	518	—	—	550	575	583	595	615	635	645	670	688	710
Тиомочевина	518	530	540	555	565	580	600	618	635	—	665	690	700

Таблица 2

Изменение фотографических свойств липпмановских слоев под действием тиомочевины (pH 10,17)

Фотографическое свойство	Концентрация $CS(NH_2)_2$, мол/л					
	$0{,}3 \cdot 10^{-7}$	$0{,}3 \cdot 10^{-6}$	$0{,}3 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3 \cdot 10^{-4}$	$0{,}3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}3 \cdot 10^{-2}$
Относит. светочувств. $\frac{S_{обраб}}{S_{необраб}}$ . .	7,6	12,2	5,0	2,9	0	0
Оптич. плотность обраб. слоев .	0,05	0,05	0,06	0,07	0,08	0,12

Если сопоставить оптический эффект действия гидразина и тиомочевины с фотографическим, то можно заметить, что увеличение (или уменьшение) концентрации центров, ответственных за поглощение в коротковолновой или длинноволновой областях спектра, оказывает неодинаковую степень изменения фотографических свойств — более резко действуют центры с полосами поглощения в коротковолновой области видимого спектра, что было отмечено в предыдущем сообщении ([3]). В связи с этим следует указать, что имеется ряд фактов, которые позволяют предполагать существование в эмульсионных микрокристаллах двух групп центров с качественно различными свойствами. Такая картина объясняется, повидимому, своеобразной двугорбой кривой распределения примесных центров по величине (числу атомов), которая является следствием специфических условий их образования в стадии первого и второго созревания.

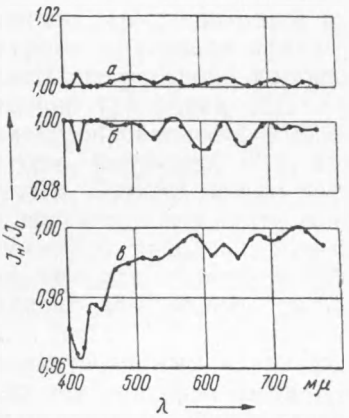


Рис. 3. Спектры поглощения слоев липпмановской эмульсии, обработанных в растворе тиомочевины при собственном pH (кривые получены как на рис. 2): *а*—$C = 0{,}3 \cdot 10^{-6}$ мол/л; *б*—$C = 0{,}3 \cdot 10^{-5}$ мол/л; *в*—$C = 0{,}3 \cdot 10^{-2}$ мол/л

Принимая во внимание концепцию Митчелла ([7]) о значении «положительных дырок» и суммируя все экспериментальные данные, можно внести следующие дополнения к вопросу о механизме светочувствительности: центры первой группы составляют атомные серебряные центры, образующиеся при нормальном синтезе эмульсии в первом созревании, т. е. главным образом внутри кристаллов,— это акцепторы «положительных дырок» и атомов брома; центры второй группы составляют относи-

тельно крупные аморфные серебряные центры, расположенные преимущественно на поверхности (наружной, в микрополостях и трещинах, в дислокациях),— это акцепторы фотоэлектронов или (по Митчеллу) атомов серебра. Обе группы центров фотохимически активны и в отношении влияния на светочувствительность взаимозаменяемы, т. е. повышение светочувствительности достигается увеличением или концентрации центров первой группы или активности второй. Однако эти центры, повидимому, не взаимозаместимы по своим функциям. Отмеченная особенность примесных центров позволяет несколько по-иному толковать роль сернистых соединений (а также гидразина) во втором созревании: они ускоряют химическое созревание за счет увеличения концентрации атомных серебряных центров.

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

Поступило
23 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] К. В. Чибисов, Усп. хим., **22**, 1226 (1953). [2] Е. А. Кириллов, Тонкая структура в спектре поглощения фотохимически окрашенного галоидного серебра, Изд. АН СССР, 1954. [3] Е. А. Кириллов, Ж. Л. Броун, К. В. Чибисов, ДАН, **98**, 427 (1954). [4] К. В. Чибисов, А. А. Титов, А. А. Михайлова, ДАН, **78**, 319 (1951). [5] Е. Ангерер, Научная фотография, 1933, стр. 114. [6] Г. И. Арбузов, Кинофотохим. пром., **6**, № 4, 61 (1940); B. Gaspar, Zs. wiss. Phot., **34**, 119 (1935). [7] J. W. Mitchell, J. Phot. Sci., **1**, 110 (1953); J. M. Hedges, J. W. Mitchell, Phil. Mag., **44**, 357 (1953).